

СТАНОВИЩЕ

от

доц. д-р инж. Валери Маринов Йорданов, катедра „Обща и неорганична химия“ на

ХТМУ-София

по дисертационния труд на инж. Младен Емилов Лилов, на тема: **„Изследване на разлагането и стабилизирането на карбамид във водни разтвори, използвани като течни торове“**, с научен ръководител доц. д-р инж. Пламен Кирилов

Относно: Дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление 5.10. Химични технологии (Технология на неорганичните вещества).

Автор на Дисертационния труд: инж. Младен Емилов Лилов, докторант към катедра „Неорганични и електрохимични производства“ при ХТМУ - София.

Позиция на представящия становището: член на Научно Жури.

Основание за становището: заповед на ректора на ХТМУ за определяне състава на Научно жури № НД-20-131 от 10.12.2018 г. по предложение на катедра „Неорганични и електрохимични производства“ и след утвърждаване на предложението от Факултетния съвет на Факултета по химични технологии, както и решение на Научното жури от Учредителното заседание на 12.12.2018 г.

Изисквания: Становището съответства на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ в частта му, засягаща условията за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ (§ 11 т.1 и т.2).

Биографични данни за дисертанта: инж. Младен Емилов Лилов е роден на 27.07. 1976г. През 1995г. завършва Техникум по Електротехника в гр. Гоце Делчев. Висшето си образование придобива в Химикотехнологичен и Металургичен Университет – София през 2002г., специалност: „Органични химични технологии“, специализация: „Технология на органичния синтез“, образователно-квалификационна степен: Магистър. От 2003г. и понастоящем е химик по НИС при ХТМУ-София.

В периода от 2015 до 2018г. той е редовен докторант по научна специалност 5.10. Химични технологии (Технология на неорганичните вещества).

Инж. Младен Лилов притежава компютърни умения. Владее английски и руски езици на добро ниво.

ПРЕГЛЕД НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД И АНАЛИЗ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

Дисертационният труд е в обем от 137 страници и включва 24 таблици, 71 фигури и списък от 156 литературни източника. Той включва следните раздели: Увод; Литературен обзор с формулирани цели и задачи на дисертацията; Експериментална част; Заключение с основни изводи и приноси на дисертационния труд; Списък с научните публикации и участия в научни конференции; Литература.

Литературният обзор е направен в пет основни направления, тясно свързани с научните проблеми в дисертационния труд. Той обхваща сравнително голям брой литературни източника, значителна част от които са публикувани през последните 10-15 години. Докторантът е успял да систематизира информацията и да я представи в удобен вид. Изводите от литературния обзор са конкретни и ясни. Това е дало възможност за правилно формулиране на основната цел на дисертационния труд и произтичащите от нея задачи за изпълнение.

Експерименталната част започва с разработване на химични и физико-химични методи за анализ. С цел изясняване химизма на процесите на разлагане на карбамид в коцентрирани водни разтвори, първоначално е изследван процеса на разлагане на разтвор на чист карбамид класификация(р.а) в продължение на 150 дни при температура 25°C. През интервал от 5, а впоследствие 10 дни се измервани основните показатели- рН и електричната проводимост на разтворите и са проведени анализи за определяне на концентрациите на амониев цианат, амониев хидрогенкарбонат и амониев карбонат.

Установено е, че рН и електричната проводимост на разтвора нарастват през целия период, което е в резултат на образуване на амониев цианат и частичната му хидролиза до амониев хидрогенкарбонат и амониев карбонат. Степента на разлагане на карбамида до амониев цианат е незначителна($\alpha=0.17\%$).

При изследване процесът на превръщане на амониевия цианат до карбамид е установено, че превръщането е значително($\alpha= 87.6\%$), а заедно с частичната му хидролиза до амониеви карбонати конверсията протича почти напълно($\alpha = 96.3\%$).

При проведен кинетичен анализ на процеса на превръщане на амониевия цианат до карбамид е потвърдено, че реакцията е от втори порядък

Установено е, че концентрацията на амониевия цианат оказва най-голямо влияние върху електричната проводимост на разтвора в сравнение с останалите продукти от разлагането на карбамида(амониев хидрогенкарбонат и амониев карбонат).

Изследването е продължено с коцентрирани разтвори(20% N), приготвени от технически карбамид. Проследено е поведението на разтворите при температури, при които обикновено се съхраняват течните торове. Установено е, че при съхранение на разтвора при температура 5°C, разлагането на карбамида е незначително, а амониев цианат започва да се образува 30 дни след началото на съхранение. Амониев хидрогенкарбонат и амониев карбонат при тези условия не се образуват. При температури 25 и особено 45°C скоростта и степента на разлагане на карбамида нараства значително. Електричната проводимост на разтворите рязко нараства в началото на съхранение, което се дължи на бързото натрупване на амониев цианат в разтвора през този период. Концентрацията на амониевия цианат преминава през максимум, което се дължи на частичната му хидролиза до амониев хидрогенкарбонат и амониев карбонат. Проводимостта на разтвора продължава да расте, но с по-малка скорост. Този факт потвърждава твърдението, че амониевия цианат влияе по-силно върху електричната проводимост на разтвора в сравнение с амониевия хидрогенкарбонат и амониевия карбонат.

Експерименталната част завършва с изследване възможността за стабилизиране на разтворите на технически карбамида чрез използване на добавки. Целта поставена от докторанта е подтискане или забавяне на процесите на разлагане на карбамида.

Изследвано е влиянието на голям брой добавки: основните минерални киселини и техните амониеви соли; лимонена киселина и нейни соли; буферни смеси. Най-добри резултати са получени с добавки от H_3PO_4 , лимонена киселина и лимонена киселина в присъствие на глицин, при които се получават течни торове с ниски стойности на рН и електрична проводимост. При тези условия се избягват нежелани кристализационни процеси и се намалява възможността за образуване на недисоцииран NH_3 , предизвикващ изгаряне на листната маса и плодовете на разстенията.

ХАРАКТЕРИСТИКА И ОЦЕНКА НА ПРИНОСИТЕ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Приносите имат научен и научно-приложен характер. Най-важните от тях са:

1. За първи път е проведено цялостно изследване на поведението на коцентриран разтвор на карбамид при продължително съхранение.
2. Изяснен е химизма и механизма на процеса на разлагане на карбамида във водни разтвори, чрез периодичен анализ на продуктите.

3. Разработена е методика за анализ, състояща се в периодично измерване на двата основни параметри – рН и електрична проводимост на разтворите. Методиката позволява от стойностите на електричната проводимост е да се определи текущата концентрация на амониевия цианат. Това дава възможност за експресна оценка на степента на разлагане на карбамида и възможността за стабилизирането му в концентрирани водни разтвори.

4. Доказана е възможността за стабилизиране на карбамидните разтвори за продължителен период от време, чрез внасяне на подходящи добавки от минерални киселини, лимонена киселина и техните соли. При някои от добавките освен стабилизиране на разтвора на карбамид, може да се получат и течни торове, съдържащи два или три органогенни елемента- съответно NP и NPK торове.

ОЦЕНКА ЗА СЪОТВЕТСТВИЕ МЕЖДУ АВТОРЕФЕРАТА И ДИСЕРТАЦИЯТА

Авторефератът е изготвен на 40 страници. Той правилно и точно отразява съдържанието, основните части и приноси на дисертационния труд. Авторефератът е изготвен съгласно изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ (чл.11 т.5). Съответствието между автореферата и дисертационния труд е много добро.

МНЕНИЕ ЗА ПУБЛИКАЦИИТЕ НА ДИСЕРТАНТА ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

Представени са 3 публикации, едната от които в реферирано списание с висок импакт фактор- Journal of Solution Chemistry(IF 1.4) и две в Journal of Chemical Technology and Metallurgy(втората под печат). Съдържанието на публикациите е пряко свързано с темата на дисертацията. Те пълно отразяват проведените изследвания в дисертационния труд . Дисертантът има и две участия в научни постерни сесии.

КРИТИЧНИ БЕЛЕЖКИ

Към дисертационния труд имам следните забележки:

1. На някои места в дисертацията е констатирано изменението на основните параметри-- рН и електрическа проводимост на разтворите при съхранение на карбамид в продължение на 150 дни, без да е направен опит за тълкуване на кои фактори се дължи това изменение. Примерно:

-от табл.13(стр.85) и фиг.37(стр.87) се вижда, че при съхранение на карбамид при 5°C , амониев цианат започва да се образува след 30 дни. Не е изяснено на какво се дължи повишаване на електричната проводимост на разтвора още от първия ден(стр.86, фиг.36), още повече, че при тези условия амониев хидрогенкарбонат и амониев карбонат не се образуват - не става ясно на какво се дължи рязкото повишаване на стойностите на рН на разтвори на карбамид с добавки от NH_4NO_3 и HNO_3 след съхранение 100 дни (фиг.67,стр.116)

2. Има някои неточности в терминологията и неспазване на изисквания на IUPAC.

Направените бележки не намаляват значимостта на дисертационния труд.

ЛИЧНО ВПЕЧАТЛЕНИЕ ЗА ДИСЕРТАНТА

Нямам лични впечатления от дисертанта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд се отнася до едно сравнително ново и актуално направление на минералното торене – листното подхранване. Докторантът правилно е определил основният проблем при използването на концентрирани разтвори на карбамид-

частичното разлагане на карбамида до амониев цианат и последващата му хидролиза до амониев хидрогенкарбонат и амониев карбонат. Тези процеси водят до повишаване на рН на разтвора и образуване на недосициран амоняк, който е причина за появата на пригори по листата на растенията. Високите стойности на рН на разтворите може да предизвикат нежелани кристализационни процеси и да възпрепятстват използването на някои микроелементи в тях. За решаване на проблема с нестабилността на карбамидните разтвори, докторанта си е поставил за основна цел, изясняване на механизма и химизма на процесите настъпващи в тях и намиране на ефективни методи за подтискане или забавяне протичането им.

Докторантът се е справил много добре с поставените задачи, усвоил е съвременните методи за химично и физикохимично охарактеризиране на листните течни торове и е придобил необходимите умения за самостоятелна научно-изследователска работа.

В заключение смятам, че всеки поставени в дисертацията цели са постигнати успешно.

Представената ми за становище работа е актуална и дисертационна. Публикуваните резултати надхвърлят изискването на чл.11 т.4 от Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ. Приносите са достатъчни по обем и значимост, а самата работа отговаря на изискванията на ЗРАСРБ, Правилника за неговото приложение и препоръките на ХТМУ, за придобиване на образователната и научна степен „доктор“.

Това ми дава основание да дам **положителна оценка** на дисертационния труд и с убеденост ще гласувам за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ на **инж. Младен Емилов Лилев** по научна специалност 5.10 Химични технологии (Технология на неорганичните вещества).

Изготвил становището:.....

/доц. д-р инж. Валери Йорданов/

София, 14.01.2019г.