

# KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 16

IZDAN 15. FEBRUARA 1923.

## PATENTNI SPIS BROJ 2523.

Société d' Etudes Chimiques pour l' Industrie, Genève.

Postupak za proizvodnju djubreta sa raznom sadržinom azota, fosfata i drugih djubrivih supstancija, koje ishode iz cyanamida i gnojivo, koje proizilazi iz ove fabrikacije.

Prijava od 26 marta 1921.

Važi od 1 decembra 1923.

Pravo prvenstva od 26 septembra 1919 (Švajcarska).

Ovaj izum tiče se postupka za proizvodnju mješovitog djubreta, sa različnom sadržinom azota, fosfata i drugih djubrivih supstancija, zulfata, nitrata i t. d. ishodeći od jednog cyanamida i djubreta, koje proizlaze iz ove fabrikacije.

Ovaj način sastoji se u glavnome u tome, što djeluje neka dana količina jedne kiseline najprije na jedan cyanamid, da ga pretvori u karbamid ili u karbamidove derivate, koje biljke mogu da asimiliraju, za tim, u sadržini rastopine karbamida ili karbamidovih soli ili derivata proizvedenoj ovim prvim djelovanjem kiseline, da djeluje na netopiv kalcijumov spoj, tako biran s obzirom na upotrebljeno kiselo sredstvo da se dobije gnojivo, koje sadrži karbamid (ili njegove soli ili derivate, koji se dadu asimilirati) i bar jedan topivi fosfat, eventualno s ostalim gnojivim ili nagrtajućim sastavnima.

Množina kiseline djeluje dakle dva puta, jednom katalitički, da rastvori metalni cyanamid i da pretvori oslobođeni cyanamid u karbamid ili karbamidove soli i drugi put, a da se ne odijeli od karbamidove rastopine ili karbamidove soli, djeluje na kalcijumov spoj. Kiselina je ovako upotrebljena pod uvjetima najvećeg iskorišćavanja.

Kiselo sredstvo, koje se upotrebljuje za izvedbu ovog postupka, može biti ili kiselina, ili mješavina kiseline, djelujućih skupa ili jedna iza druge. Tako se može, jer su kiseline: ugljena, sumporna, fosforna i t. d.

podesne za izvedbu ovog procesa, na primjer pustili, da djeluje najprije ugljena kiselina, da pretvori metalni cyanamid u slobodni cyanamid, zatim da djeluje sumporna ili fosforna kiselina ili mješavina obeju, da pretvore slobodni cyanamid u karbamid ili u asimilirajuće soli ili derivate, pošto preostala djelujuća kiselina u tekućini djeluje u svojoj drugoj fazi da pretvori netopivi kalcijumov spoj u topivi fosfat.

Množina kiseline, koja se upotrebljuje, može biti različita prema produktu koji se hoće, da dobije. Hoće li se da se dobije gnojivo sa što više rastopivih fosfata, mora množina kiseline biti tim veća, da može veliku količinu netopivih kalcijumovih spojeva transformirati. Ako se na protiv ne traži velika množina fosfata, umanjuje se množina kiseline. Ova bi mogla biti šta više snižena toliko, da se karbamid kristalizacionom odijeli pri početku fabrikacije; lužina takva kao što je ili preparirana pomoću sumporne kiseline po potrebi, upotrebljuje se, da se fabrikacija dovrši.

Kiselo sredstvo i netopivi kalcijumov spoj birani su isto kao i proizvod, o kojemu se je gore govorilo, na taj način, da druga faza u fabrikaciji gnojiva omogućuje da se načini jedan rastopivi fosfat.

Prema tome, ako se za dobivanje karbamida ili karbamidove soli upotrebila kao kiselina sumporna kiselina, upotrebiće se kao netopivi kalcijumov spoj jedan netopivi fosfat, da ga djelujuća kiselina, koja se sa-

da nalazi u rastopini karbamida, pretvori u topivi fosfat

Ako se naprotiv upotrebila fosforna kiselina, upotrebiće se kao netopivi kalcijumov spoj ili jedan netopivi kalcijumov fosfat ili ne fosfatiran spoj, na pr. vapno ili kalcijum karbonat

Netopivi fosfati upotrebljeni u jednom ili u drugom slučaju biće prirodni fosfati (na pr. prašak od kosti, trikalcijum fosfat) ili umetni fosfati (troske od defosforizacije).

Druge kalcijumove soli, osim fosfata, mogu se ili staviti u gnojivu ili mogu biti u dobivenom dijelu, sasvim ili djelimično. U glavnome one nisu škodljive pri djelovanju gnojiva i pedesne su u gotovim slučajevima, da pednesu gnojeću pripomoć.

U konačno dobiveni produkt, stvrdnjen ili nestvrdnjen može se metnuti lukšije (eaux-meres) od fabrikacije karbamida ili koje druge tvari sa mnogo dušika, da se poveća sadržina dušika. Lukšija može nastati na pr. transformacijom cyanamida do u karbamid pomoću sumporne kiseline u maloj količini.

Ovo gnojivo čini novi industrijalni produkt, koji sadržaje dušik, fosfornu kiselinu i druge sastavine, koje su upotrebljive u agrikulturi. Ono sačinjava mješovito ili potpuno gnojivo, čija sadržina dušika i drugih gnojivih tvari, može se regulisati po volji, sledeći množini upotrebljenih prvotnih tvari. Ovo gnojivo ne sadržaje neprijatnosti kalcijumovog cyanamida, koje dolaze od njegove velike jetkosti. Ono se sastoji isključivo od ne jetkih tvari, koje biljke lako asimiliraju.

Postupak proizvodnje ovog mješovitog azotno fosfatnog gnojiva, pokazuje napram poznatim načinima za proizvodnju gnojiva na temelju karbamida tu prednost, da je jednostavniji i ekonomičniji, pošto s druge strane kiselina koja služi za transformaciju cyanamida, pošto je izvršila svoju ulogu kao katalizator, služi i za transformaciju netopivih fosfata u topive fosfate. Na drugoj strani dobije se u toku iste operacije mješovito azotno fosfatno gnojivo.

Može se, iza tog procesa, a da se ne troši više ugljena i energije, nego što treba za odjeljenje sastavina u mješavini i bez gubitka prvotnih tvari, dobiti jednu čitavu seriju mješovitih gnojiva, sa različnom sadržinom dušika i fosfata.

Konačno, ostaci fabrikacije i posredujući produkti su svi potrebivi, bilo za ponovnu reakciju, bilo sa novu uperabu ili za druge industrije.

Da se pripravi gnojivo po ovom navedenom načinu, može se na pr. postupati kako slijedi:

15 kg fino tucanog kalcijum cyanamida metne se u posudu, koja sadrži 45 litara vode, u koju se uvodi ugljena kiselina. Nakon stanovitog vremena kalcijum cyanamid je rastvoren u cyanamid i kalcijum karbonat prema jednačini:



Ovo se filtrira i operu se netopive tvari, koje sadrže karbonate kalcijuma i onečistine sirovog kalcijum cyanamida, na pr. ugljen, željezo i t. d. Ova mokra mješavina može korisno služiti bilo za neutralizaciju kiselih rastopina ili u industriji cementa pošto sadržaje kalcijum karbonat i ugljen u razdijeljenom stanju potrebnom za pečenje. Sastavlja dakle industrijalno upotrebiv otpadak.

U filtriranu rastopinu cyanamida metne se nekih 7 kg koncentrirane sumporne kiseline i ugrije se do 70° C za vrijeme od pola sata. Cyanamid je transformiran hidrolizom u dušikova gnojiva kao na pr. karbamid, njegove soli i njegove derivate.

Rastopina, koja je jako kisela usljed upotrebljenog prebitka sumporne kiseline, zasiti se dodatkom netopivog fosfata na pr. praška od kostiju u izračunanoj množini, da će biti sav pretvoren u topivi fosfat i da fiksira slobodnu kiselinu, prema jednačini.

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$$

Tekućina se ispari do suhoga i dobije se kristalizirana mješavina, koja sadrži dušikovo asimilirajuće gnojivo i kalcijumov topivi fosfat. Ova mješavina daje mješovito azotno fosfatno gnojivo lako asimilirano i oslobođeno od jetkih tvari.

Mjesto da se kalcijum cyanamid u dva različita vremena transformira u karbamid djelovanjem ugljene kiseline i za tim sumporne kiseline, sa filtracijom između toga, može se neravski to izvršiti direktno pomoću sumporne kiseline bez umetnutog filtriranja.

Onda se umetne bez prethodne filtracije netopivi fosfat u mješavinu dobivenu iz karbamidovog i kalcijumovog sulfata i dobije se konačno produkt, koji sadrži karbamidov sulfat, kalcijev topivi fosfat i kalcijum sulfat.

Ako, mjesto da se uzme kao kiselo sredstvo ugljena kiselina zatim sumporna kiselina ili samo sumporna kiselina, uzme se fosforna kiselina onda se postupa na pr. na isti način kao u gornjoj varijanti.

Metnuvši u dobivenu rastopinu jedan kalcijumov spoj kao jedan netopivi fosfat, vapno, vapneni karbonat i t. d. dobije se u rastopini topivi fosfat zajedno sa dušikovim gnojivom. Čim je tekućina isparena, ostatak se sastoji od mješavine organskih i mineralnih fosfata, te ta mješavina sadržaje mješovito

azotno fosfatno gnojivo, lahko asimilirano i oslobodjeno od vapnenog sulfata.

#### PATENTNI ZAHTEVI:

1.) Postupak za fabricacije mješovitog gnojiva različite sadržine dušika, fosfata i drugih gnojivih tvari ishodeći iz jednog cyanamida, naznačen time, što se pusti, da djeluje jedna ista množina kiseline najprije na jedan cyanamid da ga pretvori u karbamid (ili u asimilable soli ili derivate karbamida), zatim u sadržini karbamidove rastopine soli ili derivata od karbamida stvorenih prvim djelovanjem kiseline — da djeluje na netopivu sastavinu kalcijumovog spoja tako biranog s obzirom na upotrebljenu kiselinu, da se dobije konačna mješavina koja sadrži karbamid (ili njegove soli ili derivate, koji se lako asimiliraju) i bar jedan topivi fosfat na eventualno ostalim gnojivim ili nagrtajućim sastavinama

2.) Postupak za proizvodnju mješovitog gnojiva sa različitim sadržinom dušika fosfata i drugih gnojivih sastavina ishodeći iz jednog cyanamida, tako kao u zahtjevu 1, naznačen time, što se pridomiješa množina kiseline dosta slabe, da stvoreni karbamid nije transformiran u karbamidove soli i da izluči kristalizacijom jednu stanovitu količinu karbamida, prije nego što djeluje kiselina rastopina ovako oslobodjena od stanovitog djela ovog karbamida — na netopivi kalcijumov spoj.

3.) Postupak za proizvodnju mješovitog gnojiva sa različitim sadržinom dušika, fosfata i drugih gnojivih sastavina ishodeći iz jednog cyanamida, kao u zahtjevu 1) i 2) naznačen time, što se dodaje kiselina prije, nego što se pusti na netopivi kalcijumov spoj djelovati tekućina, oslobodjena jednog dijela svojeg karbamida.

4.) Postupak za proizvodnju mješovitog gnojiva sa različitim sadržinom dušika, fosfata i drugih gnojivih sastavina ishodeći iz jednog cyanamida prema zahtjevima 1), 2) i 3), naznačen time što je cyanamid na koji se pusti, da djeluje kiselo sredstvo, kalcijum cyanamid

5.) Postupak za proizvodnju mješovitog

gnojiva sa različitim sadržinom dušika fosfata i drugih gnojivih sastavina ishodeći iz jednog cyanamida, prema zahtjevu 1), 2) i 3) naznačen time što je kiselina nadomeštena sa nizom različitih kiselina.

6.) Postupak za proizvodnju fabricacije mješovitog gnojiva sa različitim sadržinom dušika, fosfata i drugih gnojivih sastavina, ishodeći iz jednog cyanamida prema zahtjevu 1) 2) i 3), naznačen time, što je kiselina nadomeštena sa mješavinom kiselina.

7.) Postupak fabricacije mješovitog gnojiva sa različitim sadržinom dušika, fosfata i drugih gnojivih sastavina ishodeći iz jednog cyanamida prema zahtjevu 1), 2) i 3) naznačen time, što kiselina nije fosfatirana i da je netopivi kalcijumov spoj fosfatiran.

8.) Postupak fabricacije mješovitog gnojiva sa različitim sadržinom dušika fosfata i drugih gnojivih sastavina ishodeći iz jednog cyanamida prema zahtjevu 1), 2) i 3) naznačen time, što je kiselina fosfatirana i da je kalcijumov spoj fosfatiran.

9.) Postupak fabricacije mješovitog gnojiva sa različitim sadržinom dušika, fosfata i ostalih gnojivih sastavina ishodeći iz jednog cyanamida, prema zahtjevu 1), 2) 3) i 8) naznačen time što je kiselina fosfatirana i što je kalcijumov spoj fosfatiran; fosfatirani kalcijumov spoj je naravni fosfat

10.) Postupak fabricacije mješovitog gnojiva sa različitim sadržinom dušika fosfata i drugih gnojivih sastavina ishodeći iz jednog cyanamida prema zahtjevu 1), 2), 3) i 8), naznačen time što je fosforirani kalcijumov spoj umjetan fosfat

11.) Postupak fabricacije mješovitog gnojiva sa različitim sadržinom dušika, fosfata i drugih gnojivih sastavina ishodeći iz jednog cyanamida prema zahtjevu 1) i 2) naznačen time što se transformacija cyanamida u karbamid izvrši na jedanput

12.) Postupak fabricacije mješovitog gnojiva sa različitim sadržinom dušika fosfata i drugih gnojivih sastavina ishodeći iz jednog cyanamida prema zahtjevu 1) i 2) naznačen time što se transformacija cyanamida u karbamid izvrši u dva puta, eventualnim filtriranjem između oba puta.

