

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 16

Izdan 1 septembra 1932.

PATENTNI SPIS BR. 9073

Kissel Alexander, Koleč, Č. S. R.

Postupak za spravljanje organskih đubriva, koja sadrže humina, i koja su rastvorljiva u vodi.

Prijava od 26 juna 1931.

Važi od 1 septembra 1931.

Predmet pronalaska sačinjava postupak za proizvođenje organsko-mineralnih đubriva, koja bivaju dobivena pomoću pretvaranja organske supstance podesne vrste mrkog uglja, uglja, koji sadrži zemljani vosak, lignita, sapropolita, karbohumata, treseta i podesnih otpadaka ovih materija, a naročito iz karbohumata, u huminjedinjenja, koja su rastvorljiva u vodi, i u njihove derivate.

Pod karbohumatima se razumeju materije raznih mešavina, koje potiču od prastarih vremena, soli iz reda humina, koje su postale usled mikrobiološkog raspadanja organske supstance biljaka slatkih voda, i koje se nalaze u naslagama mrkog uglja.

Već je poznato, da se humus materije izlažu uticaju mineralnih kiselina, naročito fostornih kiselina. Dalje je već pregledano oksidisanje, pod pritiskom, mrkog uglja ili sličnih jedinjenja sa alkalijama, hidroksidima ili solima ugljenih kiselina. Dalje je poznato, da se, iz uglja ili tome sl., bituminozne materije i smole otklanjaju pomoću ekstrahovanja. Najzad je poznato, da recentna i fosilna biljna tela u prisustvu amonijaka ili drugih hranjivih materija i gasova, koji sadrže kiseonika, bivaju podvrgnuta oksidisanju pod pritiskom u autoklavi.

Tome nasuprot ovaj se pronalazak sastoji u tome, što ishodni materijal pomoću ekstrahovanja biva oslobođen od bituminoznih supstanci i uz to biva postupan koncentrisanim ili razblaženim mineralnim kiselinama pri temperaturi ključanja, posle čega mineralne kiseline bivaju uklonjene iz mase pomoću filtriranja i masa za rastvaranje biva tada dalje postupana u autoklavi pri temperaturi ključanja pod pritiskom od 1—8 atmosfera u prisustvu ozoniranog vazduha i alkalnih hidroksida ili alkalnih karbonata, posle čega tečna masa biva sušena pomoću prašenja u zagrejanim komorama za sušenje, pomoću pumpi visokog pritiska ili pomoću injektora.

Dalje se pronalazak sastoji u tome, što masa, koja je rastavljena pomoću fosforne kiseline, biva izlagana uticaju ozoniranog vazduha, alkalnih hidroksida ili karbonata.

Dalje se pronalazak sastoji u tome, što pri upotrebi drugih mineralnih kiselina, naročito hlorovodonične kiseline, sumporne kiseline i azotne kiseline, ove bivaju uklonjene iz materijala, pre daljeg postupanja, pomoću filtriranja.

Dalje se pronalazak sastoji u tome, što mešavina, koja sadrži fosfornu kiselinu, biva postupana pri pritisku od 1—8 atmosfera uz upotrebu amonijaka ili amonium karbonata i ugljene kiseline

Proizvođenje organsko-mineralnih humin-materija na veliko vrši se na osnovi opisanih hemiskih procesa na niže opisan način i to u pet različitih stupanja.

1) Sirovina, koja je namenjena proizvođenju, biva samlevena pomoću proizvodnih sredstava u fini prah.

2) i biva unesena u kotao (autoklavu), koji je naročito za ovo udešen i ovde pomoću stetstava za rastvaranje (mešavine alkohola i benzola, CCl_4 , tetrahidronaftalina ili drugih) biva oslobođena od svoje sadržine bituminoznih materija, kao što su katran, vosak i smola. Kotlovi bivaju punjeni do polovine, najviše još do pet osmina zapremine. Sretstvo za rastvaranje, koje treba da se upotrebi, zavisi od sastava i osobina sirovine. Korisnija je mešavin jednakih delova alkohola i benzola ili tetrahidronaftalina i tetrahlormetana. Kod prerade uglja, treseta, karbohumata i sapropelita preporučuje se, da da se kotao, pre unošenja rastvornog sretstva, zagreje na $30-90^\circ\text{C}$ i da se u istom održava smanjen pritisak vazduha od $400-600\text{ m/m Hg}$ stuba za vreme od $10-15$ minuta. Pri tome iz porozne sadržine odilaze zatvoreni gasovi, usled čega dejstvo rastvornog sretstva biva povećano. Po unošenju istog sadržina kotla biva zagrejana na temperaturu ključanja rastvornog sredstva. Sadržina biva pomoću mehanizma za mešanje dobro izmešana i posle $20-25$ minuta trajanja kuvanja ekstrakt biva prebačen u destilator, radi dalje prerade i sirovina biva oslobođena od rastvornog sretstva, pomoću sveže ili već upotrebijene pare.

3) Posle ovoga masa u kotlu biva izložena uticaju razblaženih mineralnih kiselina, jednim delom u cilju flotacije mineralnih materija, poglavito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ i CaO i zatim i da bi se oksidisala organska sadržina sirovine. Za ovo biva upotrebljena hlorovodonična kiselina, sumporna kiselina, azotna kiselina ili njihove mešavine i poglavito fosforna kiselina. Pri tome stepen razblaženosti zavisi od osobina sirove materije i od namene đubriva. Obično bivaju uzeti $2,5-20\%$ rastvori pomenutih kiselina, pri čemu $1,8-22$ težinskih delova rastvora otpadaju na svaki težinski deo sirovine, koja se nalazi u kotlu (računato na suvo stanje).

Sadržina kotla po tome biva zagrevana, pomoću upotrebijene pare, na $100-115^\circ\text{C}$ za vreme od $20-25$ minuta, pri čemu isparenja mogu biti odvedena u kondenzator. Ako je kao rastvorno sretstvo upotrebljen HCl , NH_4OH ili H_2SO_4 , to isto biva ispušteno iz kotla. Ali ako bi se upotrebila H_3PO_4 , to se celokupna sadržina kotla dalje prerađuje.

Po ispuštanju filtrata u kotao se unosi vrela voda, čija količina iznosi približno $\frac{2}{3}$ ranijeg rastvora kiseline.

4) Po tome u kotao bivaju uvedene arkalije ili NH_3 jedinjenja ili u čvrstom obliku ili u zasićenom rastvoru. Po potrebi bivaju upotrebljeni NaOH , KOH , NH_4OH , Na_2CO_3 , $(\text{NH})_2\text{CO}_3$ i to prema hemiskim osobinama sirove materije i prema upotrebi gotove gnojivne materije. Moguće je, po potrebi dotične vrste biljaka za mineralnom hranjivom materijom, da se pomuću izbora jednog ili više od pomenutih alkalija, izmeni sadržina gotovog gnojivog sretstva i da se njegov sastav podesi prema vrsti biljke, kod koje treba da se upotrebi. Ovim se biva u stanju, da se prema opisanom načinu rada dobije gnojivo sretstvo različitog sastava.

Količina upotrebljenih alkalija iznosi $7-18$ težinskih procenata unete sirovine u suvom stanju. Kad se upotrebi H_3PO_4 , to se povećava količina alkalija za toliko, koliko je potrebno za njihovo neutralisanje.

Alkalije bivaju, s obzirom na temperaturne promene, koje nastaju pri reakciji, unošene u malim količinama. Po svršenoj reakciji sadržina kotla biva kuvana $5-10$ minuta pomoću sveže ili upotrebijene pare.

5) Jednovremeno biva izložena uticaju izolisanog vazduha, pri čemu sadržina biva stalno dobro mešana. Potrošnja ozonisanog vazduha iznosi $35-60\text{ m}^3$ za minut, pri dejstvu od $30-36\text{ g. O}_3$ po 1 KW . Po isteku određenog vremena kotao biva zatvoren, dovod vazduha biva obustavljen i kuvanje se nastavlja pod pritiskom od $1-8\text{ atm.}$ pomoću sveže pare za vreme od $5-10$ minuta, posle čega po ponovnom otvaranju kotla ozonisanje biva još jednom vršeno za vreme od 5 minuta.

Ako umesto alkalija bivaju upotrebljena amonijačna jedinjenja, to u cilju izbe gavanja gubitaka u NH_3 , sadržina kotla ne biva postupana ozonisanim vazduhom, nego odmah po unošenju amonijačnih jedinjenja u kotao, biva CO_2 uvođen u takvoj količini, da pritisak stalno iznosi najmanje 8 atm. ; kuvanje se vrši indirektno uz stalno mešanje i traje $10-15$ minuta.

Ovo postupanje sadržine kotla ubrzava hemisko dejstvo. Pojedini se delići sirovine raspadaju i sadržina kotla zauzima oblik posve jednolike tečnosti. Pretvaranje organskih delova, koji se sadrže u sirovini, u humin-jedinjenja, koja su rastvorljiva u vodi, je završeno.

Po svršenom kuvanju sadržina kotla biva ispražnjena ili na ravan lim ili na poznat način biva sušena na podesnim napravama za sušenje ili pomvću pumpi biva izvučena i upućena u grejane komore, čija temperatura iznosi 50—70° C i pomoću naprava za pražnjenje diza ili injektora, biva rasprašena, pri čemu gubi veliki deo svoje sadržine vode i uzima oblik u vidu praha; proizvod, koji je tako prethodno osušen, biva još jednom sušen, da bi se učinio pripravnim za otpravljanje za trgovinu.

Kao primer izvođenja postupka navodi se prerada karbohumata, koji obično sadrže 45 težinskih procenata vode i približno 3%, težinska procenta bituminoznih materija; prerada se dešava po tome prvo, jednom, pomoću hlorovodonične kiseline, a drugi put pomoću fosforne kiseline i po tome, da bi se dobio gnojivni preparat, koji sadrži humina natrium hidroksida, još pomoću NaOH, a da bi se dobio gnojivni preparat, koji sadrži kaliuma, pomoću KOH.

Kod upotrebe 200 težinskih delova karbohumata dobija se pomoću sušenja 110 težinskih delova mase, od koje, po udaljenju sadržine, u bituminoznim materijama, u količini od približno 7 težinskih delova, pomoću postupanja izvesnom količinom alkohola i benzola, i udaljenju ostatka rastvornog sredstva, ostaje približno 102,3 težinska dela mase za dalju preradu.

Pomoću postupanja mase 10⁰/₀-nom hlorovodoničnom kiselinom pri temperaturi ključanja u 1,8-strukoj količini suve sirovine biva približno uklonjeno 2,3 težinska dela organskih i mineralnih materija i dobija se masa približno sledećeg sastava.

C.....	53,9 tež. delova.	N.....	1,4 tež. dela
H.....	4,93 " "	O.....	7,4 " "
S.....	0,37 " "	P ₂ O ₅ ..	1,78 " "
K ₂ O....	1,84 " "	mineralne	
Na ₂ O ₄ .	2,34 " "	materije	6,04 " "

Dalje postupanje mase u prisustvu ozonisanog vazduha može se izvesti ili pomoću 7 tež. procenata NaOH ili pomoću 12 težinskih procenata (suve sadržine polu proizvoda) KOH i dobija se gnojivno sredstvo, prema izabranom reakcionom sredstvu, sledećeg sastava:

C.....	48,01 tež. delova ili	C.....	46,20 tež. delova
H.....	5,14 " "	H.....	4,43 " "
S.....	0,32 " "	S.....	0,30 " "
N.....	1,25 " "	N.....	1,20 " "
O.....	30,02 " "	O.....	23,90 " "
P ₂ O ₅ ...	1,57 " "	P ₂ O ₅ ...	1,53 " "
K ₂ O....	1,65 " "	K ₂ O....	10,20 " "
Na ₂ O....	6,64 " "	Na ₂ O....	2,06 " "
Ostatak .	5,40 " "	Ostatak .	5,18 " "

Ako se izvede izrada sa 10⁰/₀ fosforne kiseline u 1,8-strukoj količini organske sadržine ishodne materije, to se prema tome kako se izvršuje dalje postupanje mase u prisustvu ozonisanog vazduha sa dodatkom 12 težinskih procenata KOH ili 12 težinskih procenata NH₃ suve ishodne materije uz jednovremeni uticaj CO₂ pri pritisku od 8 atmosfera, dobija mešovinsko gnojivo različitog sastava i to:

ili C.....	40,09 tež. delova ili	42,00 tež. delova
H.....	4,31 " "	4,29 " "
S.....	0,28 " "	0,29 " "
N.....	1,06 " "	7,05 " "
O.....	26,95 " "	27,40 " "
P ₂ O ₅ ...	11,27 " "	11,09 " "
K ₂ O....	9,14 " "	1,38 " "
Na ₂ O....	1,78 " "	1,77 " "
Ostatak .	4,60 " "	4,52 " "

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje organskih mešovitih gnojiva, koja sadrže humina, i koja su rastvorljiva u vodi, iz mrkog uglja, voštanog uglja, lignita, sapropolita, karbohumata i treseta pomoću postupanja istih mineralnim kiselinama i alkalijama, naznačen time, što ishodni materijal, naročito karbohumati sa naročitim obzirom na njihov he-

miski sastav i njihove osobine, biva oslobođen pomoću ekstrahovanja bituminoznih
substanci i uz to biva postupan koncentrisanim ili razblaženim mineralnim kiselinama.
pri temperaturi ključanja, posle čega mineralne kiseline bivaju uklonjene iz mase, po-
moću filtriranja i masa za rastvaranje tada biva dalje u autoklavi postupana pri tem-
peraturi ključanja pod pritiskom od 1—8 atmosferi u prisustvu ozonisanog vazduha i
alkalnih hidroksida ili alkalnih karbonata, posle čega tečna masa biva sušena po-
moću proširenja u zagrejanim komorama za sušenje, a pomoću pumpi sa visokim pri-
tiskom ili pomoću injektora.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što masa, koja je rastvorena pomoću
fosforne kiseline, biva, bez uklanjanja fosforne kiseline, izložena dejstvu ozonisanog
vazduha, alkalnih hidroksida ili alkalnih karbonata.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2 naznačen time, što pri upotrebi drugih mineralnih
kiselina, naročito hlorovodonične kiseline, sumporne kiseline, azotne kiseline, ove pre
daljeg postupanja bivaju uklonjene iz materijala pomoću filtriranja.

4. Postupak po zahtevu 2 naznačen time, što mešavina, koja sadrži fosfornu
kiselinu biva postupana pri pritisku od 1—8 atmosfera uz primenu amonijaka ili amo-
nium karbonata i ugljene kiseline.