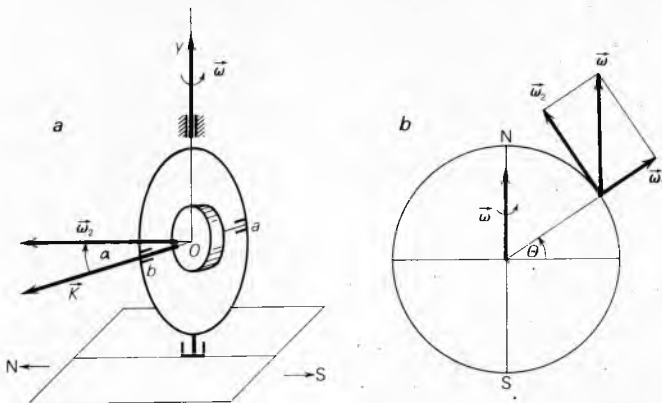


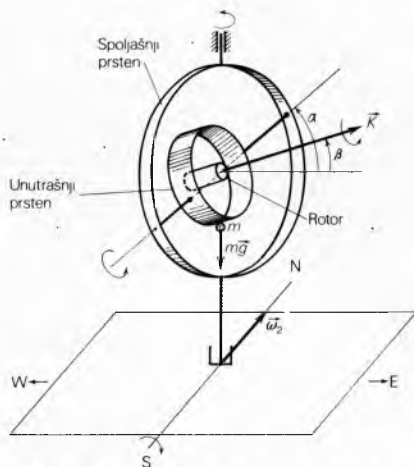
ment, l rastojanje težišta giroskopa od tačke oslanjanja, g ubrzanje teže. Kako je sopstveni kinetički moment vrlo velik od veličini, onda će i period τ biti vrlo dug, tako da će uređaj biti praktično neosetljiv pri oscilatornom kretanju objekta. Postojanje prigušenja u sistemu izaziva prigušujuće precesiono kretanje, i kao rezultat svega toga osa giroskopa dolazi u položaj ravnoteže koji je blizak položaju stvarne vertikale.

Girokompas jest girokopski pribor za utvrđivanje položaja ravni geografskog meridijana. Širokoj upotrebi girokompasa doprinela je njegova osobina da pokazuje stvarni pol, a takođe i osobina da njegovo pokazivanje (registrowanje) ne zavisi od pomeranja metalnih masa i elektromagnetnih polja, što ima poseban značaj za morske brodove.

Kao najprostiji girokompas može poslužiti giroskop sa dva stepena slobode, koji je postavljen tako da osa Oy prstena, za koji je pričvršćen rotor, bude vertikalna (sl. 12a). Kako se ugaona brzina obrtanja Zemlje $\vec{\omega}$ može razložiti u vertikalnu komponentu $\vec{\omega}_1$ i horizontalnu komponentu $\vec{\omega}_2$ (sl. 12b), koja je usmerena po liniji sever—jug, onda će, kada osa giroskopa ab bude otklonjena od linije sever—jug za neki ugao α , na ležišta a i b delovati dva girokopska sprega. Prvi od tih spregova, koji teži da poklopi osu rotora sa vektorom $\vec{\omega}_1$, uravnotežen je reakcijama ležišta; drugi od tih spregova, koji teži da poklopi osu ab sa vektorom $\vec{\omega}_2$, prinuđuje giroskop zajedno sa prstenom da se obrne oko ose Oy u smeru ka liniji sever—jug sve dotle dok osa giroskopa ne zauzme svoj položaj u ravni geografskog meridijana.



Sl. 12. Girokompas sa dva stepena slobode



Sl. 13. Girokompas sa tri stepena slobode

Međutim, giroskop sa dva stepena slobode nije prikladan za instaliranje na pokretne objekte, kao što su brod, avion, i sl., jer je pri kretanju ovih objekata, a naročito pri ljuhanju broda, teško obezbediti potreban stepen tačnosti za održavanje vertikalnog pravca ose Oy . Zato je konstrukcija većine savremenih girokopa složenija, i njegovi glavni konstruktivni elementi ne predstavljaju giroskop sa dva, već giroskop sa tri

stepena slobode. Da se objasni princip rada ovog girokompasa treba razmotriti giroskop sa tri stepena slobode, na čiji je unutrašnji prsten postavljen protivteg mase m (sl. 13). Ako je osa rotora usmerena duž linije sever—jug, onda obrtanje ravni horizonta oko ose sever—jug neće imati uticaja na položaj giroskopa u odnosu na tu ravan. Ako se pak zamisli da je osa rotora otklonjena, npr. ka istoku za ugao α , onda će ona, po svojstvima slobodnog giroskopa održavati neizmenjen pravac u zvezdanom prostoru, pri obrtanju ravni horizonta oko linije sever—jug biti izdignuta iznad te ravni za neki ugao β . Ovo će izazvati jednovremeno otklon protivtega, usled čega će se giroskop, pod dejstvom momenta sile teže, početi da precesiono kreće u horizontalnoj ravni, kao obična čigra, u smeru ka liniji sever—jug, ne postavljajući se za neko vreme u ravan geografskog meridijana.

LIT.: E. L. Nikolaev, Теория гироскопов. Огиз, Москва 1948. — R. Grammel, Der Kreisel — Seine Theorie und seine Anwendungen. Springer, Berlin, 1950. — Б. В. Булгаков, Прикладная теория гироскопов. Гостехиздат, Москва 1955. — Физический энциклопедический словарь. Третий выпуск, Советская энциклопедия, Москва 1960. — А. Ю. Ицлинский, Механика гироскопических систем Академии Наук СССР, Москва 1963. — Е. Л. Николаев, Гироскоп в кардановой подвеске. Наука Москва 1964. — К. Magnus, Kreisel, Theorie und Anwendungen. Springer, Berlin 1971. — Я. Л. Луцк, Введение в теорию гироскопов. Наука, Москва 1972. — А. Ю. Ицлинский, Ориентация, гироскопы и инерциальная Навигация. Наука, Москва 1976.

Lj. Radosavljević

GNOJIVA, UMJETNA, sintetski spojevi koji se dodaju tlu radi povećavanja prinosa, ubrzanja rasta i poboljšavanja kvalitete biljnih proizvoda. Pretežno su to anorganske soli koje sadrže jedan ili više hranljivih elemenata.

Proizvodnja umjetnih gnojiva ubraja se među grane kemijske industrije koje se vrlo brzo razvijaju. Opseg te proizvodnje pokazuju podaci da ona od ukupne svjetske proizvodnje troši ~55% sumporne kiseline, ~85% amonijaka, 80...85% sirovih fosfata i ~94% kalijevih soli. U sezoni 1974/75. proizvedeno je oko 300 Mt umjetnih gnojiva.

Sve intenzivnija obrada zemljišta i sve veće potrebe za hranom osnovni su razlog tako brzog razvoja i velike proizvodnje. U razvijenim zemljama sve je manje obradivih površina, zbog urbanizacije i industrijalizacije, a na preostalim površinama potrebno je proizvesti sve veće količine hrane. U nerazvijenim zemljama, zbog naglog porasta broja stanovnika nedostatak hrane neposredno ugrožava živote oko 700 milijuna ljudi, a još je oko milijardu nedovoljno ishranjeno. Umjetna su gnojiva, uz suvremenu agrotehniku, bitan činilac u povećanju proizvodnje hrane.

Justus Liebig (1840) postavio je osnove prehrane bilja. On je eksperimentalno dokazao da su bilju potrebni hranljivi elementi, koje ono preuzima iz zemlje i da se utrošeni elementi moraju vratiti tlu da bi ono ostalo rodno. Liebig je utvrdio da se hranljivi elementi mogu vratiti tlu u obliku anorganskih soli, a ujedno je dokazao da biljke lakše preuzimaju fosfate iz kosti, prije obrađenih sumpornom kiselinom, nego li iz sirovih kosti. Time je on postao i osnivač moderne industrije umjetnih gnojiva. Dvadesetak godina kasnije, Velika Britanija već je proizvodila godišnje 150 kt superfosfata.

Nalazišta guana i čilske salitre bila su u XIX stoljeću osnova za dobivanje dušičnih gnojiva. Tek ostvarenjem sinteze amonijaka (v. Dušik, TE3, str. 494) omogućena je upotreba tih gnojiva u velikom opsegu. Upotreba kalijevih soli kao gnojiva, počela je krajem XIX stoljeća.

Ishrana biljaka

Zelene biljke imaju jedinstvenu sposobnost da putem fotosinteze iz jednostavnih molekula grade složene organske spojeve. Na taj način iz vode i ugljik-dioksida djelovanjem Sunčeve energije nastaju ugljikohidrati. Na tu osnovnu sintezu nadovezuju se kemijski procesi kojima se izgrađuje biljno tkivo. Za to su potrebni mnogi, za biljku hranljivi, kemijski elementi. Prema ulozi u životu i rastu biljaka elementi čine dvije grupe: *nužni elementi*: C, O, H, N, P, K, Ca, S, Fe, Mg, B, Mn, Zn, Cu, Mo, Co i *korisni elementi*: Na, Cl i Si.

Nužni elementi potrebni su biljkama u različitim količinama. Prvih 10 navedenih nužnih elemenata nazivaju se makro-

elementima, jer ih biljke relativno mnogo troše. Preostali nužni elementi, tzv. mikroelementi, potrebni su biljkama samo u vrlo malim količinama.

Iz tla biljka crpi sve potrebne elemente osim ugljika, kisika i vodika, koje uzima iz zraka ili vode. Kako se tlo na taj način iscrpljuje, potrebno je gnojenjem dovoditi tlu utrošene elemente. To se u prvom redu postiže primjenom umjetnih gnojiva. U praksi se to svodi na dodavanje dušika, fosfora i kalija, jer ostalih elemenata tlo uglavnom sadrži u dovoljnim količinama, ili se oni nalaze u *balastu* gnojiva. Međutim, ako je potrebno, dodaju se i ostali nužni elementi.

Dušik je jedan od bitnih elemenata u gradnji aminokiselina, a time i bjelančevina, te se nalazi u protoplazmi svih živih stanica. Sastavni je dio molekule klorofila te znatno utječe na razvoj i rast mladih dijelova biljke. Nezamisliv je normalan i harmoničan razvoj biljke bez dovoljne količine dušika.

Osim biljaka iz porodice leguminoza, sve ostale kulturne biljke ne mogu upotrebljavati atmosferski dušik. Biljkama su, međutim, pristupačni dušikovi anorganski spojevi u obliku amonijevih soli, nitrata i amida. U prirodi ovi spojevi nastaju u različitim procesima vezanjem atmosferskog dušika i razgradnjom dušikovih organskih spojeva (kružni tok dušika u prirodi, v. *Dušik*, TE3, str. 490).

Anorganskih spojeva dušika koji su biljci direktno pristupačni ima u tlu vrlo malo (1...2%). Zbog toga se oni dodaju tlu u obliku umjetnih gnojiva. Vrsta dušičnih spojeva koja je za biljku najpogodnija ovisi o reakciji hranljive sredine, koncentraciji hranjive otopine, fiziološkoj reakciji soli i nizu drugih faktora. Općenito se može reći da su za biljke na kiselim tlima korisniji nitrati, a na alkalnim tlima amonijevi spojevi. Amidi su pogodni za sva tla.

Fosfor se nalazi u mnogim važnim prirodnim spojevima, kao u nukleinskim kiselinama, fosfolipidima itd. U biljkama sudjeluje u procesima transformacije šećera, bjelančevina i drugih spojeva.

Fosfor je biljkama pristupačan u obliku u vodi topljivih soli fosforne kiseline. Prirodni normalni fosfati vrlo su slabo topljivi, te ih se u industriji umjetnih gnojiva prevodi u topljivije hidrogenfosfate i dihidrogenfosfate.

Kalij ima vrlo važno i višestruko značenje u izmjeni tvari u biljkama. Međutim, mehanizam njegovog djelovanja nije sasvim rastumačen. Kako nije utvrđeno da se kalij nalazi u sastavu bilo kojeg organskog spoja u biljkama, njegova se funkcija pripisuje utjecaju na odvijanje pojedinih procesa. Pretpostavlja se da kalij sudjeluje i u reguliranju hidratacije protoplazme, a time djeluje i na aktivnost fermenta.

Ostali makroelementi nalaze se u tlu, uglavnom u dovoljnim količinama. Kalcij, magnezij i sumpor u mnogim su umjetnim gnojivima (kao tzv. balast), tako da se rijetko događa da njihova količina u tlu nije dovoljna.

Nedostatak mikroelemenata u tlu pojavljuje se tek nakon višegodišnjeg intenzivnog uzgoja kulturnih biljaka. Oni se biljci dodaju bilo primješavanjem u umjetna gnojiva ili folijarno, tj. prskanjem lišća otopinom soli jednog ili više potrebnih elemenata.

Vrste umjetnih gnojiva

Prema broju hranljivih elemenata umjetna su gnojiva *pojedinačna*, koja sadrže samo jedan hranljivi element i višestruka, koja sadrže dva ili više hranljivih elemenata. Višestruka gnojiva mogu biti miješana i kompleksna. *Miješana* gnojiva su mehaničke smjese čvrstih pojedinačnih gnojiva, a mogu se poslije miješanja i granulirati. *Kompleksna* gnojiva se dobivaju različitim postupcima, u kojima sirovine djelomično ili potpuno kemijski reagiraju, dajući gnojivo potpuno homogenog sastava. Kompleksna se gnojiva redovno proizvode u granuliranom obliku.

Prema agregatnom stanju, umjetna su gnojiva plinovita, tekuća i kruta. Samo se čisti amonijak u SAD danas upotrebljava kao *plinovito* umjetno gnojivo. U *tekućem* se obliku upotrebljavaju otopine dušičnih spojeva, a u manjoj mjeri otopine složenih gnojiva. Najčešća su *kruta* umjetna gnojiva. Ona mogu

biti praškasta i granulirana. Veličina granula, čiji najpoželjniji oblik jesu kuglice, iznosi 1...5 mm.

Hranljiva vrijednost umjetnog gnojiva ocjenjuje se na temelju količine *aktivne tvari*, tj. hranljivih elemenata koji su prisutni u gnojivu. Količina dušika označava se sa simbolom N, količina fosfora izražava se kao količina fosfor-pentaoksida (P_2O_5) i označava se simbolom P, a količina kalija izražava se kao količina kalij-oksida (K_2O) i označava se simbolom K. Sastav gnojiva, izražen u postocima pojedinih hranljivih elemenata (N, P_2O_5 , K_2O), naziva se *formulacijom*, a ukupni postotak svih hranljivih elemenata *koncentracijom* gnojiva. Tako npr. složeno gnojivo s 8% N, 16% P_2O_5 i 22% K_2O ima formulaciju NPK 8 : 16 : 22, a koncentracija tog gnojiva iznosi 46% aktivnih tvari. Gnojiva mogu biti niskokonzentrirana (do 30% aktivne tvari), srednjokonzentrirana (35...40%) i visokokonzentrirana (>40%).

Prema načinu djelovanja gnojiva mogu biti s *brzim* i *usporanim* (produženim) djelovanjem.

Prema utjecaju na reakciju tla razlikuju se fiziološki kisela, alkalna i neutralna umjetna gnojiva. *Fiziološki kisela* gnojiva jesu ona gnojiva iz kojih biljke uzimaju anionski dio soli. Iz *fiziološki alkalnih* gnojiva biljke crpe kationski dio, a iz *fiziološki neutralnih* uzimaju podjednako kationski i anionski dio soli. Ponekad se složenim gnojivima dodaju male količine pesticida ili herbicida. Na taj se način raspršavanjem gnojiva istodobno suzbijaju biljne štetočine i korov. Pod povoljnim uvjetima rezultati su skoro isti kao i pri odvojenoj upotrebi.

DUŠIČNA GNOJIVA

Dušična su gnojiva za biljke glavni izvor hranljive tvari. Već i upotreba samo dušičnih gnojiva može izrazito povisiti prinose.

Dušična se gnojiva upotrebljavaju u obliku amonijevih, nitrata i amidnih spojeva. Vrsta spoja u kojemu je dušik vezan nije bitna za pretežan broj kultura i zemljišta. Djelovanjem nitrifikacijskih bakterija iz tla, amonijevi se spojevi brzo pretvaraju u nitrate, koje biljke najčešće direktno upotrebljavaju. U specijalnim uvjetima, kada su npr. temperature tla niske, nitrifikacija može trajati i duže. Za amide (urea) proces je također produžen (3...4 dana), jer amidi moraju najprije hidrolizirati u amonijeve spojeve.

Zbog brze razgradnje standardnih dušičnih gnojiva potrebno ih je biljkama dodavati u 2 ili 3 navrata, što znatno povisuje troškove njihove primjene. Zato se nastoji proizvesti dušična gnojiva s usporenim djelovanjem, koja bi biljku snabdijevala dušikom kroz čitavo vegetacijsko razdoblje. To bi se moglo postići smanjenjem topljivosti postojećih gnojiva pomoću zaštitnih prevlaka, upotrebom novih slabotopljivih dušičnih spojeva i dodatkom inhibitora, sredstava za usporavanje nitrifikacije amonijevih spojeva u tlu. Prevlake se na površinu granula nanose najčešće dodavanjem sumpora (9...30%) u obliku taline, koja stvara ljusku sa slabom propusnošću za vodu. Slabotopljivi, a za biljku hranljivi dušični spojevi dobivaju se kondenzacijom uree, $H_2N \cdot CO \cdot NH_2$, s različitim aldehydima. Tako npr. urea daje s formaldehydom spoj poznat pod nazivom ureaform, s 38% dušika. Njegovo djelovanje traje ~6 mjeseci. Pored formaldehida za reakciju s ureom upotrebljavaju se još i acetaldehyd, izobutiraldehyd, krotonaldehyd, furfural, glioksal i drugi. Međutim, do danas se dušična gnojiva s usporenim djelovanjem vrlo malo primjenjuju, jedino za ukrasno bilje. Naime, pored nedovoljne ispitivosti njihovog djelovanja u širokoj primjeni, troškovi njihove pripreme za sada znatno premašuju uštede. Pod utjecajem naglog razvoja pojedinih proizvodnih postupaka mijenjaju se vrste i količine upotrijebljenih dušičnih gnojiva. Urea se upotrebljava oko 20 godina, a po potrošnji je na prvom mjestu među dušičnim gnojivima. Iz upotrebe su skoro sasvim nestala nekadašnja klasična gnojiva: natrij-nitrat (čilska salitra) i kalcij-cijanamid. Amonij-sulfat količinski stagnira, a procentualno opada. Gnojiva viših koncentracija postaju sve važnija.

Najpoznatija su sljedeća pojedinačna dušična gnojiva:

Amonijak, NH_3 , sadrži 82% dušika, te je najkonzentriranije dušično gnojivo (v. *Dušik*, TE3, str. 492, 494 i 499). Amonijak

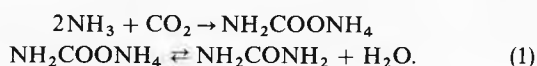
se vrlo uspješno primjenjuje za gnojenje skoro svih vrsta kultura. Upotrebljava se prvenstveno u predstetvi, jer može oštetiti korijen poraslih biljaka.

Zbog visokog tlaka para tekući amonijak zahtijeva specijalne cisterne za prijevoz i skladištenje. Za direktnu primjenu amonijaka potrebna je posebna oprema, pomoću koje se on unosi u tlo na dubinu oko 15cm. Tlo se odmah zagrije da se amonijak ne bi isparavanjem izgubio.

Zbog vrlo skupe opreme amonijak je našao malu direktnu primjenu. Izuzetak čine SAD, gdje je on najraširenije pojedinačno gnojivo.

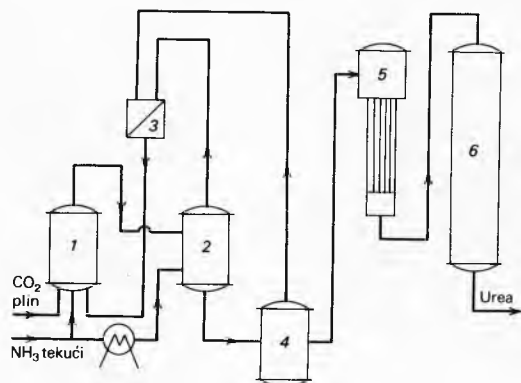
Urea (karbamid, mokraćevina), $H_2N \cdot CO \cdot NH_2$, (v. *Amidi*, TE1, str. 265) najraširenije je pojedinačno dušično gnojivo s količinom dušika od 46%. Urea se upotrebljava kao gnojivo za sve važnije biljne kulture i za sve vrste tla. Može se vrlo uspješno primijeniti i za folijarnu gnojidbu, tj. ishranu bilja prskanjem lišća vodenom otopinom gnojiva. Najširu upotrebu nalazi urea u gnojenju riže. U zemljama s dužom tradicijom primjene umjetnih gnojiva urea se najčešće upotrebljava kao sastojak kompleksnih gnojiva s visokim sadržajem dušika. Najveći je nedostatak uree što se mora jednoliko raspodijeliti po tlu u određenom stupnju razvoja biljaka, pogotovo u sušnim razdobljima. Takva raspodjela traži i pogodne strojeve. Pored agrotehničke upotrebe manji dio proizvedene uree upotrebljava se kao dodatak hrani preživača, u čijem se organizmu mogu iz nje neposredno sintetizirati proteini.

Industrijski postupci za dobivanje uree polaze od amonijaka i ugljik-dioksida, koji reagiraju pri povišenoj temperaturi i tlaku:



U prvoj, brzjoj reakciji nastaje intermedijerni amonij-karbamat, koji se zatim u sporij, ravnotežnoj reakciji raspada, dajući ureu i vodu. U starijim, još uvijek vrlo rasprostranjenim industrijskim postrojenjima smjesa produkata iz reaktora, koja se sastoji od reaktanata, amonij-karbamata, uree i vode, ekspandira uz istodobno zagrijavanje. Nastala 70...80%-tna otopina uree u vodi uparava se u produkt s < 1% vode. Amonijak, koji nije reagirao, vodi se ponovno u proces. U novijim postupcima, u kojima jedna proizvodna linija može imati dnevni kapacitet i više od 1600t, produkt iz reaktora ne ekspandira na niži tlak, nego se karbamat razgrađuje viškom amonijaka (SNAM – Progettijev postupak) ili viškom CO_2 (Stamicarbon postupak).

U *SNAM – Progettijevom postupku* (sl. 1) amonijak i ugljik-dioksid uvode se u reaktor 1 u omjeru 3,5 : 1. Pod pritiskom



Sl. 1. Shema SNAM-Progettijevog postupka za proizvodnju uree. 1 reaktor, 2 striper, 3 kondenzator karbamata, 4 sekcijski reaktor za regeneraciju amonijaka, 5 sekcijski reaktor za uparavanje, 6 toranj za priliranje

od 15MPa (~150at) i pri temperaturi 170...190°C reaktanti daju smjesu uree i karbamata, koja se zatim vodi u zagrijanu kolonu 2 za razgradnju. U kolonu se uvodi i amonijak koji pospješuje razgradnju karbamata. Nastali plinovi, NH_3 , CO_2 i vodena para vode se u kondenzator karbamata 3. U kon-

denzatoru se iz plinova hlađenjem ponovno stvara amonij-karbamat, koji se vraća u reaktor slobodnim padom. Pročišćena, 75%-tna otopina uree iz stripera uvodi se u uređaj 4. Tu se zaostali amonijak odvaja iz otopine uree dvostepenom ekspanzijom uz istodobno zagrijavanje. Oslobođeni amonijak vraća se u proces, a otopina uree uvodi se u dvostepene vakuumske isparivače, 5. Nastala talina uree s < 0,6% vlage vodi se u toranj za priliranje, 6, u kojem se urea finalizira u umjetno gnojivo. Biuret, sporedni štetni sastojak, koji je u malim količinama redoviti pratilac uree, preostaje u količini od 0,6%, što je znatno ispod dozvoljene granice za upotrebu u agronomiji.

Amonij-nitrat, NH_4NO_3 , izvrsno je gnojivo koje se upotrebljava na svim vrstama zemljišta i za sve kulture (v. *Dušik*, TE3, str. 501). Dušik se u molekuli amonij-nitrata nalazi na dva mjesta. Nitrat-ioni djeluju kao hranjivo odmah, a amonij-ioni tek nakon prijelaza u nitrata. Zbog toga amonij-nitrat ima produženo djelovanje.

Količina amonij-nitrata u proizvodima koji služe kao umjetna gnojiva ponegdje je zakonom ograničena zbog eksplozivnosti tog spoja (v. *Eksplozivi*, TE3, str. 534). Zbog toga se čisti amonij-nitrat, koji sadrži 35% dušika, često miješa s kalcitom ili dolomitom, koji se dodaju u količini od 20...40%. U nas su uobičajene smjese sa 20,5%, 25% i 27% dušika, od kojih posljednja sadrži, prema propisima u našoj zemlji, maksimalnu dozvoljenu količinu dušika. Te su smjese osobito pogodne za gnojenje onih zemljišta kojima manjka i kalcij, odnosno magnezij. Trgovačka imena tih smjesa pokazuju na njihov sastav: KAN (kalcijski amonij-nitrat), krečni amonij-nitrat, kalkamon, nitramonkal.

Amonij-sulfat, $(NH_4)_2SO_4$ (v. *Dušik*, TE3, str. 500), jest gnojivo koje brzo djeluje. Pogodno je za tla kojima pored dušika manjka i sumpor. Mnogo se upotrebljava u uzgoju riže, te se njegovi glavni potrošači nalaze na Dalekom istoku. Pored amonij-sulfata koji se dobiva uobičajenim postupkom iz amonijaka i sumporne kiseline, upotrebljava se i amonij-sulfat, koji se u industriji umjetnih vlakana dobiva prilikom sinteze kaprolaktama. Kako amonij-sulfat sadrži relativno malo dušika (21%), gubi kao umjetno gnojivo sve više na značenju i istiskuju ga dušična gnojiva bogatija dušikom. U Jugoslaviji se u čistom stanju ne upotrebljava kao gnojivo, već služi u proizvodnji kompleksnih gnojiva.

Kalcij-cijanamid, $CaCN_2$, kao umjetno gnojivo izgubilo je danas praktički svako značenje zbog svoje visoke cijene. Za njegovu su proizvodnju (v. *Amidi*, TE1, str. 266) potrebne velike količine električne energije. Upotrebljava se samo katkada i to 2...3 tjedna prije sjetve, jer djeluje kao herbicid protiv širokolisnih korova.

Natrij-nitrat, $NaNO_3$, čilska salitra, dobiva se preradbom prirodnih sirovina iz nalazišta u Čileu. Kao gnojivo čilska salitra ima još samo historijsko značenje jer su glavna nalazišta iscrpljena, a preostala, koja se još eksploatiraju, ne mogu po cijeni konkurirati sintetskim proizvodima. Do pojave sintetskog amonijaka čilska salitra je bila glavno dušično gnojivo. U razvoju moderne agronomije i u školovanju poljoprivrednika za primjenu umjetnih gnojiva čilska salitra bila je osobito važna.

Otapanjem amonijaka, amonij-nitrata i uree u vodi, odnosno amonij-nitrata u amonijaku dobivaju se tzv. dušične otopine (amonijakati). Te se otopine sve više upotrebljavaju zbog visoke koncentracije hranjivog dušika. U našoj se zemlji, međutim, do danas još nisu primijenile u agrotehnici. Otopine amonijaka jeftinije su od krutih dušičnih gnojiva. Međutim, visoki pritisak para amonijaka zahtijeva upotrebu vrlo skupe opreme.

U ovu grupu ubrajaju se i tzv. karboamonijakati, koji se od amonijakata razlikuju po tome što je u njima slobodni amonijak neutraliziran ugljik-dioksidom. Međutim, zbog velike nestabilnosti upotreba ovih otopina je vrlo ograničena.

FOSFORNA GNOJIVA

Fosfor, koji može služiti za ishranu biljaka, mora se nalaziti u obliku fosfata (v. *Fosfor*, TE5, str. 516). Biljke mogu apsorbirati samo one fosfate koji su topljivi u sekretima biljnog korijena ili u vodi. Smatra se da citrat-ion otapa fosfate

jednako kao i sekreti korijena. Zbog toga se u analitičkim metodama kao izvori hranljivog fosfora definiraju oni fosfati koji su topljivi u vodi, limunskoj kiselini ili amonij-citratu.

Fosfor je u prirodi dosta raširen (v. *Fosfor*, TE5, str. 507). Najčešće se pojavljuje u obliku kalcijevih soli fosforne kiseline. Ti su fosfati netopljivi u vodi, te ih biljke ne mogu direktno upotrijebiti. Zbog toga se osnovni zadatak preradbe fosfornih sirovina u umjetna gnojiva sastoji u proizvodnji topljivih fosfata. To se postiže na dva načina: prevođenjem netopljivih, normalnih kalcij-fosfata u hidrogenfosfate i dihidrogenfosfate ili u fosforu kiselinu (v. *Fosfor*, TE5, str. 512), iz koje se zatim mogu pripremiti topljivi fosfati.

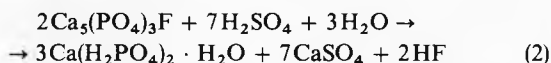
Posljednjih dvadesetak godina nije se pojavilo niti jedno novo fosforno gnojivo za široku upotrebu. Međutim, potrošnja se danas sve više orijentira na bogatija gnojiva kao što su trostruki superfosfat i kompleksna gnojiva, dok ranije vrlo popularni superfosfat i Thomasova troska gube na značenju.

U razvoju novih fosfornih gnojiva glavna je pažnja usmjerena na povećanje koncentracije hranljivih komponenti. Intenzivno se ispituju polifosfati, koje biljke vrlo dobro prihvaćaju. Ti se spojevi dobivaju obradom polifosfornih kiselina (v. *Fosfor*, TE5, str. 516) s amonijakom. Osnovne su formulacije NPK 12:58:0 do 15:61:0. Mnogo se očekuje i od nekih derivata fosfor-nitrida, npr. spojeva s formulom $[NP(NH_2)_2]_n$.

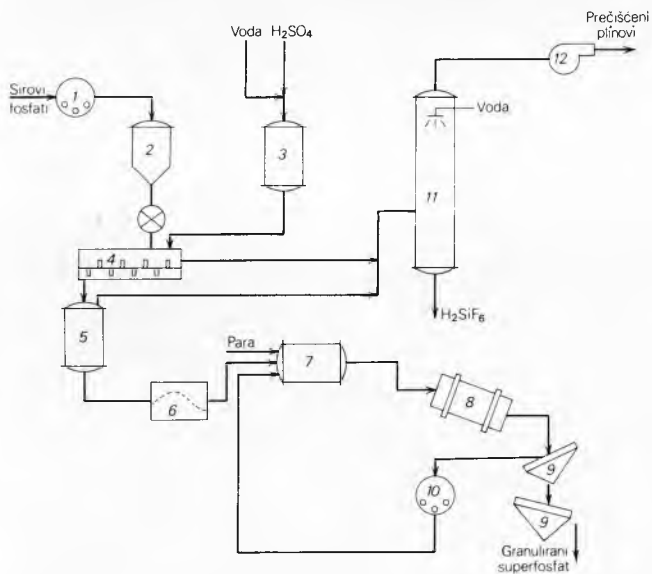
Najpoznatija su sljedeća pojedinačna fosforna gnojiva:

Superfosfat je bio prvo umjetno gnojivo, koje se i danas nalazi pri vrhu svjetske proizvodnje umjetnih gnojiva. Međutim, zbog niske koncentracije hranljivih tvari, udjel superfosfata (kao P_2O_5) u ukupno proizvedenim fosfornim gnojivima stalno opada.

Superfosfat je naziv za smjesu kalcij-dihidrogen fosfata i kalcij-sulfata. Dobiva se reakcijom netopljivih, normalnih fosfata sa sumpornom kiselinom:



Tehnički superfosfat sadrži 16...19% vodotopljivog P_2O_5 , 1...2% citratotopljivog P_2O_5 i do 5% fosforne kiseline.



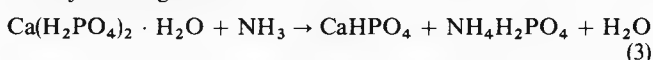
Sl. 2. Shema Moritz-Staendertovog postupka za dobivanje superfosfata. 1 mlin za sirove fosfate, 2 bunker s dozatorom, 3 razrjeđivač sumporne kiseline, 4 dvostruki mješač, 5 reakcijska komora, 6 skladište za dozrijevanje, 7 granuliratelj, 8 sušionik, 9 sita, 10 mlin za grubu frakciju, 11 toranj za ispiranje reakcijskih plinova, 12 ventilator

Superfosfat se najčešće proizvodi *Moritz – Staendertovim postupkom* (sl. 2). Prije uvođenja u postupak melju se sirovi fosfati, a sumporna kiselina se razrjeđuje i hladi. Dozirnim uređajima ove se dvije sirovine uvode u dvostruki mješač, iz kojeg se nastala pulpa prenosi u reakcijsku komoru. To je cilindrična posuda s promjerom od 7, a visinom od 2,5 m.

Izrađena je od čeličnog lima i armiranog betona i obložena opekama otpornim prema kiselinama. Smještena je na valjcima, na kojima rotira. Jedan okret traje 90...270 minuta. Na poklopcu reakcijske komore nalaze se noževi, koji režu stvrdnutu masu u reaktoru. Kapacitet takvog reaktora iznosi 30...50 t/h. Iz reaktora superfosfat se prebacuje u skladište na dozrijevanje, koje traje od 7...25 dana.

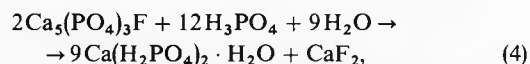
Otpadni plinovi, koji se stvaraju u mješaču i reaktoru, sadrže fluorove spojeve. Oni se odstranjuju vodom u apsorpcijskom tornju. Tom prilikom nastaju mnogi sporedni produkti, koji se također mogu korisno upotrijebiti. Tako npr. fluorovodik, HF, dobiven prilikom raščinjavanja sirovih fosfata, reagira sa silicijevim spojevima, koji se također nalaze primiješani u fosfatima, dajući silicij-tetrafluorid (v. *Fluor*, TE5, str. 500). Taj spoj reagira s vodom dajući heksafluorosilikovodičnu kiselinu (v. *Fluor*, TE5, str. 500) i silicij-dioksid. Prvi se spoj prerađuje u aluminij-trifluorid (v. *Fluor*, TE5, str. 497), a drugi se upotrebljava kao punilo za gumu (*bijela čada*). Postoji još nekoliko postupaka za proizvodnju superfosfata koji rade na sličan način. U njima je komorni reaktor zamijenjen velikom transportnom trakom, na čijem se kraju nalazi rezač.

U reakciji s amonijakom ili otopinama dušičnih spojeva može se superfosfat prevesti u smjesu kalcij-hidrogenfosfata i amonij-dihidrogenfosfata:

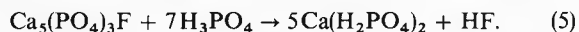


Na taj se način povećava količina aktivne tvari i neutraliziraju kiseline u tehničkom superfosfatu. Oko 50% proizvedenog superfosfata upotrebljava se za pripremu miješanih umjetnih gnojiva.

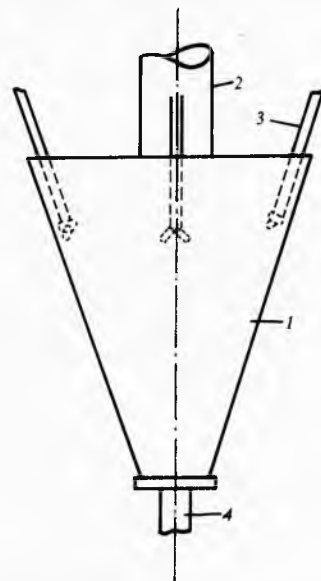
Trostruki superfosfat (*tripleks*) dobiva se reakcijom sirovih fosfata i fosforne kiseline. Upotrebom 52...54%-tne kiseline nastaje monohidrat:



a sa superfosforom kiselinom (75% P_2O_5) dobiva se bezvodni produkt, koji sadrži i do 54% P_2O_5 :



Trostruki superfosfat ne sadrži kalcij-sulfata. U tehničkom trostrukom superfosfatu sadržaj hranljivog P_2O_5 iznosi 42...48%, od čega je 95% topljivo u vodi. Tehnički proizvod sadrži i



Sl. 3. Shema ciklonskog mješača za proizvodnju trostrukog superfosfata. 1 plošč, 2 dovod sirovih fosfata, 3 dovod kiseline tangencijalno na plošč, 4 izlaz kaše

do 5% fosforne kiseline. Zbog visokog sadržaja aktivne tvari trostruki superfosfat je vrlo kvalitetno gnojivo, ali i pored toga njegova relativna proizvodnja stagnira. Uzrok tome je sve veća upotreba amonij-fosfata i složenih gnojiva.

Trostruki superfosfat mnogo se proizvodi u preinačenim postrojenjima za obični superfosfat. Postoji, međutim, i nekoliko specijalnih postupaka za njegovu proizvodnju. U jednom od takvih postupaka kao reaktori upotrebljavaju se ciklonski mješači (sl. 3). Sirovi fosfat se dodaje kroz cijev u sredinu mješača uz istodobno tangencijalno prskanje fosfornom kiselinom. Pulpa se skruti za nekoliko sekunda i pada na gumenu transporter, koji je odnosi u skladište. Produkt se granulira samo ako se direktno upotrebljava kao gnojivo. U Jugoslaviji se skoro sav proizvedeni trostruki superfosfat troši za pripremu kompleksnih gnojiva.

Sirovi fosfati fosforitnog tipa, i to samo neke vrste, mogu se u finosamljevenom stanju također upotrijebiti kao umjetno gnojivo. Fosfor postaje pristupačan biljkama tek ako je fosforit samljeven tako da ga barem 90% prelazi kroz sito s otvorima od $63\mu\text{m}$ (10000 očica/cm²). U nas se više ne troši.

Thomasova troska dobiva se kao sporedni proizvod pri dobivanju čelika u Thomasovim konvertorima (v. Čelik, TE3, str. 60). Fino samljevena troska sadrži 15...17% biljkama pristupačnog fosfora. U Jugoslaviji se troska praktički više ne troši.

Termofosfati su gnojiva dobivena alkalnim taljenjem sirovih fosfata uz dodatak SiO₂. Proizvode se u malim količinama.

KALIJEVA GNOJIVA

Kalijeva se gnojiva dobivaju oplemenjivanjem kalijevih soli iz prirodnih nalazišta. Posljednjih se godina sve više upotrebljavaju koncentrirani proizvodi. Iako su kalijeve soli topljive u vodi, kalij se veže u adsorpcijski kompleks tla, gdje duže vremena ostaje fiksiran. Na taj način kalijeva gnojiva imaju produženo djelovanje.

Od kalijevih se spojeva za umjetna gnojiva upotrebljavaju kalij-klorid i kalij-sulfat. Dobivaju se iz kalijevih ruda: silvinita, halita, langbeinita, kainita i drugih (v. Kalij).

Kalij-klorid, KCl, najviše je upotrebljavano pojedinačno kalijevo gnojivo. To je univerzalno gnojivo za sva tla i kulture prije sjetve i za vrijeme vegetacije. Tehnički proizvodi, koji se upotrebljavaju kao umjetno gnojivo, sadrže 40, 50 ili 60% K₂O.

Kalij-sulfat, K₂SO₄, upotrebljava se u prvom redu za kulture kojima smeta klorid-ion: duhan, hmelj, vinova loza, krumpir, voćke. Međutim, zbog visoke cijene njegova je upotreba ograničena. Dobiva se dvostrukom izmjenom iz magnezij-sulfata i kalij-klorida.

VIŠESTRUKA GNOJIVA

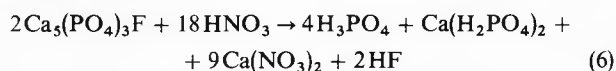
Višestruka gnojiva sadrže dva ili više hranljivih elemenata. Pogodnim izborom formulacije za pojedine kulture i vrstu tla, ta gnojiva mnogo pospješuju industrijski uzgoj bilja. Višestruka gnojiva dijele se na kompleksna i miješana, iako ta podjela nema oštrih granica.

Kompleksna gnojiva

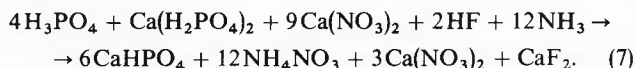
U današnjoj, modernoj agrrotehnici kompleksna su gnojiva najraširenija među svim umjetnim gnojivima. To su produkti kemijskih reakcija, koji mogu sadržavati bilo samo jednu vrstu spoja s više hranljivih elemenata, bilo homogenu smjesu spojeva, od kojih svaki sadrži neki hranljivi element. Upotrebljavaju se u obliku granula homogenog sastava.

U obliku kompleksnih gnojiva u našoj se zemlji 1965. god. u tlo unosilo 34% od svih aktivnih tvari, a 1976. god. čak 68%. U istom se razdoblju sadržaj aktivnih tvari u kompleksnim gnojivima povećao sa 23,9 na 43%.

Nitrofosfati nastaju razgradnjom sirovih fosfata dušičnom kiselinom:



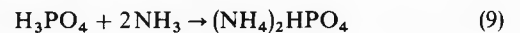
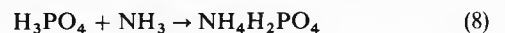
te obradom nastalih produkata s amonijakom:



Zbog velike higroskopnosti kalcij-nitrata s tim se produktom vrlo teško rukuje, pa se kalcij-nitrat nastoji ukloniti. Postupci za proizvodnju nitrofosfata razlikuju se prema načinu uklanjanja kalcij-nitrata. *Frakcijskom kristalizacijom* smjese produkta, koja se nalazi u obliku kaše, izdvaja se kalcij-nitrat, koji se zatim centrifugiranjem odijeli i suši. Kalcij-nitrat se može prevesti u amonij-nitrat i također upotrijebiti kao umjetno gnojivo. Kaša, zaostala nakon odvajanja kalcij-nitrata, ima najčešće formulaciju 20 : 20 : 0 ili 20 : 30 : 0, a dodatkom kalij-klorida može se dobiti kompleksno gnojivo formulacije 17 : 17 : 17 ili 13 : 13 : 26 i sl. *Sulfonitratnim postupkom* se iz kaše pomoću sumporne kiseline ili amonij-sulfata taloži kalcij-sulfat, koji pri tom razrjeđuje dobiveno gnojivo. Formulacija takvog proizvoda je 16 : 16 : 0, a uz dodatak kalij-klorida 12 : 12 : 12. U *fosfornitratnom postupku* pored sumporne upotrebljava se i fosforna kiselina, koja povećava količinu vodotopljivog P₂O₅ do najviše 70%. Osnovne formulacije su 20 : 20 : 0 do 17 : 35 : 0. Jedino se ovim postupkom mogu dobiti formulacije sa znatno više fosfora od dušika. *Karbonitratni postupak* upotrebljava ugljik-dioksid za taloženje viška Ca-iona. Stvoreni kalcij-karbonat ostaje u gnojivu, te se zato postižu nešto niže koncentracije hranljivih elemenata (formulacije 16 : 13 : 0 ili 20 : 10 : 0). Dodatkom KCl dobivaju se formulacije 13 : 10 : 12, odnosno 17 : 8 : 9. Postupak može biti vrlo ekonomičan ako troši CO₂, koji se dobiva u velikim količinama u proizvodnji amonijaka. Takav postupak posjeduje tvornica INA — Petrokemija u Kutini.

Amonij-fosfati dobivaju posljednjih godina sve više na značenju, pa im je nakon uree u posljednjem deceniju proizvodnja najviše narasla. Tome najviše pridonosi visoki sadržaj hranjiva i poboljšani tehnološki postupci. S uspjehom se kao gnojiva primjenjuju amonij-dihidrogenfosfat, NH₄H₂PO₄ i amonij-hidrogenfosfat, (NH₄)₂HPO₄ (v. Dušik, TE3, str. 501). Formulacije tih gnojiva u obliku tehničkog proizvoda iznose 12 : 61 : 0, odnosno 21 : 53 : 0. Nedostatak je amonij-hidrogenfosfata da lako otpušta amonijak.

Amonij-fosfati se često ne proizvode kao čisti, pojedinačni spojevi, već se pripravlja njihova smjesa. Dobivaju se neutralizacijom fosforne kiseline s amonijakom:



Proizvodni procesi, kojih danas ima nekoliko, nisu komplicirani i ne zahtijevaju skupu opremu, osobito ako se radi sa skupljom, termičkom fosfornom kiselinom. U tu se svrhu mogu jednostavno adaptirati postrojenja za proizvodnju amonij-sulfata iz koksnog plina, što su mnogi proizvođači umjetnih gnojiva učinili.

Amonij-fosfati upotrebljavaju se pretežno za pripremu trojnih kompleksnih gnojiva.

Smjesa amonij-fosfata i drugih hranljivih spojeva. Amonij-fosfati rijetko se upotrebljavaju kao direktno gnojivo zbog niskog sadržaja dušika u odnosu na fosfor. Taj se odnos može poboljšati kombiniranjem amonij-fosfata s drugim hranljivim spojevima. Prvo se pokušalo miješanjem amonij-fosfata s amonij-sulfatom, te su se dobile formulacije 16 : 20 : 0 i 19 : 19 : 0. Uspješnije su kombinacije amonij-fosfata i amonij-nitrata s formulacijama 30 : 10 : 0 i 25 : 25 : 0. Kombinacijom najkoncentriranijih gnojiva, amonij-fosfata i uree postižu se vrlo povoljne formulacije 29 : 35 : 0, 29 : 29 : 0 i 37 : 17 : 0. Ako se ovim smjesama dodaju kalijeve spojevi, dobivaju se kompletna trojna gnojiva visokih koncentracija. U proizvodnim postupcima, u kojima se upotrebljavaju smjese dušične i fosforne kiseline, te amonijom i uvođenjem taline uree u reakciju direktno iz reaktora s amonij-fosfatima, dobivaju se gnojiva dobrih fizičkih svojstava i velike koncentracije aktivne tvari.

Kalij-fosfati. Gnojiva na bazi kalij-fosfata binarna su umjetna gnojiva s velikim koncentracijama aktivnih tvari. Najvažniji je među njima kalij-metafosfat, KPO₃, koji je za biljke vrlo hranljiv. Međutim, veliki troškovi proizvodnje ograničavaju njihovu upotrebu.

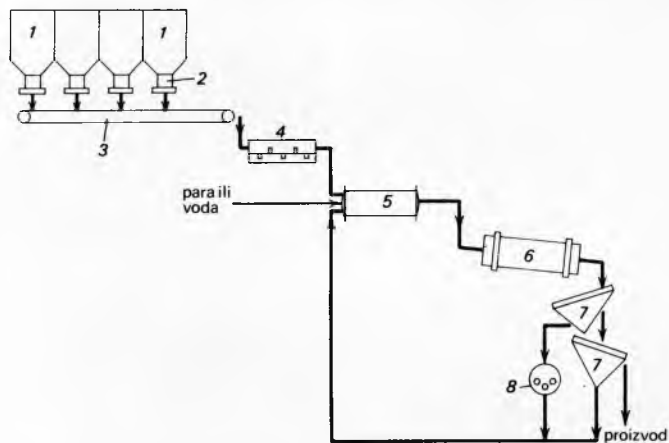
Kalij-nitrat sadrži 46,5% K₂O i svega 14% dušika. Da bi se mogao upotrijebiti kao gnojivo, potrebno mu je dodati dušičnu komponentu. Nalazi se u prirodi primiješan u čilskoj

salitri. Nema širu primjenu kao gnojivo, a tek su posljednjih godina razvijeni proizvodni postupci, koji bi mogli omogućiti veću primjenu kalij-nitrata, npr. umjesto kalij-sulfata za biljke osjetljive na KCl.

Tekuća složena gnojiva vodene su otopine, koje sadrže N:P ili N:P:K hranjiva u različitim omjerima. Osnovne sastojke čine fosforna kiselina, amonijak, amonij-nitrat, urea i kalijeve soli.

Miješana gnojiva

Miješana gnojiva su smjese krutih pojedinačnih gnojiva u praškastom ili granuliranom obliku. Proizvode se na taj način da se pojedinačna gnojiva ispuštaju iz bunkera (sl. 4) kroz uređaj za doziranje na transportnu traku i odvede u mješač na homogenizaciju. Nastala smjesa gnojiva vodi se zatim u granulator, u koji se za pospešavanje granulacije dodaje voda ili vodena para. Suvišna vlaga uklanja se u sušioniku, a željena granulacija se postiže prosijavanjem kroz dva sita. Krupnija



Sl. 4. Postrojenja za proizvodnju miješanih granuliranih gnojiva. 1 bunker za sirovine, 2 dozatori, 3 transportna traka, 4 homogenizator, 5 granulator, 6 sušionik, 7 sita, 8 mlin za grubu frakciju

frakcija se melje u mlinu i vraća u granulator. Često se u granulator uvode amonijak ili neka kiselina radi povišenja sadržaja dušika, ali se tada radi o kompleksnim, a ne miješanim gnojivima.

U SAD je vrlo rašireno miješanje prije granuliranih pojedinačnih gnojiva. Taj se postupak naziva *bulk blending* i pogodan je zbog toga što se za svakog potrošača može prirediti željena formulacija gnojiva.

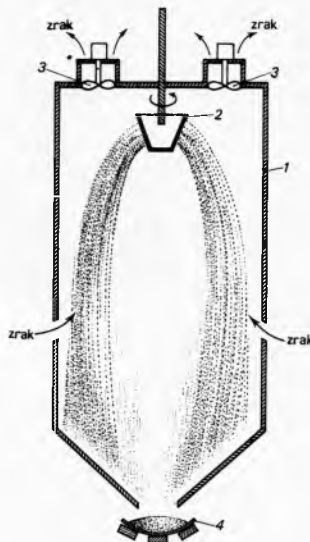
Prilikom miješanja različitih gnojiva može doći do njihove međusobne reakcije, a na taj način i do gubitka hranjiva, stvaranja gruda i sl. Da se takve nezgode izbjegnu, u priručnicima postoje tablice o dozvoljenim mogućnostima miješanja različitih gnojiva.

Završna obrada i rukovanje gnojivima

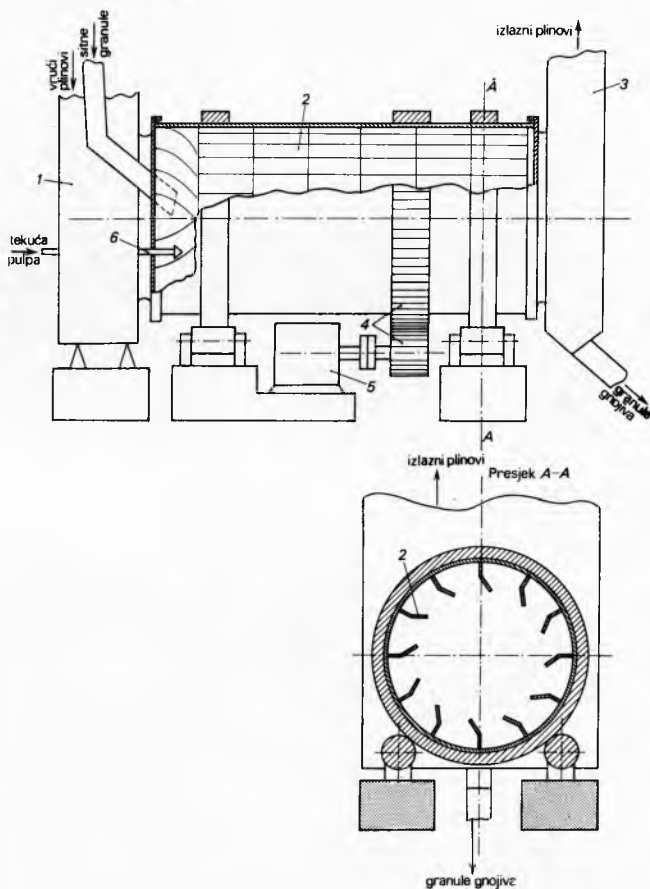
Umjetna su gnojiva kao produkti kemijskih reakcija najčešće prah ili sitni kristali. U takvom su obliku nepogodna za upotrebu zbog jakog prašenja, koje je štetno po zdravlje, zbog otežanog mehaničkog rasturanja i nemogućnosti primjene iz aviona, jer ih raznosi i slabi vjetar. Velike površine praškastih gnojiva navlače vlagu iz zraka, te se sljepljuju i stvaraju grude. Njihovo ponovno usitnjavanje je mukotrpan, nezdrav i skup posao. *Granuliranjem* gnojiva spomenuti se nedostaci mogu ukloniti. Granule mogu biti različitog oblika, a veličina im iznosi 1-5mm. Poželjno je da što više granula ima veličinu 2-4mm.

U industriji umjetnih gnojiva upotrebljava se veći broj različitih metoda i aparata za granuliranje. *Priliranje* je postupak u kojem se zagrijana bezvodna talina gnojiva pod tlakom rasprskava kroz sapnice, koje se nalaze na vrhu tornja, visokog obično iznad 20m (sl. 5). Kapljice taline padaju kroz

struju zraka i hlađenjem se pretvaraju u granule. Prevelike i premale granule sijanjem se odvajaju i vraćaju na taljenje.



Sl. 5. Shema uređaja za priliranje umjetnih gnojiva. 1 toranj, 2 rotacijski konus sa sapnicama za raspršivanje taline gnojiva, 3 ventilatori za protustrujno hlađenje kapljica taline, 4 transportna traka za izvoženje gnojiva



Sl. 6. Uređaj za granuliranje umjetnih gnojiva (sferodajzer). 1 plašt za ulaz vrućih plinova, 2 lopatice za podizanje sitnih granula, 3 plašt za izlaz plinova i granula, 4 pogonski zupčanici, 5 elektromotor, 6 cijev sa sapnicom za raspršivanje pulpe gnojiva

Umjetna se gnojiva često granuliraju u tzv. *sferodajzerima* (sl. 6). To su veliki rotacijski bubnjevi duljine 12m i širine 4,5m. Za vrijeme vrtnje lopatice bubnja, koje se nalaze na obodu, podižu sitne čestice gnojiva i istresaju ih na određenoj visini, stvarajući zavjesu padajućih granula. Na tu se zavjesu kroz sapnice štrca kaša tog istog gnojiva s 20-30% vode. U istom se smjeru u bubanj upuhavaju vrući plinovi iz posebnih peći. Ti plinovi suše sloj kaše poprskan na granulama. Tim se

postupkom dobivaju vrlo čvrste granule, prosušene po slojevima. Na kraju bubnja granule se sijanjem klasiraju. Presitne se vraćaju u bubanj, a prekrupne se melju i otapaju u kaši. Kapacitet sferodajzera može biti i do 650t na dan.

Granulirati se može i u dvostrukim mješačima s pužnim segmentima. Praškasto se gnojivo mješa s vodom (3...8%) i uvodi na početak granulatora. Mješači s pužnim segmentima potiskuju gnojivo, te dolazi do granulacije. Gotove granule se suše i prosijavaju. Pored spomenutih načina postoji još nekoliko postupaka za granuliranje pomoću tanjurastih, vrtložnih i tlačnih granulatora i sl.

Kondicioniranje je postupak kojim se sprečava stvaranje gruda zbog vlage i fizičkih ili kemijskih interakcija u gomili granula. Granule se mogu najjednostavnije kondicionirati zaprašivanjem njihove površine u rotacijskim bubnjevima s 1...2% inerte prašine (npr. s vapnencom, dolomitom, infuzorijskom zemljom i sl.) ili s tekućim, površinski aktivnim sredstvima (alifatski amini, alkilarilsulfonati) u količini 0,1...0,3%. Rjeđe se kondicionira sa sumporom ili polietilenom, koji tvore prevlake na površini granula.

Skladištenje, pakovanje, transport i razbacivanje gnojiva. Zbog kontinuirane godišnje proizvodnje, a sezonske upotrebe u jesen i proljeće, potrebno je u tvornicama skladištiti velike količine umjetnih gnojiva u specijalnim skladištima. Ona moraju biti suha, ponekad i klimatizirana, te opremljena mehanizacijom za prijem i odašiljanje gnojiva. Kapacitet skladišta je obično 20...50kt, ali može biti i znatno veći. Takva se skladišta najčešće pune pomoću transportnih traka koje se nalaze ispod krova, tako da gnojivo pada i može stvoriti visoku gomilu. Prazne se strugačima (scraperima), kojima se gnojivo dostavlja na transportne trake u posebnim kanalima u podu ili na nosačima na zidu, a odatle se šalju na pakovanje ili na otpremu u rasutom stanju.

Umjetna su se gnojiva ranije pakirala i transportirala u višeslojnim papirnatim bitumeniziranim vrećama. Danas se upotrebljavaju jednostruke vreće iz polietilena ili polivinil-klorida, u koje stane 50kg gnojiva. Jednostavne se vreće zatvaraju tako da im se otvor zavari. U specijalnim, ventilskim vrećama plastični jezičac nalegne na otvor i zatvori ga kada je vreća puna. S plastičnim se vrećama lakše manipulira i gnojivo se bolje i duže može u njima sačuvati. Takve je vreće moguće ponekad držati i na otvorenom prostoru bez opasnosti da se gnojivo djelovanjem atmosferskih utjecaja uništi. Posljednjih se godina upotrebljavaju i ojačane plastične vreće za 200...1000kg gnojiva. Gnojivo se transportira i u rasutom stanju. Taj je način transporta vrlo ekonomičan jer nisu potrebne vreće, a gnojivo se može lakše i brže utovariti i istovariti. Međutim, za to su potrebna specijalna vozila te izgrađeni putovi do samog mjesta potrošnje, a za velike potrošače i spremnici za rasuto gnojivo. Na malom, individualnom posjedu gnojivo se razbacuje ručno, pri čemu je radni učinak mali, a razbacivanje nejednoliko. Suвременa je poljoprivreda nezamisliva bez mehaničkog razbacivanja gnojiva. Za to postoji više vrsta strojeva. Česti su oni koji gnojivo razbacuju s rotirajuće ploče na koju padaju granule gnojiva. U upotrebi su i strojevi u kojima se na dnu spremnika nalazi pužni vijak, beskonačni lanac ili slični uređaj, koji razbacuje gnojivo. Veliki kompleksi zemljišta gnoje se često razbacivanjem gnojiva iz aviona. Na taj se način gnojivo jednoličnije raspodijeli po zemljištu. U jednom letu avion može ponijeti 500...800kg gnojiva, a dnevno može pognojiti 200...300 hektara.

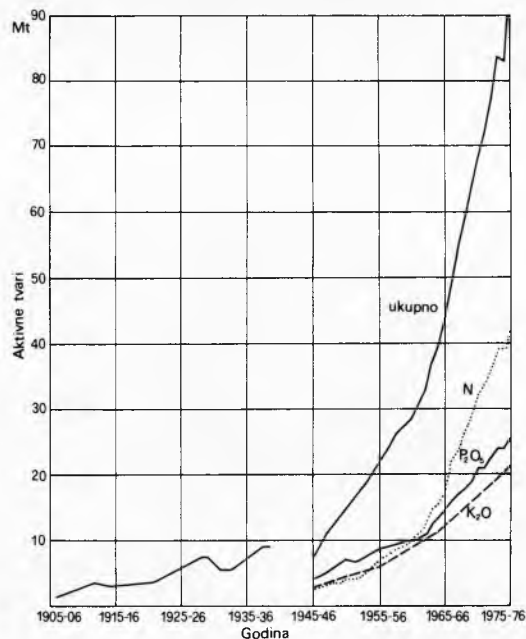
Tekuća se gnojiva unose u tlo pod tlakom, te je za to potrebna specijalna oprema. Mogu se primijeniti i folijarno, tj. prskanjem lišća, najčešće u smjesi s kemijskim sredstvima za zaštitu bilja.

PROIZVODNJA I POTROŠNJA UMJETNIH GNOJIVA

Svjetska proizvodnja i potrošnja. Počeci industrije umjetnih gnojiva nešto su stariji od 100 godina, a veća potrošnja umjetnih gnojiva započinje tek početkom ovog vijeka. Početkom prvoga svjetskog rata ona iznosi godišnje oko 4Mt, tokom rata opada, a zatim raste sve do ekonomske krize 30-tih godina (sl. 7).

Slijedi pad i stagnacija, a zatim opet porast do početka drugoga svjetskog rata. Tek njegovim završetkom potrošnja se veoma povećava. U slijedećih 17 godina (do 1962-63. god.) potrošnja se učeterostručila i nastavila stopom porasta 7...10% godišnje. Nagli porast cijena nafte na svjetskom tržištu utjecao je i na troškove proizvodnje gnojiva, tako da su 1973-74. godine dušična gnojiva poskupila oko šest puta, a fosforna oko četiri puta. To je tada smanjilo potrošnju umjetnih gnojiva. Nakon sniženja i stabilizacije cijena potrošnja je nastavila rasti kao i ranijih godina.

Zbog velikog porasta potrošnje industrija umjetnih gnojiva udvostručila je svoje proizvodne kapacitete svakih 8...9 godina. Takvo povećanje proizvodnje veoma je utjecalo na razvoj tehnologije, tako da se tehnološki konzervativna grupacija proizvođača gnojiva (oko 25 godina prije) ubrzano preorijentirala na nove tehnološke postupke. Pored novih postupaka i stari procesi postavljeni su na nove osnove, što je omogućilo vrlo velika povećanja kapaciteta proizvodnje. Proizvodnja umjetnih gnojiva uspješno je slijedila porast potražnje. Danas, međutim, postoje i neiskorišteni proizvodni kapaciteti.



Sl. 7. Svjetska potrošnja umjetnih gnojiva

Tablica 1

SVJETSKA PROIZVODNJA UMJETNIH GNOJIVA
(Mt AKTIVNE TVARI)

Vrsta gnojiva	Godina proizvodnje						
	1969 1970	1970 1971	1971 1972	1972 1973	1973 1974	1974 1975	1975
Dušična (N)	30,2	33,0	35,0	37,8	40,5	42,2	43,3
Fosforna (P ₂ O ₅)	19,2	20,7	22,4	23,8	25,2	25,7	25,3
Kalijeva (K ₂ O)	16,9	17,8	19,4	20,2	22,2	23,8	22,8
Ukupno (N + P ₂ O ₅ + K ₂ O)	66,3	71,5	76,8	81,8	87,9	91,7	91,4

Svjetska proizvodnja umjetnih gnojiva u posljednjih nekoliko godina prikazana je u tabl. 1, a udjel različitih vrsta dušičnih i fosfornih gnojiva u ukupnoj proizvodnji u tabl. 2 i tabl. 3. Potrošnja umjetnih gnojiva u različitim područjima svijeta prikazana je u tabl. 4. Zanimljivi su podaci o potrošnji umjetnih gnojiva po hektaru obradive površine i po stanovniku (tabl. 5). U zemljama Bliskog i Dalekog istoka proizvodnja se u posljednjoj deceniji povećala 5...10 puta. To se u prvom redu odnosi na Kinu, Indiju, Pakistan i zemlje proizvođače nafte.

Međutim, te zemlje još uvijek nisu u stanju da podmire svoje potrebe. Veliki napredak u proizvodnji umjetnih gnojiva učinile su socijalističke zemlje.

Tablica 2

UDJEL RAZLIČITIH DUŠIČNIH GNOJIVA U SVJETSKOJ PROIZVODNJI (U % OD UKUPNOG N)

Vrsta gnojiva	1960—61	1972—73
Urea	7	22
NPK	18	22
Amonij-nitrat	14	19
KAN	17	9
Amonij-sulfat	27	9
NH ₃ , amonijakati i ostala dušična gnojiva	17	19
Ukupno	100	100

Tablica 3

UDJEL RAZLIČITIH FOSFORNIH GNOJIVA U SVJETSKOJ PROIZVODNJI (U % OD UKUPNOG P₂O₅)

Vrsta gnojiva	prosjeak 1961—66	1973—74
Superfosfat	43	29
Amonij-fosfati	8	18
Kompleksna	11	15
Trostruki superfosfat	14	13
Thomasova troska	13	7
Ostala fosforna gnojiva	11	18
Ukupno	100	100

Tablica 4

POTROŠNJA UMJETNIH GNOJIVA (U %) U RAZLIČITIM PODRUČJIMA SVIJETA

Područje	1964—65			1974—75		
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Evropa (bez SSSR)	35,6	40,6	49,1	28,9	35,0	41,1
Azija (bez SSSR)	19,2	11,4	8,4	24,0	16,8	11,3
Amerika (bez SAD)	5,2	5,0	3,5	6,3	8,8	6,0
Afrika	3,1	2,4	1,4	2,8	3,2	1,8
Oceanija	0,5	8,7	1,4	0,5	4,2	1,1
SAD	25,7	22,7	23,3	20,1	17,9	20,1
SSSR	10,7	9,2	12,9	17,4	14,1	18,6
Ukupno	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tablica 5

POTROŠNJA UMJETNIH GNOJIVA PO HEKTARU OBRADIVE POVRŠINE* I PO STANOVNIKU U RAZLIČITIM DIJELOVIMA SVIJETA

Područje	N + P ₂ O ₅ + K ₂ O kg/hektar		N + P ₂ O ₅ + K ₂ O kg/stanovnik	
	1964	1974	1964	1974
	Evropa (bez SSSR)	111,6	191,3	39,2
Azija (bez SSSR)	12,5	32,4	3,3	7,1
Amerika (bez SAD)	43,5	65,2	7,9	14,3
Afrika	5,0	10,0	3,8	5,8
Oceanija	38,5	29,5	70,9	83,6
SAD	55,3	76,7	51,8	83,1
SSSR	19,5	58,8	19,6	50,3
Jugoslavija	55,2	84,3	20,5	31,9
Svijet ukupno	29,3	54,1	11,9	21,0

* Obuhvaćene su obradive površine i uzgajani pašnjaci

Proizvodnja i potrošnja umjetnih gnojiva u Jugoslaviji. Prije drugoga svjetskog rata upotrebljavalo se u našoj zemlji vrlo malo umjetnih gnojiva. Njihova ukupna potrošnja između dva rata ocjenjuje se na 580kt finalnih proizvoda. Od fosfornih gnojiva proizvodio se samo superfosfat, ali i pored izvoza, kapaciteti proizvodnje su bili znatno neiskorišteni. Slično je

bilo i s kalcij-cijanamidom, jedinim dušičnim gnojivom koje se u to vrijeme proizvodilo. I tu je svega 50% proizvodnih kapaciteta bilo u pogonu. U zemlji se trošila samo 1/4 proizvodnje, a ostatak se izvezio. Od ostalih dušičnih gnojiva upotrebljavala se još čilska salitra i amonij-sulfat.

Poslije drugoga svjetskog rata, oko 1954. godine započine porast potražnje mineralnih gnojiva. Veća industrijska proizvodnja počinje 1956. godine u Zorki u Šapcu i Zorki u Subotici, a zatim se puštaju u pogon postrojenja za proizvodnju miješanih gnojiva, od kojih se dio počinje granulirati 1958. godine.

Tablica 6

PROIZVODNJA I POTROŠNJA UMJETNIH GNOJIVA U JUGOSLAVIJI (kt AKTIVNIH TVARI)

Godina	Dušična gnojiva (N)		Fosforna gnojiva (P ₂ O ₅)		Kalijeva gnojiva (K ₂ O)		Ukupno (N + P ₂ O ₅ + K ₂ O)	
	Proizv.	Potroš.	Proizv.	Potroš.	Proizv.*	Potroš.	Proizv.	Potroš.
1962	17	135	104	112	52	47	173	294
1963	74	152	138	149	120	98	332	399
1964	106	167	170	127	113	115	389	409
1965	112	166	141	151	100	100	353	417
1966	129	198	202	145	117	123	448	466
1967	126	207	194	178	102	120	422	505
1968	174	270	189	159	99	123	462	552
1969	274	283	196	183	116	117	586	583
1970	308	294	196	182	177	156	681	632
1971	355	333	238	175	207	161	800	669
1972	391	340	246	205	200	173	837	718
1973	406	339	283	193	206	174	895	706
1974	394	350	252	165	219	159	865	674
1975	404	360	257	197	187	163	848	720
1976	434	359	244	233	188	163	866	755

* Uvozna kalijeva sol upotrijebljena u proizvodnji kompleksnih gnojiva

Tablica 7

VRSTE I KOLIČINE UMJETNIH GNOJIVA PROIZVEDENE U JUGOSLAVIJI U 1976. GODINI

Vrste gnojiva i aktivne tvari	Gotovi proizvod kt	Aktivne tvari kt	Proizvođači***
Kompleksna gnojiva (N + P ₂ O ₅ + K ₂ O)	1190	510,2	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9
Miješana gnojiva (N + P ₂ O ₅ + K ₂ O)	158	42,2	3, 5, 7, 9
KAN (N)	720	194,4	1, 2, 8, 10
Urea (N)	185	85,2	1, 2
Amonij-sulfat (N)	13	2,3	8
Superfosfat (P ₂ O ₅)	287* 168**	60,3* 30,2**	3, 4, 5, 7
Trostruki superfosfat (P ₂ O ₅)	122* 3**	54,9* 1,5**	3, 4, 7
Ukupno	2437	866,0	

* Ukupna količina, od koje se veći dio troši u proizvodnji kompleksnih i miješanih gnojiva.

** Preostala količina za tržište.

*** Brojevi označuju slijedeće proizvođače:

1 INA-Petrokemija Kutina, Kutina, 2 Hemijska industrija Pančevo, Pančevo, 3 Hemijska industrija Zorka, Šabac, 4 RTB-Bor Industrija hemijskih proizvoda, Prahovo, 5 RTB-Bor Hemijska industrija Zorka, Subotica, 6 RTB-Bor Fabrika mineralnih đubriva, Novi Sad, 7 RMHK Trepča — Hemijska industrija, Kosovska Mitrovica, 8 Koksno-hemijski kombinat Boris Kidrič, Lukavac, 9 Tovarna dušika Ruše, Ruše, 10 Kombinatsko, Obilić (Pristina)

Veća i suvremenija industrijska proizvodnja umjetnih gnojiva počela je u Jugoslaviji 1962. godine, kada je u Prahovu, u sklopu Rudarsko topioničarskog basena iz Bora proradila tvornica superfosfata, tada jedna od najvećih u Evropi. Iste godine koksara Boris Kidrič u Lukavcu počinje s proizvodnjom smjese kalcij-karbonata i amonij-nitrata, KAN (20,5% N) na bazi amonijaka iz koksog plina. Hemijska industrija Pančevo

pušta 1963. god. u rad tvornicu sintetskog amonijaka, iz kojeg za tržište također proizvodi KAN (20,5%N). Obje industrije Zorka te godine povećavaju kapacitete za proizvodnju miješanih granuliranih gnojiva, a 1964. god. počinje ih proizvoditi i *Tovarna dušika Ruše* pokraj Maribora. Uskoro nakon toga bila je završena tvornica *Trepča* u Kosovskoj Mitrovici.

U Jugoslaviji se 1964. god. proizvodilo 1,2Mt superfosfata (~200kt P_2O_5). Zbog niskih koncentracija fosforne komponente u tom gnojivu i zbog nedostatka dušičnih gnojiva pristupilo se tada preorijentaciji proizvodnje i gradnji novih kapaciteta. Tako je 1968. završena tvornica *INA-Petrokemija* u Kutini, koja pored KAN prva počinje proizvoditi ureu i kompleksna gnojiva. Iste godine *Industrija hemijskih proizvoda* u Prahovu započinje proizvodnju fosforne kiseline, a polovinu kapaciteta za superfosfat prerađuje za proizvodnju trostrukog superfosfata. *Hemijska industrija Pančevo* proširuje 1969. godine kapacitete i asortiman proizvodnjom uree i kompleksnih gnojiva, a iste godine *Zorka* u Šapcu pušta na pogon postrojenje za proizvodnju fosforne kiseline. Kompleksna gnojiva je na tržište počela isporučivati i *Fabrika mineralnih đubriva* iz Novog Sada, koja je izgrađena 1970. godine. *Kosovo*, tvornica za KAN u Obiliću kraj Prištine i novi pogon fosforne kiseline u *Trepči* u Kosovskoj Mitrovici proradili su 1975. godine. Sada se u tvornici *INA-Petrokemija* u Kutini grade novi pogoni, koji će omogućiti veliko proširenje proizvodnje i asortimana umjetnih gnojiva. U pripremnoj fazi je još nekoliko objekata. U posljednjih deset godina posebno se povećala koncentracija aktivnih tvari u umjetnim gnojivima proizvedenim u jugoslavenskim tvornicama. Sadržaj dušika u KAN povećan je od 20,5% na 27%, urea ga sadrži 46%, a sadržaj je hranjiva u prosjeku 43% u kompleksnim i 26% u miješanim gnojivima. Upotrebljavaju se uglavnom samo granulirana gnojiva, te se danas jugoslavenska industrija umjetnih gnojiva po svom asortimanu i tehnološkim procesima nalazi na razini razvijenih zemalja.

Statistički prikaz proizvodnje i potrošnje umjetnih gnojiva u vremenu od 1962. do 1976. godine prikazan je u tabl. 6, a glavne vrste umjetnih gnojiva i njihove količine proizvedene u 1976. godini navedene su u tabl. 7.

LIT.: J. R. Van Wazer, Phosphorus and its compounds, vol. 2, Interscience, New York 1961. — V. Sauchelli, Chemistry and technology of fertilizers, Reinhold Publ. Co., New York 1963. — D. W. Bixby, D. L. Rucker, S. L. Tisdale, Phosphatic fertilizers, The Sulphur Institute, Washington D. C. *1966. — M. Pozin, Tehnologija veštačkih đubriva, Tehnička knjiga, Beograd 1967 (prijevod s ruskog). — A. Šrekaj, S. Pamić, V. Mance, Kemijska sredstva u službi poljoprivrede i šumarstva, Zadržna štampa, Zagreb 1967. — I. Moldovan, N. Popović, G. Chivu, The technology of mineral fertilizers, The British Sulphur Corp., London 1969. — Ž. Popović, M. Glintić, M. Jekić, Priručnik o đubrivima i đubrenju, Zadržna knjiga, Beograd 1969. — A. A. Соколовский, E. B. Ятке, Технология минеральных удобрений и кислот, Химия, Москва 1971. — G. W. Cooke, Fertilizing for maximum yield, Crosby, Lockwood & Son Ltd., London 1972. — A. Schmidt, Chemie und Technologie der Düngemittelherstellung, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1972. — V. Mihalić, Opća proizvodnja bilja, Školska knjiga, Zagreb 1976.

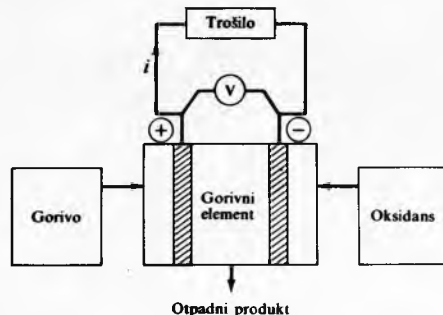
B. Čavić

GORIVNI ELEMENTI, elektrokemijski uređaji koji služe za neposrednu konverziju kemijske energije, sadržane u nekom kemijskom elementu ili spoju, u istosmjernu električnu struju. Gorivni se element, isto tako kao i baterija, sastoji iz dviju elektroda uronjenih u isti elektrolit. Na anodi gorivnog elementa oksidira se gorivo, tj. neki kemijski element ili spoj visokog sadržaja unutrašnje energije. Elektroni, proizvedeni oksidacijom goriva, odvođe se od anode vanjskim krugom vodiča i preko trošila (otpornik, električni motor istosmjerne struje, žarulja i sl.) do katode. Na katodi neki se drugi element ili spoj (oksidans) reducira zahvatom elektrona proizvedenih na anodi. Produkti reakcije, negativni i pozitivni ioni, spajaju se u elektrolitu, a nastali produkt odvođi se iz gorivnog elementa. Često je konačni produkt reakcije isti kao da je gorivo izgorjelo u oksidansu uz direktnu pretvorbu kemijske u unutrašnju termičku energiju. Odatle i potječe naziv *gorivni element*.

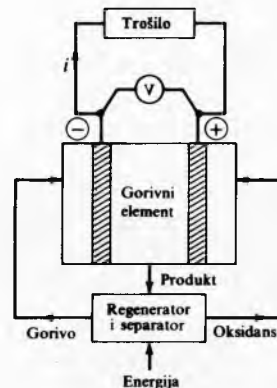
Gorivni elementi visoko su djelotvorni pretvarači energije. Bez pokretnih su dijelova i rade bez buke. Primjena gorivnih

elemenata ograničena je za sada na svemirske letjelice i u neke vojne svrhe, dakle tamo gdje visoka nabavna cijena nije primarna.

Prema načinu rada gorivni se elementi razvrstavaju u primarne i sekundarne. U primarnim gorivnim elementima gorivo i oksidans dovode se iz vanjskih spremnika, a produkt reakcije se odbacuje (sl. 1). U sekundarnim, regenerativnim gorivnim elementima produkt reakcije se regenerira u polazne reaktante (sl. 2) uz utrošak energije (npr. termičke, električne). Za regeneraciju se može upotrijebiti i Sunčeva energija, te radijacijska energija iz nuklearnih reaktora ili fisionih produkata dugog vremena poluraspada. Produkti se mogu regenerirati u gorivnom elementu ili izvan njega, kontinuirano ili u ciklusima. Primarni gorivni element sličan je po principu rada bateriji, po tome što su oba proizvođači električne energije. Sekundarni gorivni element sličan je akumulatoru jer su oba samo sredstvo za posredno uskladištavanje energije.



Sl. 1. Primarni gorivni element: gorivo i oksidans dopremaju se iz rezervoara na anodu, odnosno katodu; produkti reakcije odvođe se iz elementa i odbacuju



Sl. 2. Sekundarni gorivni element: gorivo i oksidans dovode se na anodu, odnosno na katodu iz regeneratora, u koji se vraćaju produkti reakcije; u regeneratoru se odvija proces suprotan onome u gorivnom elementu pomoću energije iz vanjskog izvora

Gorivni element otkrio je W. R. Grove 1839. godine opažanjem, da se obratom elektrolize vode, tj. dovođenjem vodika na jednu i kisika na drugu elektrodu može dobiti električna struja. Svoje eksperimente opisao je 1842. kada govori o *plinskoj voltinjoj bateriji*. Grove je prvi opazio da se električna struja stvara na mjestu dodira triju faza: plinske (vodik ili kisik), tekuće (vodljivi elektrolit) i čvrste (platinska elektroda). Opazio je također da jakost struje određuje *aktivna površina* elektrode, te je stoga počeo eksperimentirati sa spužvastom platnom, poroznim metalom velike specifične površine. Tako je ne samo otkrio gorivni element nego je zacrtao i problematiku istraživanja za više od jednog stoljeća.

Groveova zapažanja obnovili su tek 1889. godine L. Mond i C. Langer. Oni su gorivnom elementu vodik-kisik dodali separator, poroznu, vodljivu membranu za odvajanje anodnog i katodnog prostora, smanjujući mu na taj način dimenzije. Krajem XIX stoljeća W. Ostwald i W. Nernst upozorili su na termodinamičke osnove konverzije energije i definirali termin *gorivni element*. Iz tog doba poznati su pokušaji W. W. Jaquesa da kemijsku energiju ugljena iskoristi u gorivnom elementu. Iako su na razvoju gorivnih elemenata teorijski i eksperimentalno radili mnogi istaknuti kemičari i elektrokemičari (uz već spomenute još i F. Haber, K. A. Hofmann i E. Baur), moderna, tehnički primjenjiva rješenja počinju tek radom engleskog istraživača F. T. Bacona 1932. godine.