

POVIJEST KEMIJE I KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Povijest proizvodnje kalcijeva karbida u Hrvatskoj (1897. – 1945.)

N. Raos*

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, 10 000 Zagreb

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License

Sažetak

Danas je kalcijev karbid, CaC_2 , sporedni produkt, no u prošlom je stoljeću bio glavni proizvod bazne kemijske industrije. U radu je prikazano njegovo otkriće, početak proizvodnje na prijelazu 19. u 20. stoljeće te primjene. Poseban je naglasak dan na povijest dviju hrvatskih tvornica za proizvodnju kalcijeva karbida i cijanamida, prve u Dugom Ratu pokraj Splita od 1914. do 1979. i druge, u Skradinu i Šibeniku, od 1897. do 1945. Ukazano je i na svjetske ekološke probleme proizvodnje kalcijeva karbida i drugih proizvoda dobivenih iz kalcijeva karbida, emisiju ugljikova dioksida te onečišćenje okoliša živom (masovno trovanje u zaljevu Minamata, Japan).

Ključne riječi

Dugi Rat, TEF-Šibenik, Minamata (Japan), kalcijev karbid, kalcijev cijanamid, ferolegure

Uvod

Uz sumpornu kiselinu i sodu kalcijev karbid (CaC_2) najvažniji je proizvod bazne kemijske industrije. Ili, točnije rečeno, dok su ovi prvi još i danas najtraženiji anorganski proizvodi (proizvodnja sumporne kiseline iznosila je 2016. godine 267 milijuna tona,¹ a sode 3 milijuna tona, 2014. godine²), karbid se danas proizvodi praktički samo u Kini, na koju otpada čak 96 % proizvodnje i potrošnje u svijetu (oko 20 mil. t godišnje).^{3,4} Zašto je to tako treba prije svega tražiti u novim tehnološkim rješenjima: kineske peći imaju šest elektroda i snagu 90 MW s radnim naponom 250–500 V,** a usto su riješili problem iskorištavanja plinova i prašine iz peći te kalcijeva hidroksida zaostalog nakon razvijanja acetilena uz posvemašnu automatizaciju proizvodnje.³ No u ostatku svijeta proizvodnja kalcijeva karbida opada od šezdesetih i sedamdesetih godina prošloga stoljeća, kada je 1962. godine zabilježen vrhunac od 8 milijuna tona, s time da je 90 % proizvodnje otpadalo na Sjevernu Ameriku, Europu i Sovjetski Savez.⁵ Razlog je prelazak s ugljena na naftu i prirodni plin, točnije na petrokemijsku tehnologiju. Svoju je ulogu u takvom slijedu događaja odigrala i briga za okoliš jer je tu riječ o izrazito prljavoj tehnologiji. Emisija ugljikova dioksida od 60 mil. t pri proizvodnji kalcijeva karbida znatno pridonosi kineskoj emisiji tog stakleničkog plina u baznoj kemijskoj industriji (233 mil. t u 2013. godini).⁶ Upotreba pak živinog katalizatora pri sintezi acetaldehida, hidriranjem acetilena

($\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$) u japanskoj tvornici Chisso Minamata dovela je do ekološke katastrofe u istoimenom zaljevu.^{7,8} U epidemiji koja je izbila 1956. umrlo je, prema službenim statistikama, 1484 ljudi od ukupno 2265 otrovanih živom, no broj bi stvarnih žrtava mogao biti veći od 13 tisuća.⁹ Manje je poznato masovno trovanje živom 1965. godine na rijeci Agano, koje je također prouzročila japanska tvornica karbida (pogon sinteze acetaldehida), no u vlasništvu korporacije Showa Denko.¹⁰

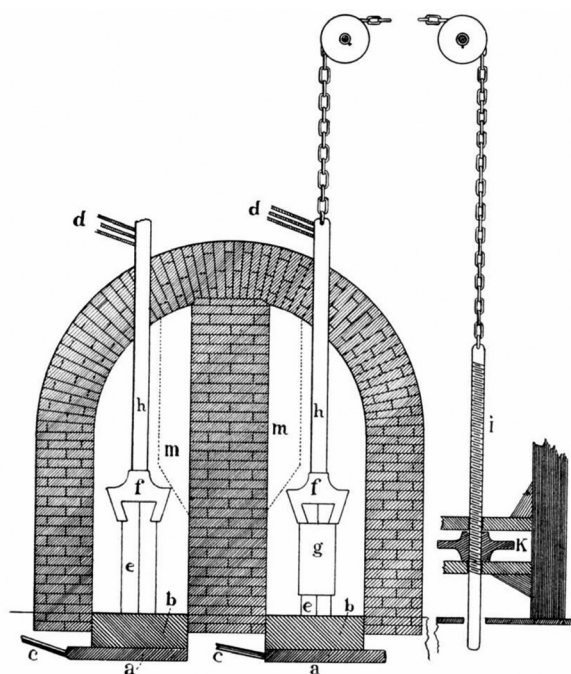
Povijest kalcijeva karbida počinje 1862. godine s Friedrichom Wöhlerom (1800. – 1882.), koji ga je priredio žarenjem slitine kalcija i cinka s drvenim ugljenom.¹¹ Za tehnologiju je ipak presudna godina 1892. kada kanadski kemičar Thomas L. Willson (1860. – 1915.) – kojeg je zaposlio američki političar i poduzetnik James T. Morehead (1840. – 1908.) da s pomoću električne peći u Sprayu (danas Edenu), North Carolina, usavrši postupak za proizvodnju aluminija – posve slučajno dobiva kalcijev karbid pokušavajući prirediti kalcij redukcijom kalcijeva oksida drvenim ugljenom.^{12–14} Na temelju tog postupka njih dvojica počinju ga 1. svibnja 1895. proizvoditi (slika 1), no nesrećom već 1896. prva tvornica karbida nestaje u plamenu. Oni su potom prodali prava Union Carbidu koji 1898. gradi tvornicu kalcijeva karbida, ferokroma i ferosilicija u Zapadnoj Virginiji. Nedugo zatim kanadski Shawington Chemical počinje proizvodnju karbida 1901. u Shawingana Falls, Quebec. Ta je tvornica bila od velike važnosti za Ujedinjeno Kraljevstvo jer je iz acetilena, nakon njegova prevođenja u octenu kiselinu, proizvodila aceton koji se upotrebljavao za dobivanje kordita, bezdimnog baruta od vitalne važnosti za ishod Prvog svjetskog rata. Tvornica je 1923. proizvodila 200 t karbida dnevno.¹⁴

Najvažniji proizvod koji se dobiva iz kalcijeva karbida, njegovom reakcijom s vodom, je acetilen (etin). Taj je plin bio pravo čudo jer je "svjetleća moć acetilena, u prikladnom plameniku, veća od bilo kojeg drugog poznatog plina; plamen je potpuno bijel i vrlo svijetao; njegov se spektar približava spektru Sunca, pa stoga pokazuje iste boje kao

* Dr. Nenad Raos

e-pošta: raos@imi.hr

** Uobičajena je snaga karbidnih peći 25 – 50 MW; najstarije su imale samo 300 – 400 kW (veće peći su ekonomičnije jer troše manje energije, oko 3 MWh po toni CaC_2). Do sinteze karbida ($\text{CaO(l)} + 3\text{C(s)} \rightarrow \text{CaC}_2\text{(l)} + \text{CO(g)}$, $\Delta H = +484,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) dolazi na temperaturi od 1640 °C pri kojoj nastaje eutektička smjesa $\text{CaC}_2\text{-CaO}$ (nastala otapanjem CaO u rastaljenom CaC_2), no peći obično rade na 2200 – 2300 °C. Pri višim temperaturama (2500 °C) kalcijev karbid se raspada na kalcij i ugljik. Fazni dijagram kalcija i ugljika ukazuje međutim na složenost sustava u kojem postoje mnogi karbidi kalcija (CaC , Ca_2C , Ca_3C_3 i dr.).³⁸



Slika 1 – Prva električna peč tvrtke Willson Aluminium Co., Spray, N. C. radila je pri naponu 50 – 100 V i jakosti struje od tipično 1700 A sa snagom 225 KS (170 kW) proizvodeći 85 funti (39 kg) kalcijeva karbida na sat (utrošak energije 6 MWh/t)¹²

Fig. 1 – The first electric furnace of Willson Aluminium Company, Spray, N. C. operated at 50–100 V and 1700 A, using power of 225 HP (170 kW) and producing 85 lb (39 kg) of calcium carbide per hour (energy consumption 6 MWh/t)¹²

i sunčeva svjetlost¹⁵ – svojstvo koje ga čini, osim ostalog, idealnim plinom za plamenu atomsku spektroskopiju. Osim kao gorivi plin u rudarskim svjetiljkama (karbitušama ili garbitušama) i uređajima za autogeno zavarivanje, acetylen je bio osnovna sirovina za organsku kemijsku industriju.¹⁶ Od njega se dobiva buta-1,3-dien, a iz butadiena umjetna guma (buna), prema postupku, iz 1909. godine, njemačkog kemičara Fritza Hofmanna (1866. – 1956.), koji je radio za tvrtku Friedrich Bayer & Co. Acetylen služi i kao sirovina za poli(vinil-klorid) te putem hidriranja u acetaldehid (etanal) za mnoštvo organskih spojeva (octena kiselina, etanol, butanol, aceton), uključujući i već spomenuti butadien. U egzotermnoj reakciji CaC_2 s dušikom nastaje kalcijev cijanamid (“vapneni dušik”): $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C}$ (Frank-Caroov proces).¹⁷ Cijanamid se proizvodi od 1905. godine, što je bio najbolji način – sve do Haber-Boschova postupka za dobivanje amonijaka (prva tvornica, u Oppau podignuta je 1913.) – da se dušik iz zraka prevede u “vezani” oblik prikladan za hranidbu biljaka te za proizvodnju eksploziva. (Godine 1903. na tržištu se pojavio kalcijev nitrat, *Norgesalpeter* ili zračna salitra, dobiven iz zraka. Proizvodio se oksidacijom dušika provođenjem zraka kroz električni luk te vezivanjem nastalih dušikovih oksida vapnenom vodom.) Taj je problem bio još akutniji u doba kada se nije znalo za procese biološke fiksacije dušika, pa se mislilo kako dušik kruži jedino između organske tvari. Tako primjerice Fran Bubanović (1883. – 1956.) misli kako

obogaćivanju tla dušikom pridonose samo munje koje ga oksidiraju do dušične kiseline,¹⁸ dok mu djelovanje nitrificirajućih bakterija *Rhizobium leguminosarum* na korijenima grahorica (“zelena gnojidba”) nije bilo poznato.*

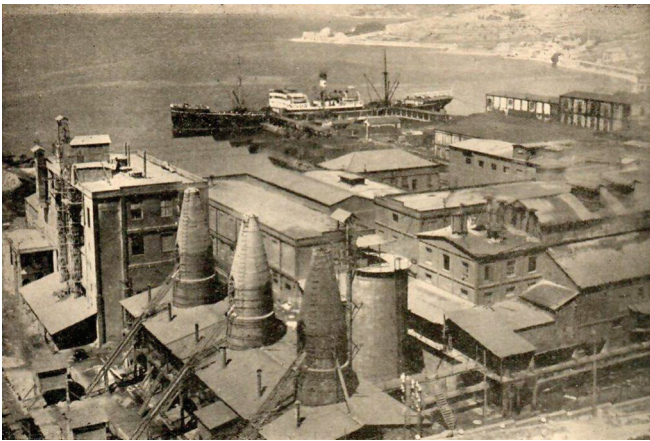
Sve u svemu, kalcijev karbid bio je okosnica organsko-kemijske industrije sve dok ga sredinom prošloga stoljeća nije pretekao razvoj petrokemije. On je pružao praktički jedini način da se ugljik kemijski aktivira i tako upotrijebi za sintezu nebrojnih kemijskih proizvoda. U prilog onovremene važnosti kemije karbida govori i Oparinova teorija o postanku života¹⁹ prema kojoj su reakcije karbida s vodenom parom dale prve ugljikovodike, a oni su putem pretvaranja u acetylen stvorili prve aldehide, amine, alkohole i druge složene organske spojeve na Zemlji.²⁰ To je lijep primjer tehnološkog antropomorfizma, vjerovanja kako se priroda u svojem djelovanju služi čovjekovim (najnovijim) tehnološkim rješenjima.

Tvornica u Dugom Ratu

U doba sveopće poslijeratne industrijalizacije nije se za boravilo ni na karbid. Članak objavljen 1954. u hrvatskom znanstveno-popularnom časopisu upoznaje čitatelje s činjenicom kako je Jugoslavija među četiri najveća izvoznika kalcijeva karbida u svijetu, kako se on proizvodi u dvije tvornice u zemlji (Dugi Rat kod Splita i Ruše kod Maribora), kako Jugoslaviji pripada jedan posto njegove proizvodnje u svijetu te, još važnije, da se 40 % kalcijeva karbida izvozi.²¹ Proizvodnja CaC_2 u Jugoslaviji iznosi 44 952 tone u 1956. godini, što je nešto više od proizvodnje kaustične sode (41 962 t) te je usporediva s proizvodnjom sumporne kiseline (106 682 t) i kalcinirane sode (68 463 t).²² No statistički podaci pokazuju da proizvodnja još nije dostigla onu predratnu, iz 1939. godine (54 920 t), za razliku od drugih kemijskih proizvoda čija se proizvodnja u razdoblju 1939. – 1956. povećala tri (kalcinirana i kaustična soda), pa čak 4,6 (sumporna kiselina) i šest puta (superfosfat). Pad proizvodnje može se velikim dijelom pripisati oštećenjima tvornice u Dugom Ratu (slika 2). Proizvodnja “garbure” (od tal. *carburo di calciona* ili fr. *carbure de calcium*) je naime posve stala u studenome 1942. kada su partizani onesposobili dalekovod, da bi potom Talijani, prilikom pada Italije, opustošili tvornicu.^{23,24} Ipak, 1967. godine proizvodnja karbida već je dva puta veća od predratne, a enormno su porasli i drugi proizvodi kemijske industrije (19,6 puta u razdoblju 1939. – 1966.).²⁵

Povijest proizvodnje karbida u Dugom Ratu^{23,24,26} počinje 1902. kada je u Trstu utemeljeno dioničko društvo SUFID (Società anonima per l'utilizzazione delle forze idrauliche della Dalmazia). Svrha društva bilo je iskorištavanje prirodnih, prije svega hidroenergetskih potencijala Dalmacije.

* Na drugom mjestu Bubanović citira njemačkog fiziologa Gustava von Bungea (1844. – 1920.): “Prema tome možemo tvrditi da svaki iz puške ispaljeni hitac ubija, dapače, da on uništava jednako mnogo života, pogodilo tane živo biće ili ne. Jer smrću živoga individua ne razara se život; iz tijela koje se raspada, raste isto toliko novog života. Raspada li se pak vezani dušik, to se umanjuje definitivno onaj kapital, o veličini kojeg ovisi suma života za Zemlju.” Štoviše, Bunge smatra da i spaljivanje mrtvaca ide na štetu života.³⁹



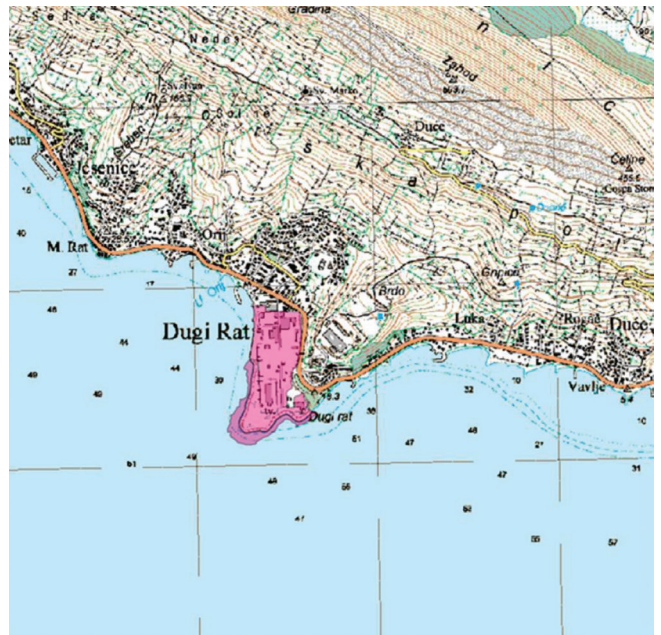
Slika 2 – Pogled na tvornicu Dalmacija Dugi Rat. U prvom planu vide se tri peći za proizvodnju živoga vapna.²¹

Fig. 2 – View of the Dalmacija Dugi Rat Factory; full view of three quick lime furnaces.²¹

Dvije godine nakon toga Austougarska monarhija izdaje koncesiju bečkoj tvrtki “Wasserwerke Alissa Koller et Goldwing” da izgradi hidroelektranu na Cetini nedaleko Omiša.²⁷ No bečka tvrtka 1907. prodaje koncesiju talijanskom društvu SUFID, koje već sljedeće godine počinje s izgradnjom HE Kraljevac na slapu Gubavica visokom 70 metara. Elektranu je službeno puštena u rad 19. ožujka 1912. (dva generatora sa po 13 MW) da bi davala električnu energiju tvornici karbida i cijanamida u Dugom Ratu.

Velik zagovornik tvornice na Dugom Ratu bio je don Frano (Frane) Ivanišević (1863. – 1947.), publicist, etnograf i pučki prosvjetitelj te narodni zastupnik u Carskom vijeću (1907.) i senator u Kraljevini Jugoslaviji (1933. – 1939.) iz obližnjeg sela Jesenice. Boreći se perom i djelom za prava i dobrobit seljaštva, zalagao se za modernizaciju poljoprivrede i razvoj industrije pa je u izgradnji tvornice vidio priliku za poboljšanje ekonomskih prilika svojih sumještana koje je nagovarao da prodaju vinograde u predjelu Polje – Dugi Rat (slika 3). I tako je za dvije godine (1912. – 1913.) izgrađena tvornica koja je službeno puštena u rad 14. ožujka 1914. s četiri monofazne peći od 1900 kW (sustav Bartoli), kapaciteta 10 t dnevno. Usto je tvornica imala tri peći za proizvodnju vapna (Khern) s dnevnim (24 sata) kapacitetom od 11 tona. Za vrijeme Prvoga svjetskog rata, koji je počeo nedugo nakon puštanja tvornice u pogon, tvornicu je rekviriralo vojno ministarstvo u Beču, pa joj je kapacitet udvostručen. Usto je pokrenuta i proizvodnja umjetnog gnojiva, kalcijeva cijanamida (vapnenog dušika, čalamita) po Frank-Caroovu postupku, a potreban dušik se dobivao ukapljivanjem zraka po Lindeovu postupku.

Do osnutka tvornice Dugi Rat bio je tek dio sela Duće kod Omiša (Duće-Polje), na kojem se nalazila samo jedna kuća. No gradeći tvornicu, vlasnici su se pobrinuli za radnike, pa je Dugi Rat iznikao kao radničko naselje sa stambenim zgradama, kinom i sportskim terenima (1936. otvorena je i tvornička bolnica), a tvornica je izdavala i svoju “monetu”, kovane žetone za radničku menzu.²⁸ Unatoč svemu tome uvjeti rada i stanovanja bili su teški, pogotovo zbog crne prašine koja se širila iz Crne kuće (pogona gdje se mljelo



Slika 3 – Tvornice karbida i cijanamida u Dugom Ratu, označena crvenim, smjestila se zapadno od Splita i istočno od Omiša nedaleko sela Duće i Jesenice³¹

Fig. 3 – Calcium carbide and cyanamide factories (marked red) at Dugi Rat located west from Split and east from Omiša, near the villages of Duće and Jesenice³¹

cijanamid) onečišćavajući okoliš u tvornici i oko nje. Danas je Dugi Rat “misto” s oko tri tisuće stanovnika (3164 prema popisu od 1991.).

Tvornica s vremenom usavršava i proširuje proizvodnju. Godine 1916. porušene su dvije karbidne peći, a na njihovom mjestu izgrađene dvije nove peći sustava Carlson dnevnog kapaciteta 20 tona, a 1925. na mjestu starih peći sagrađene su dvije nove dnevnog kapaciteta 40 tona (sustav Helfenstein). Nakon što je talijanskom društvu istekla koncesija ona prelazi u vlasništvo Jugoslavenske vlade koja je prepušta Francuzima, dioničkom društvu Société Française des Forces Hydroélectriques de la Dalmatie, pa od 1929. tvornica radi pod imenom “La Dalmatienne”, što je bilo i skraćeno ime francuskog društva. Francuzi su planirali 1931. proširiti proizvodnju cijanamida na 60 tisuća tona, što bi prema procjenama bilo dovoljno za namirenje svih potreba za dušičnim gnojivom u Jugoslaviji. Tim planovima je u prilog išla, prema ugovoru francuskog društva s jugoslavenskom vladom, i rekonstrukcija te proširenje HE Kraljevac (1931. – 1933.), kojoj je snaga od 26 povećana na 67 MW. Međutim zbog svjetske gospodarske krize ti planovi su se izjalovili, pa tvornica 1932. mora čak otpustiti dio radnika (od 1930. na 1931. godinu svjetska se proizvodnja cijanamida prepola, tablica 1). Unatoč tome Jugoslavija je po izvozu vapnenog dušika bila treća zemlja na svijetu, odmah iza Kanade i Norveške, s izvozom u Italiju, Austriju, Čehoslovačku i Poljsku. U proizvodnji je sudjelovala i tvornica u Rušama, koja radi od 1918. proizvedeći 25 tisuća tona cijanamida godišnje (slika 4).²⁹

No pred sam rat gospodarske se prilike poboljšavaju pa 1938. godine “La Dalmatienne” ulazi u europski trust

Tablica 1 – Svjetska proizvodnja kalcijeva cijanamida, u tisućama tona

Table 1 – World production of calcium cyanamide, in thousand tons

Godina Year	CaCN ₂	Vežani dušik ^a Fixed nitrogen ^a
1929.	1235	222
1930.	1249	224
1931.	608	109
1932.	746	134
1933.	886	159
1934.	1047	188
1935.	1287	231
1936.	1408	253
1937.	1527	275

^a Uz pretpostavku 18 % N u proizvedenom CaCN₂.

^a Assuming 18 % N in CaCN₂ produced.



Slika 4 – Kalcijev cijanamid je bio važno gnojivo, jer je u reakciji s vodom i ugljikovim dioksidom prelazio u ureu: $\text{CaCN}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO}$; oglas Tvornice dušika u Rušama, Slovenija iz 1924. godine.⁴⁰

Fig. 4 – Calcium cyanamide was an important fertilizer because it reacted with carbon dioxide and water producing urea: $\text{CaCN}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO}$. This advertisement, published in 1924, says that *vapneni dušik* (lime nitrogen) is the product of the factory in Ruše, near Maribor, Slovenia, and should be used two weeks before sowing – as the least expensive source of nitrogen.⁴⁰

proizvođača kalcijeva karbida s godišnjom kvotom od 15 500 tona pakirane “garbure”. Godine 1940. djelomično preinačuje peći kako bi mogla proizvoditi ferosilicij.

Nakon već spomenutog pustošenja Talijana, tvornicom od rujna 1943. do studenog 1944. upravlja vlast NDH, no uspostavom nove države tvornica postaje 2. ožujka 1945. državna imovina da bi 1946. počela s radom pod novim imenom, “Tvornica kalcijeva karbida i cijanamida Dalmacija – Dugi Rat”. U 1947. godini obnovljene su tri peći za karbid i jedna peć za ferosilicij. Instalirana snaga električnih peći iznosila je 18,7 MW sve do 1962. kada je puštena u rad nova peć talijanskog proizvođača Tagliaferria od 22 MW, pa tvornica radi s ukupnom snagom od 44 MW. Važnosti Dugoga Rata pridonijelo je i otvaranje tvornice Jugovinil u obližnjem Kaštel Sućurcu 1951. godine, koja je proizvodila 5000 tona PVC-a godišnje iz acetilena i klorovodika (uz 4500 t kaustične sode i 4000 t klora).³⁰ No 1979. prestaje proizvodnja karbida i cijanamida u tvornici, čime se posve preusmjeruje na proizvodnju ferolegura. Takvom je razvoju događaja sigurno pridonio i razvoj petrokemijske industrije u Hrvatskoj, temeljene na pirolizi naftnih derivata (prva takva tvornica, OKI (danas DIOKI) počela je raditi 1963. u Zagrebu).

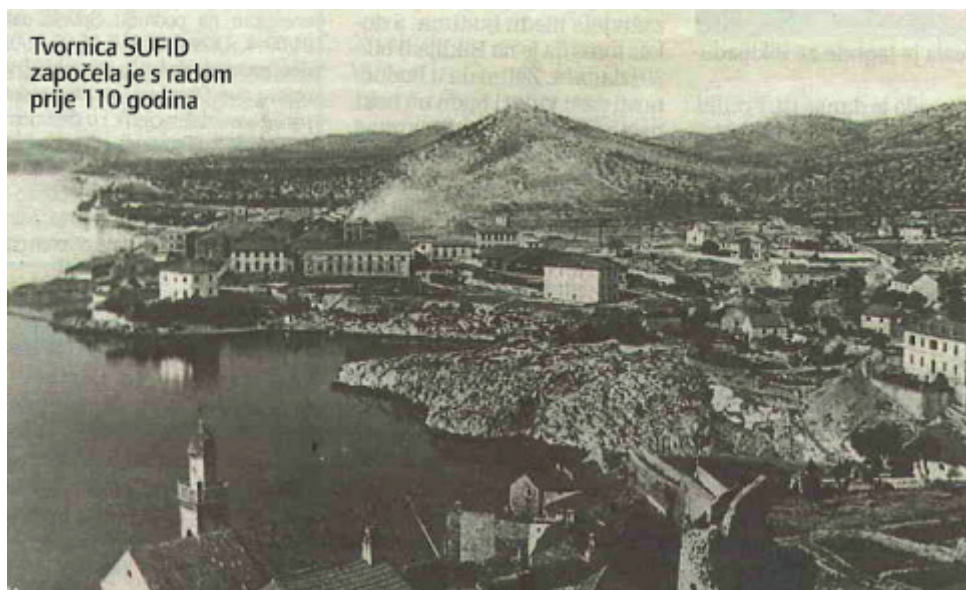
Početkom 2003. donijeta je odluka o zatvaranju tvornice; 30. svibnja 2003. pristupilo se njezinom rušenju, koje je dovršeno 2009. godine.^{31–33}

Proizvodnja u Šibeniku

Manje je poznato da se uz tvornicu u Dugom Ratu karbid proizvodio i u Šibeniku.³⁴ Prvi pogon, izgrađen kod Skradina 1897. godine,³⁵ također u vlasništvu društva SUFID, bio je među prvima u svijetu jer je pušten u rad samo dvije godine nakon Willson-Moreheadovog pogona u Sprayu. Napajao se iz HE Krka na istoimenoj rijeci koja je otvorena 28. kolovoza 1895. kao prvi cjeloviti izmjenični elektroenergetski objekt u Hrvatskoj, izgrađen radi javne rasvjete u Šibeniku. No 1899. godine tvornica nestaje u plamenu, pa se pogon 1904. godine seli u Crnicu, tadašnje predgrađe Šibenika (slika 5). Dvadesetih godina prošloga stoljeća tvornica bilježi zavidnu godišnju proizvodnju od 20 tisuća tona karbida i 10 tisuća tona cijanamida, no zbog gospodarske krize tridesetih godina biva privremeno zatvorena. Nakon Drugoga svjetskog rata tvornica nastavlja s radom, no posve napušta proizvodnju karbida, proizvodeći umjesto njega ferolegure, sve do prestanka proizvodnje 1994. godine.³⁶ Ona je pod imenom Tvornica elektroda i ferolegura (TEF) uz Tvornicu lakih metala (TLM), osnovanu 1937., bila temelj šibenske industrije.

Zaključak

Iz iznesenih se podataka vidi kako u prošlom stoljeću Hrvatska nije u proizvodnji kalcijeva karbida ni u proizvodnom ni u tehnološkom smislu zaostajala za razvijenim svijetom. U razdoblju od 1971. do 1975. godine Hrvatska proizvodi između 25 i 43 tisuća tona karbida, gotovo isto koliko Belgija (oko 50 tisuća tona), a dvaput manje nego Velika Britanija (72 – 82 tisuća tona).³⁷ Njegovoj proizvod-



Slika 5 – Pogon za proizvodnju kalcijeva karbida u Šibeniku snimljen 1915. godine s Tvrdave svetog Mihovila

Fig. 5 – Šibenik calcium carbide factory as seen in 1915 from the St. Michael's Fortress

nji u Dalmaciji pogodio je jeftin dovoz sirovina (ugljena)* morem, pristupačnost kamenoloma (vapnenac) te jeftina električna energija dobivena iskorištavanjem brzih rijeka jadranskoga sliva (Krka, Cetina). Usto je izgradnja hidroelektrana za potrebe industrije dovela do sekundarne koristi, naime do brže elektrifikacije Dalmacije (Šibenik 1895., Omiš 1924., Split 1926.). No to je imalo i svoju cijenu, jer proizvodnja "garbure" pripada izrazito prljavim tehnologijama. Stoga je prestanak proizvodnje karbida, cijanamida i drugih kemijskih proizvoda na jadranskoj obali bio preduvjet razvoja turizma.

* Kao izvor ugljika upotrebljavao se koks, petrokok, drveni ugljen i antracit (u Europi) ili, najbolje, njihova smjesa. Bitno je da sirovina bude suha i da ima što manje pepela.

Literatura

References

1. T. Levdikova, Global sulfuric acid production to exceed 267 mln tones in 2016 according to in-demand report by Merchant Research & Consulting, url: <http://www.prweb.com/releases/2014/03/prweb11653840.htm>.
2. L. Syrett, World soda ash 2015: Order or chaos?, url: <http://www.indmin.com/Article/3493939/World-Soda-Ash-2015-Order-out-of-chaos.html>.
3. M. McCaffrey, S. Robinson, F. Sizemore, X. Kangmin, Z. Shiyun, Z. Xiaojing, L. Shicheng, J. Xiaowen, Z. Dengping, A step change in calcium carbide production technology, The Fourteenth International Ferroalloys Congress, Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global ferroalloy industry, May 31-June 4, 2015, Kiev, Ukraine, url: <http://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconX-IV/149-McCaffrey.pdf>.
4. Calcium Carbide, Chemical Economics Handbook, url: <https://www.ihs.com/products/calcium-carbide-chemical-economics-handbook.html>.
5. S. A. Miller, Acetylene: Its Properties, Manufacture and Uses, Vol. I, p. 260, 1965.
6. Z. Liu, National carbon emissions from the industry process: Production of glass, soda ash, ammonia, calcium carbide and alumina, Appl. Energy. **166** (2016) 239–244, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.11.005>.
7. A. Kudo, S. Miyahara, Mercury dispersion from Minamata Bay to the Yatsushiro Sea during 1975-1980, Ecotoxicol. Environ. Safety **8** (6) (1984) 507–510, doi: [https://doi.org/10.1016/0147-6513\(84\)90009-5](https://doi.org/10.1016/0147-6513(84)90009-5).
8. N. Hachija, The history and the present of Minamata disease – entering the second half a century, Jap. Med. Assoc. J. **49** (3) (2006) 112–118, url: http://www.med.or.jp/english/pdf/2006_03/112_118.pdf.
9. How many Minamata disease victims are there?, url: http://www.minamata195651.jp/pdf/tishiki_en/10tishiki_e_03.pdf.
10. Y. Takizawa, Studies of Niigata episode of Minamata disease outbreak: investigation of causative agents of organic mercury poisoning in the district along the river Agano, Acta Med. Biol. **18** (1970) 293–297.
11. F. Wöhler, Bildung des Acetylens durch Kohlenstoffcalcium, Ann. Chem. Pharm. **124** (1862) 220, doi: <https://doi.org/10.1002/jlac.18621240107>.
12. J. T. Morehead, G. de Chalmot, The manufacture of calcium carbide, J. Amer. Chem. Soc. **18** (1896) 311–331, doi: <https://doi.org/10.1021/ja02090a001>.
13. A. S. Travis, Unintended technology transfer: acetylene chemistry in the United States, Bull. Hist. Chem. **32** (1) (2007) 27–34, url: http://www.scs.illinois.edu/~mainzv/HIST/bulletin_open_access/v32-1/v32-1%20p27-34.pdf.
14. R. A. Witherspoon, A. F. G. Cadenhead, The contributions of calcium carbide to industry, J. Electrochem. Soc. **70** (1) (1936) 49–55, doi: <https://doi.org/10.1149/1.3493924>.
15. "Acetylene gas," Southland Times (New Zealand), Issue

- 15085, 4 November 1901, p. 3.
16. M. H. Bigelow, Reppe's acetylene chemistry, *Chem. Eng. News* **25** (15) (1947) 1038–1042, doi: <https://doi.org/10.1021/cen-v025n015.p1038>.
 17. A. Frank, Die Nutzbarmachung des freien Stickstoffs der Luft für Landwirtschaft und Industrie, *Angew. Chem.* **16** (23) (1903) 536–539, doi: <https://doi.org/10.1002/ange.19030162303>.
 18. F. Bubanović, Dušik i život, Iz moderne kemije, Matica hrvatske, Zagreb, 1929., str. 190–209.
 19. A. I. Oparin, *The Origin of Life*, Dover, Mineola, N. Y., 1953.
 20. N. Raos, Carbide chemistry and Oparin's theory on the origin of life, *Bull. Hist. Chem.* **42** (1) (2017) 57–62.
 21. Jugoslavija među četiri najveća izvoznika kalcijem karbida u svijetu, *Savremena tehnika* **5** (6) (1954) 143.
 22. Hemiska industrija, Enciklopedija Jugoslavije, Leksikografski zavod, Zagreb, 1963, Vol. 3, str. 668–669.
 23. M. Banović, Kratka povijest Tvornice – povodom 100 godina od početka rada tvornice oko koje je nastalo mjesto, url: www.dugirat.com/novosti/76-gospodarstvo/18954-kratka-povijest-tvornice (izlaz od 15. 4. 2014.).
 24. Dugi Rat je nastao kao tvorničko naselje, url: www.dugirat.com/novosti/.../6302-Dugi-Rat-je-nastao-kao-tvornico-naselje-v15-630 (izlaz od 2. 4. 2008.).
 25. Kemijska industrija, Enciklopedija Leksikografskog zavoda, Zagreb, 1967, Vol. 3, str. 448–449.
 26. J. Zelić, Tvornica karbida i ferolegura Dalmacija Dugi Rat, Zbornik Zajednice udruga inženjera Splita u povodu 100. obljetnice djelovanja (ur. S. Piplović), Split, 2010, str. 799–820.
 27. S. Piplović, Počeci industrijske izgradnje u Omišu, *Omiški ljetopis* **1** (2002) 159–178.
 28. La Dalmatienne, Hrvatski numizmatički forum, Rijeka 17. 2. 2011, url: <http://hrvatskanumizmatika.forumhr.com/t148-la-dalmatienne>.
 29. M. Deželić, Problem dušika – Vežanje atmosferskog dušika, *Priroda* **21** (5-6) (1931) 162–167.
 30. I. Gasperčić, Prilozi za povijest industrije plastike u Hrvatskoj: Proizvodnja poli(vinil-klorida), *Polimeri* **31** (2010) 77–79, url: <https://hrcaak.srce.hr/file/92908>.
 31. M. Bakula, Sanacijski program tvorničkog kruga bivše tvornice ferolegura u Dugom Ratu, Projekt Uvala d.o.o., Dugi Rat, 2015., url: http://www.mzoip.hr/doc/sanacijski_program_1.pdf.
 32. V. Vuković, Oživjela investicija u Dugom Ratu: radnicima plaća i posao, *Englezima* *business* na Hvaru, Slobodna Dalmacija, 26. 1. 2102., url: <http://www.dugirat.com/novosti/76-gospodarstvo/16890-ozivjela-investicija-u-dugom-ratu-radnicima-place-i-posao-englezima-business-na-hvaru>.
 33. F. Laušić, Dugi Rat oko prostora bivše tvornice ferolegura "Dalmacija", *Slobodna Dalmacija*, 22. 3. 2014., url: <http://www.dugirat.com/novosti/76-gospodarstvo/18999-dugi-rat-ok-prostora-bivse-tvornice-ferolegura-dalmacija>.
 34. Povijest TEF-a – stup šibenskog industrijskog razvoja u 20. stoljeću, url: www.tef.hr/stranica/5/povijest.html.
 35. N. Zaninović, N. Mučalo, Industrijska arhitektura na rijeci Krki, BUK-Glasnik javno ustanove "Nacionalni park Krka", **6** (12) (2015) 49–55, url: http://www.npkrka.hr/download/buk/buk_12_web.pdf.
 36. N. Franković Mihelji, B. Šorgić, I. Pilaš, Sanacija lokacije bivše Tvornice elektroda i ferolegura u Šibeniku, XIII. Međunarodni simpozij gospodarenja otpadom Zagreb 2014., Zagreb 6. – 7. 11. 2014., url: <https://jumboiskon.tportal.hr/.../d240a285-fad3-4ba0-a0e5-02c048c2cc67>.
 37. Kalcij, Kalcij-karbid, Tehnička enciklopedija, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb, 1979., vol. 6, str. 642–644.
 38. Y.-L. Li, S.-N. Wang, A. R. Oganov, H. Gou, J. S. Smith, T. A. Strobel, Investigation of exotic stable calcium carbides using theory and experiment, *Nat. Comms.* **6** (2015) 6974, doi: <https://doi.org/10.1038/ncomms7974>.
 39. F. Bubanović, Kemija živih bića, Matica hrvatska, Zagreb, 1918., str. 65.
 40. I. Bošnjak, Težačka kemija, Agrarna biblioteka 4, Uredništvo "Meje", Zagreb, 1924.
 41. B. Neumann, *Lehrbuch der Chemischen Technologie*, Springer, Berlin, 1939, Vol. 1, str. 429.

SUMMARY

History of Calcium Carbide Production in Croatia (1897–1945)

Nenad Raos

The first Croatian calcium carbide factory in Skradin on the Krka River near the city of Šibenik had been operative since 1897, only two years after the first production facility in Spray (now Eden), North Carolina, but ceased before World War II. However, the major production facility in Croatia was the "Dalmacija Dugi Rat" factory, near the city of Split, built by Italian company SUFID, Ltd. in 1914. The factory was situated on the Adriatic coast in order to facilitate the transport of coal, and near the newly built hydroelectric power plant Kraljevac on the Cetina River. Besides calcium carbide (25–43 thousand tons in years 1971–1975), it also produced calcium cyanamide and ferroalloys. However, production of carbide at Dugi Rat (now a small town, about 3000 inhabitants) ceased in 1979, and the factory was dismantled in 2003. In this paper, also given is a short history as well as the ecological aspects of the production of carbide and other products obtained from carbide (CO₂ emission and mercury pollution).

Keywords

Croatia, Dalmatia, Dugi Rat, Šibenik, SUFID, Ltd., calcium carbide, calcium cyanamide, ferroalloys

Institute for Medical Research
and Occupational Health
Ksaverska c. 2
Croatia

Professional paper
Received September 18, 2017
Accepted October 25, 2017