



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

213 813

(11) (B1) 1

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 09 03 79
(21) PV 1582-79

(51) Int. Cl. C 05 D 9/00

(40) Zverejnené 15 09 81
(45) Vydané 01 05 84

(75)
Autor vynálezu

TEREN JÁN ing.,
LIPTÁKOVÁ VERONIKA ing.,
LÚČANSKÝ DUŠAN ing.,
NÁDVORNÍK RÓBERT, ing.CSc.,
HUTÁR EDUARD ing.,
JUHÁŠ MILAN ing., BRATISLAVA

KOVÁŘ PETR, LOUNY

(54) Spôsob prípravy kvapalných koncentrátov obsahujúcich molybdén

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy kvapalných koncentrátov obsahujúcich molybdén, vhodných pre výživu rastlín.

Molybdén patrí medzi tie živiny, ktoré rastliny nevyhnutne potrebujú pre svoj zdravý vývoj a život vobec.

Základnou fyziologickou funkciou molybdénu je, že sa zúčastňuje biochemických reakcií pri viazaní molekulárneho dusíka a tiež pri redukcii dusičnanov. Zistilo sa, že činnosť podných mikroorganizmov, ktoré sú schopné viazať molekulárny dusík (napr. Azotobacter, Clostridium a pod.), ako aj uzlinotvorných baktérií žijúcich v symbióze s motýľokvetými rastlinami (bob, fazula, hrach, vika a pod.), úzko súvisí s prítomnosťou rastlinám prístupných foriem molybdénu v podach.

Rastlinne bunky nemožu pri nedostatku molybdénu redukovať dusičnanový dusík, čo je nevyhnutné pri syntéze bielkovín.

Molybdén má vplyv i na syntézu a pohyb uhľohydrátov, ako i na tvorbu chlorofylu a kyseliny l-askorbovej (vitamínu C) v rastlinách. Predpokladá sa tiež, že molybdén pôsobí stimulačne na činnosť mikroorganizmov v pôde. Je nezastupiteľný pri inaktivácii rastlinných fosfatáz.

Pri nedostatku molybdénu majú listy rastlín bledozelené zafarbenie, čo je dôsledkom zníženého príjmu dusíka rastlinou. Pri veľkom nedostatku molybdénu chlorotické pletivo

odumera a listy sa skrúcajú. Zvlášť citlivé na molybdén sú predovšetkým motýľokveté (leguminózy) rastliny (krmný bob, vlčí bob, hrach, fazula, vika a pod.). Na molybdén citlivé sú ďalej repa, kapusta, šalát, kel, špenát, ďatelina, lucerna, karfiol a ostatná zelenina, ako aj lan, chmel, citrusové rastliny, bavlník a iné.

V poslednom období sa foliárnou aplikáciou vodných roztokov solí obsahujúcich molybdén (najmä molybdenan amonný) darí u niektorých odrodách vinnej révy ("Neuburská") výrazne znížiť opadávanie kvetov a pučikov, čo je obvykle spôsobené nadmerným dávkovaním dusíkatých hnojív (motivované snahou získať čo najvyššiu úrodu).

Pre odstraňovanie nedostatku molybdénu sa obvykle odporúča používať molybdenan amonný alebo sódný v dávke asi 2 až 4 kg molybdenanu amónneho na hektar (raz za 3 až 4 roky). Pri foliárnej aplikácii sa najčastejšie používajú 0,01 až 0,05 % vodné roztoky molybdenanu amónneho v množstve 500 až 700 litrov roztoku na hektár a pre predsejbové ošetrenie osiva 0,05 až 0,10 % roztoky tejto soli v množstve 8 až 10 litrov tohto vodného roztoku na 1 q osiva.

Použitie molybdanov vo forme čistých a technických chemikálií pre výživu a liečenie rastlín je síce z agrochemických hľadísk výhodné, avšak uvedené látky sú pomerne drahé a často i nedostupné v požadovaných množstvách.

V niektorých priemyselných odvetviach vzniká rad odpadov obsahujúcich molybdén, ktoré však obvykle nie sú bez ďalšieho chemického spracovania vhodné pre hnojenie poľnohospodárskych rastlín. Zdrojom takýchto odpadov je hlavne metalurgický a kovospracovateľský priemysel, ako aj chemický a elektrotechnický priemysel.

Požiadavky na vlastnosti koncentrátov obsahujúcich stopové prvky sa však ďalej zvyšujú hlavne vtedy, ak sa tieto majú spoločne aplikovať s kvapalnými, najmä s čírimí hnojivami a ak aplikácia je mimokoreňová (foliárna).

V elektrotechnickom priemysle pri výrobe žiarovkových wolframových špirál odpadajú silno kyslé roztoky s pomerne vysokým obsahom molybdénu (až okolo 60 g Mo v litri), ktoré vznikajú pri chemickom odstraňovaní tzv. molybdenového jadra z týchto špirál, po ich mechanicko-tepelnom spracovaní, jeho rozpustením v zmesi minerálnych kyselín obsahujúcej kyselinu dusičnú. Tieto kyslé Molúhy sa vo väčšine prípadov ďalej nevyužívajú a tvoria nepríjemný a len ťažko likvidovateľný kvapalný odpad.

Teraz sa zistilo, že je možno pripraviť kvapalné koncentráty obsahujúce molybdén, vhodné pre výživu a liečenie poľnohospodárskych rastlín reakciou kyslých roztokov alebo suspenzií obsahujúcich molybdén s kyslíčnikom a/alebo hydroxidom a/alebo uhličitanom horečnatým.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že 100 hmotnostných dielov kyslého roztoku alebo suspenzie obsahujúcich molybdén podrobí chemickej reakcii s 5 až 60 hmotnostnými dielmi susiny kyslíčnika a/alebo hydroxidu a/alebo uhličitanu horečnatého. K reakčnej zmesi sa pridá pred, kedykoľvek v priebehu alebo po ukončení chemickej reakcie močovina a prípadne ďalšie biologicky účinné látky.

Zjistilo sa, že je pre uvedenú reakciu obzvlášť výhodné použiť tzv. "mäkko" pálený kyslíčnik horečnatý, pripravený nízkotepeľnou kalcináciou magnézitu, alebo tiež čerstvo zraňaný hydroxid horečnatý.

Optimálne pomery medzi kyslými roztokmi alebo suspenziami obsahujúcimi molybdén a bazicky reagujúcimi látkami obsahujúcimi horčík je možno určiť na základe údajov o ich acidite resp. alkalite.

Zjistilo sa tiež, že prídavkom močoviny ku kvapalnému reakčnému produktu možno výrazne zlepšiť fyzikálno-chemické vlastnosti finálneho prípravku (napr. teplotu kryštalizácie, rozpustnosť a pod.). Pre priebeh technologického procesu je výhodné pridať celé množstvo močoviny alebo aspoň jej určitú časť do reakčnej zmesi pred alebo počas pridávania bázi-kej látky obsahujúcej horčík.

Ak sa na rozpúšťanie kovového molybdénu použila napríklad zmes kyseliny dusičnej a sírovej, ukázalo sa zvlášť výhodným pridať k reakčnej zmesi po jej chemickej reakcii s bázi-ckou látkou obsahujúcou horčík toľko močoviny, aby sa vo finálnom produkte dosiahol hmot-nostný pomer $\text{CO}/\text{NH}_2/2 : \text{M}_g/\text{NO}_3/2 + \text{M}_g\text{SO}_4/$ zodpovedajúci 2 až 2,5 s výhodou hmotnostný po-mer blízky 2,3.

Výhodou spôsobu prípravy podľa vynálezu je, že získaný kvapalný koncentrát obsahujúci molybdén, horčík, dusík a síru je miešateľný v ľubovoľných pomeroch so všetkými doteraz používanými čírimí beztlakovými dusíkatými kvapalnými hnojivami, pričom navrhovaný postup je jednoduchý a jeho realizácia v priemyselnej praxi kladie minimálne požiadavky na stroj-no-technologické zariadenie.

Veľkou prednosťou procesu je, že umožňuje efektívne využitie kyslých molybdénových lúhov, ktoré odpaďajú najmä v elektrotechnickom priemysle pri výrobe žiarovkových vlákien a špirál a predstavujú ťažko likvidovateľné odpady.

Spôsob prípravy kvapalných koncentrátov obsahujúcich molybdén bližšie osvetľuje, ale neobmedzuje nasledujúci príklad.

Príklad provedenia:

Do skleneného kotlíka opatreného miešačlom a spätným chladičom sa predložilo 83,8 hmotových dielov vody a za miešania sa postupne pridalo 100 hmotových dielov kyslého odpa-dového lúhu obsahujúceho molybdén o špecifikácii:

celková acidita : $10,46 \text{ cm}^3 \text{ 1N roztoku NaOH/1 g Mo-lúhu}$

celkový obsah N : 4,35 hmot. %

celkový obsah Mo : 4,10 hmot. %

celkový obsah Fe : $6,2 \cdot 10^{-3}$ hmot. %

celkový obsah síry : 10,68 hmot. %

merná hmotnosť pri 20°C = $1485,1 \text{ kg.m}^{-3}$.

Do takto zriedeného Mo-lúhu sa za miešania postupne pridalo 202,7 hmotových dielov tech-nickej granulovanej močoviny o obsahu 46,2 hmot. % N.

Po rozpustení pridaného množstva močoviny sa za pokračujúceho miešania postupne zadávkovalo 24,5 hmotových dielov technického kysličníka horečnatého získaného termickým spracova-ním magnezitu.

Kysličník horečnatý mal toto zloženie:

obsah vlhkosti (pri 105°C) : 0,05 hmot. %

obsah Mg	: 55,40 hmot. %
obsah Ca	: 1,50 hmot. %
obsah Fe cca	: 3,80 hmot. %
obsah Al cca	: 0,50 hmot. %
celková alkalita	: 223,9 cm ³ 0,2N roztoku H ₂ SO ₄ /lg práškoveho technického kysličníka horečnatého.

Reakčná zmes sa za intenzívneho miešania udržiavala pri teplote 80 °C po dobu 1 hodiny. Po uplynutí uvedenej reakčnej doby sa takto pripravená reakčná zmes nechala sedimentovať a po vylúčení a oddelení kalu sa získalo 400 hmotových dielov modro zafarbeného roztoku o acidite zodpovedajúcej hodnote pH 6,5.

Finálna produkt mal toto zloženie:

- 23,8 hmot. % celkového N
- 1,0 hmot. % Mo
- 3,3 hmot. % Mg (5,5 hmot. % MgO).

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy kvapalných koncentrátov obsahujúcich molybdén, vhodných pre výživu a liečenie poľnohospodárskych rastlín reakciou kyslých roztokov alebo suspenzií obsahujúcich molybdén s kysličníkom a/alebo hydroxidom a/ alebo uhličitanom horečnatým vyznačený tým, že 100 hmotnostných dielov kyslého roztoku alebo suspenzie obsahujúcich molybdén sa podrobí chemickej reakcii s 5 až 60 hmotnostnými dielmi sušiny kysličníka a/alebo hydroxidu a/ alebo uhličitanu horečnatého a pred, kedykoľvek v priebehu alebo po ukončení chemickej reakcie sa k reakčnej zmesi ešte pridá močovina a prípadne ďalšie biologicky účinné látky.