



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

213 006

(H1)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 08 08 80
(21) PV 5490-80

(51) Int. Cl.³

C 05 D 9/02

(40) Zverejnené 31 08 81
(45) Vydané 01 01 84

(75)

Autor vynálezu

NÁDVORNÍK ROBERT ing. CSc., LIPTÁKOVÁ VERONIKA ing.,
TEREN JÁN ing., KOTVAS FRANTIŠEK ing.,
JUHÁS MILAN ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob prípravy kvapalného stopového hnojiva s obsahom molybdénu, dusíka a chemicky viazanej kyseliny citrónovej

Spôsob prípravy kvapalného stopového hnojiva reakciou jednotlivých molybdát-fosforečnanov amónnych typu 3 až 5 / $\text{NH}_4/2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. 5 až 24 MoO_3 alebo ich zmesi s hydroxidom amónnym a kyselinou citrónovou vo vodnom prostredí. Teplota reakčnej zmesi sa udržiava v rozmedzí 15 až 100 °C.

Vynález sa týka spôsobu prípravy kvapalného stopového hnojiva s obsahom molybdénu, dusíka a chemicky viazanej kyseliny citrónovej vhodného na výživu a liečenie rastlín.

Rastliny k svojmu harmonickému vývoju bezpodmienečne potrebujú okrem iných stopových prvkov aj molybdén.

Jednou z najdôležitejších fyziologických funkcií molybdénu je jeho vplyv na nerušený priebeh biochemických procesov viazania dusíka a na redukciu nitrátového dusíka na dusík amidický.

Činnosť a aktivita pôdných mikroorganizmov /Azotobacter, Clostridium a iné/, ktoré žijú v symbióze s leguminózami, schopných viazať vzdušný dusík, bezprostredne závisí od prítomnosti asimilovateľných foriem molybdénu v pôdach.

Je tiež známe katalytické pôsobenie molybdénu pri syntéze proteínov a regulačná funkcia činnosti enzýmov ako napr. xantinoxidázy, aldehydoxidázy, nitrátereduktázy a nitrogenázy. Pozitívne ovplyvňuje pomer organického a anorganického fosforu a jeho distribúciu v listoch rastlín, ďalej tvorbu chlorofylu a kyseliny L-askorbovej. Molybdén obmedzuje kumuláciu cukrov a škrobu v listoch, umožňuje ich transport do korekčného systému a má nezastupiteľnú funkciu pri inaktivizácii fosfatáz. Spoločne s ďalšími stopovými prvkami ako bór, meď a zinok zlepšuje fyzikálno-chemické vlastnosti preteplazmy a riadi vodný režim rastlín.

Typickými príznakmi nedostatku molybdénu v rastlinách je tvorba chlorotického pletiva, deformácia listov ako dôsledok zoslabenej asimilácie dusíka rastlinou. Pri vážnom nedostatku molybdénu chlorotické pletivo odumiera a listová čepeľ je redukováaná. U niektorých rastlín sa nedostatok molybdénu prejavuje tým, že odumiera rastový vrchol a srdiečko, znižuje sa množstvo uzlín na koreňoch leguminóz, je spomalené alebo zastavené kvitnutie a tvorba semien /jačmeň, kukurica, pšenica, ovos, raž a iné/.

Medzi rastliny, ktoré sú zvlášť citlivé na prítomnosť a obsah molybdénu v pôde, patria strukoviny, karfiel, repa, kapusta, šalát, kel, špenát, ľan, chmel a iné.

Molybdén sa aplikuje v podstate týmito spôsobmi: mimokoreňovou feliárnou aplikáciou, t.j. postrekom na list, norením osiva a zapravovaním do pôdy. Aplikácia molybdénu hlavne mimokoreňovým spôsobom sa rozšírila aj vo vinohradníctve pri ošetrovaní vinnej révy, u ktorej sa nedostatok molybdénu vyvolal nadmerným hnojením dusíkatými hnojivami.

Mortvedt J.J., Giordano P.M., Lindsey W.L. : /Micronutrients Agriculture, Madison, Wisconsin, USA 1972/ odporúčajú používať na hnojenie ako zdroje molybdénu jeho voderozpustné soli, napr. molybdénan amónny, molybdénan sodný, ďalej ťažko rozpustné zdroje molybdénu ako je kysličník molybdénový, sirníky molybdénu a molybdénové frity. Parham T.M. a Smeing Y.E.: / US Patent 3 798 020 z roku 1974/, s ohľadom na dobrú miešateľnosť s kvapalnými hnojivami obsahujúcimi fosforečnany navrhujú používať Fe, Mn, Zn a Cu vo forme citrátov, pričom doporučujú aplikovať molybdén výhradne vo forme voderozpustných molybdénanov sodných a amónnych, alebo vo forme voderozpustného paramolybdénanu amónneho- $\text{NH}_4/6 \text{ Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Doporučované dávky molybdénu pri feliárnej aplikácii sú 0,2 až 0,4 kg Mo.ha⁻¹, pri aplikácii do pôdy 0,3 až 1 kg Mo.ha⁻¹.

Pri foliárnej aplikácii je výhodné používať 0,01 až 0,05%-né vodné roztoky molybdénanu amónneho v dávkach 500 až 700 l.ha⁻¹. Podľa názoru niekoľkých autorov /Zach: Konferencia na tému "Mikroelementy v poľnohospodárstve", Turecká 1977/ sú dobré skúsenosti s preventívnym hnojením ťažko rozpustným molybdátfosforečnanom amónnym a sedným v dávkach 1 až 2 kg týchto látok na ha ošetrovanej pôdy.

Je tiež známe použitie roztokov alebo suspenzií pripravených reakciou solí heteropolymolybdénových kyselín, napr. molybdáteberitanov, molybdátekremičitanov a molybdátfosforečnanov s vodnými roztokmi amoniaku a/alebo alkalických kovov a/alebo niektorých kovov alkalických zemín, ktoré sú predmetom čl. PV 1553-79.

Napriek tomu, že uvedené voderozpustné zlúčeniny molybdénu umožňujú preventívny aj kuratívny zásah na odstránenie nečistatku molybdénu aj mimokoreňovou aplikáciou formou postreku s ich vodnými roztokmi alebo ich roztokmi v kvapalných hnojivách, naráža ich širšie použitie na problémy súvisiace s ich dostupnosťou a pomerne vysokou cenou.

Ďalšou nevýhodou sú straty na molybdéne, vznikajúce tým, že tá časť, ktorá steká po ose rastliny, sa z prevažnej miery fixuje na pôdny komplex a molybdén prechádza na rastlinami ťažko resorbovateľnú alebo neresorbovateľnú formu.

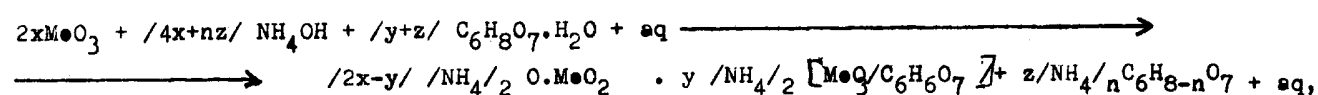
V prípade prípravkov podľa čl. PV 1553-79 určitými, aj keď nie zásadným nedostatkom, je relatívne vysoké pH /cca 8,6/, čo môže v niektorých zmesiach, najmä s kvapalnými tzv. "kalovými" viaczložkovými hnojivami spôsobovať určité ťažkosti. Aj keď v týchto prípadoch je pri aplikácii do pôdy v porovnaní s molybdénami a paramolybdénanom retrogradácia molybdénu znížená, jej možnosť nie je vylúčená.

Ostatné uvedené zdroje pomaly resorbovateľného molybdénu /MoO₃, MoS₂, frity, molybdátfosforečnany amónne/ neumožňujú rýchly kuratívny zásah formou mimokoreňovej aplikácie.

Teraz sa zistilo, že uvedené nedostatky a nevýhody možno v prevažnej miere odstrániť kvapalným stopovým hnojivom obsahujúcim molybdén, dusík a chemicky viazanú kyselinu citrónovú, pripraveným spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že sa nechá reagovať MoO₃, NH₄OH a kyselina citrónová tak, že na každých 100 hmotnostných dielov MoO₃ sa pridá 34,8 až 166,3 hmotnostných dielov NH₄OH, 24,5 až 175,2 hmotnostných dielov kyseliny citrónovej, pričom teplota reakčnej zmesi sa udržiava na hodnote 20 až 80 °C, s výhodou 60 °C a pH na hodnote 3,5 až 7,0 s výhodou 3,7 až 6,5.

Spôsob prípravy kvapalného stopového hnojiva obsahujúceho molybdén, dusík a viazanú citrónovú kyselinu možno znázorniť obecnou reakčnou schémou.



kde

2x = počet mólov MoO₃ pri x=1, s výhodou x=1 až 50

/y+z/ = 1 až 2,4 mólov C₆H₈O₇·H₂O, s výhodou y+z= 2 až 6x mólov C₆H₈O₇·H₂O

y = 1 až /2x-1/

n = 1 až 3, s výhodou n = 2

Ďalej sa zistilo, že je vhodné udržiavať $\text{pH}_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ produktu v rozmedzí 3,5 až 7,0, s vý-
hodou 3,7 až 6,5.

Kvapalné stopové hnojivo špecifikované a pripravené spôsobom podľa vynálezu má ná-
sledujúce výhody :

Spôsob prípravy kvapalného stopového hnojiva podľa vynálezu je pomerne jednoduchý a
nevyžaduje investičné nákladné technologické zariadenie. Pri technologickom postupe podľa
vynálezu sa neuvolňujú škodlivé exhaláty, nevznikajú ani kvapalné ani tuhé odpady a z hľa-
diska životného prostredia je proces nezávadný. Technologický postup je aj energeticky ne-
náročný, pretože simultánne alebo tesne za sebou prebiehajúce reakcie sú exotermické, ná-
sledkom toho sú tepelne samonosné a teploty pri miernom chladení neprekročia 60°C .

Kvapalné stopové hnojivo podľa vynálezu možno použiť v poľnohospodárstve ako zdroj
biologicky aktívneho molybdénu na výživu a liečenie rastlín. Je miešateľné s kvapalnými
dusíkatými, dusíkato-fosforečnými, dusíkato-fosforečno-draselnými, fosforečno-draselnými a
draselnými hnojivami roztokového, kalového i suspenzného typu. Pri príslušnom zriedení vo-
dou alebo v zmesi s uvedenými typmi kvapalných hnojív možno kvapalné stopové hnojivo podľa
vynálezu aplikovať foliárne /postrekom na list/ alebo do pôdy.

Kvapalné stopové hnojivo podľa vynálezu nie je fytotoxické a pri foliárnej aplikácii
v zodpovedajúcej koncentrácii a dávke nepoškodzuje listovú plochu ošetrovaných rastlín.
Pri aplikácii do pôdy vykazuje vyššiu účinnosť v porovnaní s bežne používaným paramolybdé-
nom amónnym - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Prítomnosť kyseliny citrónovej viazanej v komplexe s v
citrátoch amónnych zvyšuje aktivitu pôdnej mikroflóry. Použitá komplexotvorná látka -
- kyselina citrónová - je biologicky plne odbúrateľná a v dôsledku toho napomáha tvorbe
humátov.

Kvapalné stopové hnojivo pripravené spôsobom podľa vynálezu a hlavne pri obsahu citrá-
tov amónnych má vlastnosti tlmivých /ústojných roztokov. Kvapalné stopové hnojivo priprave-
né podľa vynálezu umožňuje systémové pôsobenie molybdénu.

Ďalej uvedené príklady objasňujú, ale nijako neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1 až 12

Pre prípravu kvapalného stopového hnojiva podľa vynálezu sa použili nasledové východzie lát-
ky /ich zloženie je vyjadrené v hmotnostných %/:

technický MoO_3 obsahujúci 1./ 65,3% Mo 2./ 65,39% Mo 3./ 63,86% Mo
/100%-ný MoO_3 obsahuje 66,65% Mo/ NH_4OH o koncentrácii 25% NH_3 /100%-ný NH_4OH obsahuje 39,97% NH_3 /

Postup :

Do skleneného kotlíka opatreného chladiacim hadom, miešadlom, teplomerom, otvormi pre dávko-
vanie kvapalných a tuhých reakčných zložiek sa predložilo potrebné množstvo vody a hydroxidu
amónneho a za nepretržitého miešania sa pridalo potrebné množstvo MoO_3 . Reakčná zmes sa za
mierneho chladenia udržiavala na teplote cca 60°C a po zreagovaní prevážnej časti zadávko-
vaného MoO_3 sa započalo s dávkovaním kryštalickej kyseliny citrónovej $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Reakčná zmes
sa chladila tak, aby jej teplota neprekročila 80°C . Po zadávkovaní kyseliny citrónovej sa
reakčná zmes resp. finálny produkt homogenizoval ešte tak dlho, kým pri konštantnom chladení
nezačala rýchlo klesať teplota. Finálny produkt sa potom rýchlo ochladil na teplotu miestnosti.
Zloženie reakčných zmesí a finálnych produktov je uvedené v nasledujúcej tabuľke 1 a u reakč-
ných zmesí je udávané tak v hmotn.% technických zložiek, ako aj v hmotn.% čistých zložiek.

Tabulka 1

Príklad	% Mo v MoO ₃	Zloženie reakčnej zmesi /hmotnostné %/					
		Zložky termicky čisté 100%-né zložky					
		Mo	MoO ₃	amoniakálny N	NH ₄ OH /25% NH ₃ / NH ₄ OH /39,97% NH ₃ /	C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O	pridaná H ₂ O
1	65,39 66,65	10,0	15,29 15,00	2,92	14,20 7,31	10,95 10,95	59,56 -
2	65,39 66,65	10,0	15,29 15,00	2,94	14,30 7,36	21,9 21,9	48,51 -
3	65,39 66,65	14,0	21,41 21,00	4,09	19,89 10,23	15,33 15,33	43,37 -
4	65,39 66,65	10,06	15,38 15,10	6,75	32,83 16,90	22,04 22,04	29,75 -
5	65,39 66,65	12,95	23,00 19,43	6,70	32,58 17,76	34,85 34,85	9,57 -
6	65,39 66,65	13,7	20,95 20,55	9,97	48,49 24,94	30,01 30,01	0,55 -
7	65,39 66,65	12,0	18,35 18,00	3,54	17,21 8,86	26,28 26,28	38,16 -
8	63,86 66,65	12,0	18,80 18,00	7,79	37,89 19,49	29,96 29,96	13,35 -
9	63,86 66,65	12,85	20,12 19,28	6,55	31,85 16,39	30,68 30,68	17,31 -
10	65,39 66,65	14,00	21,41 21,00	5,11	24,85 12,78	30,66 30,66	23,08 -
11	65,39 66,65	14,00	21,41 21,00	6,13	29,81 15,34	30,66 30,66	18,12 -
12	65,39 66,65	14,00	21,41 21,00	8,14	39,59 20,37	30,66 30,66	8,34 -

Pokračování tabulky 1

Zloženie finálneho produktu /hmotnostné %/						
Mo	MoO ₃ /66,65% Mo/	amoniakálny N	NH ₄ ⁺	viazaná C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O	zvyšok /H ₂ O, NO ₃ ⁻ SO ₄ /	pH _{20°C}
10,00	15,00	2,92	3,75	10,95	70,29	5,68
10,00	15,00	2,94	3,79	21,9	59,30	cca 4,8
14,00	21,00	4,09	5,27	15,33	58,40	5,68
10,06	15,10	6,75	8,69	22,04	54,17	6,7
12,95	19,43	6,7	8,63	34,85	37,09	6,5
13,7	20,55	9,97	12,84	30,01	36,6	cca 6,7
12,0	18,00	3,54	4,56	26,28	51,16	cca 4,0
12,00	18,00	7,79	10,03	29,96	42,01	6,5
12,85	19,28	6,55	8,43	30,68	41,61	6,5
14,00	21,00	5,11	6,58	30,66	41,76	3,76
14,00	21,00	6,13	7,89	30,66	40,45	4,66
14,00	21,00	8,14	10,48	30,66	37,86	cca 5,0

Stanovené teploty rozpustnosti niektorých z uvedených produktov metódou zmiznutia posledného kryštálu /tzv. body vyčistenia/ svedčia o dostatočnej stálosti pri teplotách $\leq 0^{\circ}\text{C}$.
 Kvapalné stopové hnojivo • zložení uvedenom v tabulke 1, príklad 3: teplota rozpustnosti: $-1,3^{\circ}\text{C}$
 Kvapalné stopové hnojivo • zložení uvedenom v tab.1, príklad 10: teplota rozpustnosti: $-5,4^{\circ}\text{C}$
 Kvapalné stopové hnojivo • zložení uvedenom v tab.1, príklad 11: teplota rozpustnosti: $-7,35^{\circ}\text{C}$

Príklad 13

V rámci biologických /nádobových/ pokusov sa porovnávala účinnosť kvapalného stopového hnojiva • zložení uvedenom v tabulke 1, príklad 5, s účinnosťou bežne používaného paramolybdenanu amónneho - $\text{NH}_4/6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - aplikovaných foliárne, postrekom na list a do pôdy.

Testovanou plodinou bol hrach ELMA, aplikačné dávky boli odstupňované od 0,2 až do 2 kg Mo na hektár. Hodnotiacimi ukazateľmi agrochemickej účinnosti kvapalného stopového hnojiva podľa vynálezu boli výnos suchej a zelenej hmoty a postmortalna dĺžka rastliny.

Pri aplikácii kvapalného stopového hnojiva pripraveného podľa vynálezu do pôdy v dávke 1 kg Mo na hektár sa porovnať zvýšenie výnosu • 8,7% oproti variantu ošetrovanému paramolybdenanom amónnym. Aplikáciou paramolybdenanu amónneho pri tej istej dávke sa oproti molybdenom neošetrovanému kontrolnému variantu dosiahlo zvýšenie výnosu • 10%.

Absolútne zvýšenie výnosu pri aplikácii kvapalného stopového hnojiva do pôdy, pripraveného podľa vynálezu, oproti neošetrovanému kontrolnému variantu činí 18,7%.

Pri foliárnej aplikácii postrekom na list kvapalného stopového hnojiva pripraveného podľa vynálezu sa pri dávke 1 kg Mo na hektár pozorovalo zvýšenie výnosu • 23% oproti kontrolnému, molybdenom neošetrovanému variantu.

Okrem tejto podstatne vyššej biologickej účinnosti kvapalného stopového hnojiva pripraveného podľa vynálezu v porovnaní s paramolybdenom amónnym sa pozorovalo zvýšenie počtu kvetných pukov.

Skúšky fytotoxicity tohto kvapalného stopového hnojiva boli negatívne.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy kvapalného stopového hnojiva vyznačujúci sa tým, že sa vo vodnom prostredí nechá reagovať kysličník molybdenový, hydroxid amónny a kyselina citrónová v množstvách 35 až 170 s výhodou 42 až 113 hmotnostných dielov hydroxidu amónneho a 25 až 175 s výhodou 125,1 až 170,5 hmotnostných dielov kyseliny citrónovej na každých 100 hmotnostných dielov kysličníka molybdenového a reakcia prebiehala pri teplote 20 až 80°C s výhodou 60°C a pri pH 3,5 až 7,0 s výhodou 3,7 až 6,5.