



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

213 814

(11) (B1)

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

(61)

(23) Výstavná priorita  
(22) Prihlášené 09 03 79  
(21) PV 1583-79

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

(75)  
Autor vynálezu

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

KOVÁŘ PETR. LOUNY

(54) Spôsob prípravy kvapalných molybdénových koncentrátov

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy kvapalných molybdénových koncentrátov vhodných pre výživu rastlín.

Molybdén patrí k živinám, ktoré sú nevyhnutné pre život rastlín. Je známe, že molybdén v rastlinách zastáva najmenej dve funkcie:

1. je potrebný vo všetkých rastlinách na syntézu proteínov
2. je potrebný na symbiotické viazanie dusíka v leguminózach.

Molybdén ovplyvňuje činnosť enzýmov ako xanthinoxidázy, aldehydoxidázy, nitrátoreduktázy a nitrogenázy. Spoločne s inými stopovými prvkami ako sú bór, meď a zinok priaznivo ovplyvňuje koloidne-chemické vlastnosti protoplazmy (zvyšuje viskozitu, upravuje pomer voľnej a viazanej vody), reguluje celkový vodný režim rastliny a jej odolnosť voči suchu.

Aplikáciou molybdénu sa podporuje lepšie využitie dusíka, urýchluje sa syntéza bielkovín a vitamínov. Molybdén ďalej priaznivo pôsobí na pomer organického a anorganického fosforu v listoch rastlín, čím sa zlepšuje celkové využitie fosforu rastlinami. Okrem toho molybdén zabráňuje hromadeniu cukru v listoch a podporuje kumuláciu škrobu a cukru v podzemných častiach rastliny.

V pode sa molybdén vyskytuje v štyroch formách:

- a/ ako zložka minerálov, ktorá je pre rastlinu nerezorbovatelná;
- b/ ako molybdénový anion viazaný v íle, ktorého rezorbovatelnosť závisí od pH pody;

c/ v organických látkách;

d/ ako molybdén rozpustný vo vode (vo veľmi malých množstvách).

-1

Vo všeobecnosti sa molybdén v podach vyskytuje v malých množstvách 0,5 až 3,5 ppm.ha. Podľa výsledkov prieskumu v ČSSR je asi 36,7 % pod so stredným obsahom molybdénu ( $0,031$  až  $0,050$  ppm.ha<sup>-1</sup>), 18,76 % pod s nízkou hladinou molybdénu ( $0,021$  až  $0,030$  ppm.ha<sup>-1</sup>).

V SSR je asi 24,17 % pod s veľmi nízkym obsahom; 22,09 % pod s nízkym obsahom a 45,36 % pod so stredným obsahom molybdénu.

Pri malom nedostatku molybdénu sa u vikovitých rastlín objavuje svetlohnedé až žlté sfarbenie a nekróza, pri veľkom nedostatku odumiera chlorotická oblasť, listová čepel je redukovaná a listy sa deformujú. Nedostatok molybdénu u niektorých rastlín sa prejavuje tým, že odumiera rastový vrchol a srdiečko, mení sa veľkosť a počet uzlín na koreňoch, je spomalené kvitnutie a tvorba senien (jačmeň, kukurica, pšenica, oves, raž, lúčne trávky a i.). Rastliny citlivé na molybdén sú aj hrach, krmný bob, fazuľa, karfiol, repa, kapusta, šalát, kel, špenát, lan, chmel a i. V posledných rokoch sa aplikácia molybdénu rozšírila aj vo vinohradníctve, i keď sa tu nejedná o priamy nedostatok molybdénu v pôde, ale o nedostatok vyvolaný vysokými dávkami dusíkatých hnojív.

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

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

V priemyselnej praxi vzniká rad odpadov obsahujúcich molybdén, ktoré však obvykle bez ďalšieho chemického spracovania nie sú vhodné pre výživu a liečenie poľnohospodárskych rastlín. Zdrojom takýchto odpadov je hlavne metalurgický a kovospracovateľský priemysel, ďalej priemysel elektrotechnický a chemický. Požiadavky na vlastnosti stopových hnojív sa však ďalej zvyšujú hlavne vtedy, ak tieto majú byť spoločne aplikované s kvapalnými hnojivami a najmä s čírymi kvapalnými viaczložkovými hnojivami. Zvýšené požiadavky na stopové hnojivo sa tiež kladú v súvislosti s ich používaním pre mimokoreňovú - listovú aplikáciu.

V elektrotechnickom priemysle, pri výrobe žiaroviek, vznikajú kvapalné, silno kyslé odpady s relatívne vysokým obsahom rozpusteného molybdénu. Tieto kyslé roztoky obsahujúce molybdén odpadajú pri výrobe žiarovkových wolfrámových špirál, z ktorých sa po ich mechanicko-tepelnom spracovaní odstraňuje tzv. molybdénové jadro jeho rozpustením v zmesi minerálnych kyselín obsahujúcej kyselinu dusičnú. Takto vytvorené kyslé molybdénové luhy, ktoré v litri obsahujú cca 60 g Mo, sa vo väčšine prípadov ďalej nezhodnocujú a tvoria nepríjemný a len ťažko likvidovateľný kvapalný odpad.

Teraz sa zistilo, že kvapalné koncentráty obsahujúce molybdén, vhodné pre výživu a liečenie rastlín možno pripraviť reakciou kyslého roztoku alebo suspenzie obsahujúcich molybdén s plynným alebo kvapalným amoniakom a/alebo jeho vodným roztokom.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že každých 100 hmotnostných dielov kyslého roztoku alebo suspenzie získaných rozpúšťaním kovového molybdénu v minerálnych kyselinách sa po-  
drobí chemickej reakcii s 2 až 200 hmotnostnými dielmi, s výhodou 20 až 100 hmotnostný-  
mi dielmi plynného alebo kvapalného amoniaku a/ alebo jeho roztoku.

Zistilo sa, že je zvlášť výhodné pridávať amoniak vo forme jeho vodného roztoku,  
čím je možné získať produkty s vhodnými fyzicko-chemickými vlastnosťami (hustota, visko-  
zita, kryštalizačná teplota a pod.).

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že sa získa kvapalný koncentrát obsahujúci okrem  
molybdénu aj síru a dusík. Ďalšou výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že získaný produkt  
je miešateľný v ľubovoľných pomeroch s jedno- a viaczložkovými kvapalnými hnojivami, pri-  
čom navrhovaný postup je jednoduchý a jeho realizácia v priemyselnej praxi je málo nároč-  
ná na technologické zariadenie. Veľká prednosť navrhovaného postupu spočíva v tom, že  
umožňuje efektívne zužitkovanie kyslých molybdénových lúhov odpadajúcich najmä v elektro-  
technickom priemysle, ktoré sú obvykle len ťažko likvidovateľným odpadom.

Ďalej uvedené príklady objasňujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

#### Príklad 1

Do reakčnej nádoby opatrenej miešadlom, teplomerom a spätným chladičom sa predložilo  
370,4 hmotnostných dielov odpadného kyslého molybdénového lúhu o tejto špecifikácii:

- celková acidita :  $10,46 \text{ cm}^3 \text{ l N roztoku NaOH/l g Mo-lúhu}$
- celkový dusík : 4,35 hmot. % N
- celková síra : 10,68 hmot. % S
- celkový molybdén : 4,10 hmot. % Mo
- celkové železo :  $6,2 \cdot 10^{-3}$  hmot. % Fe
- merná hmotnosť pri  $20^\circ \text{C}$  :  $1485,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Postupne sa za stálého miešania k predloženému množstvu odpadného Mo-lúhu pridalo 322,9  
hmotových dielov vodného roztoku amoniaku obsahujúceho 25 %  $\text{NH}_3$  (merná hmotnosť pri  $20^\circ \text{C}$   
=  $907,0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Teplota reakčnej zmesi pri neutralizácii neprekročila hodnotu  $60^\circ \text{C}$ .

Uvedeným postupom sa získalo 693,3 hmotových dielov kvapalného Mo-koncentrátu o zložení:  
11,90 hmot. % celkového dusíka

5,70 hmot. % síry

2,19 hmot. % molybdénu

Mo-koncentrát mal pH 6,9 a jeho kryštalizačná teplota bola  $-15,6^\circ \text{C}$ .

#### Príklad 2

Do zariadenia ako je uvedené v príklade 1., opatreného ešte príivodom bezvodého plynného  
amoniaku a chladiacím plášťom, sa predložilo 370,4 hmotových dielov odpadného kyslého  
Mo-lúhu o špecifikácii ako v príklade 1.

Za stálého miešania a chladenia sa postupne zadávkovalo 81,5 hmotových dielov bezvodého  
plynného 99 % amoniaku (1 % inertných plynov) tak, aby teplota reakčnej zmesi neprekro-  
čila  $60^\circ \text{C}$ .

Uvedeným spôsobom sa získal Mo-koncentrát o zložení:

18,3 hmot. % dusíka (celk.)

8,77 hmot. % síry

3,37 hmot. % molybdénu.

#### P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Sposob prípravy kvapalných koncentrátov obsahujúcich molybdén, vhodných pre výživu a liečenie rastlín, reakciou kyslého roztoku alebo suspenzie obsahujúcich molybdén s plynným alebo kvapalným amoniakom a alebo jeho vodným roztokom vyznačený tým, že každých 100 hmotnostných dielov kyslého roztoku alebo suspenzie získaných rozpúšťaním kovevého molybdénu v minerálnych kyselinách sa podrobí chemickej reakcii s 2 až 200 hmotnostnými dielmi, s výhodou s 20 až 100 hmotnostnými dielmi plynného alebo kvapalného amoniaku a, alebo jeho roztoku.