

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 247133 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **445380**

(22) Data zgłoszenia: **2023.06.28**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.12.30 BUP 53/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.05.19 WUP 20/2025**

(51) MKP:

C05D 3/02 (2006.01)

C05D 11/00 (2006.01)

C05D 5/00 (2006.01)

C09K 17/06 (2006.01)

C09K 17/04 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**LIEDMANN SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Krzeczów, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

PIOTR POLEWIAK, Działoszyn, PL

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Wiktoria Czerwińska-Czeriak,
Łódź, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania stałego wieloskładnikowego nawozu mineralnego i stały
wieloskładnikowy nawóz mineralny**

PL 247133 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stałego wieloskładnikowego nawozu mineralnego na bazie surowca wapniowego z użyciem minerałów kopalnych, wzbogacających nawozową kompozycję wapniową w makro i mikroskładniki odżywcze dla wzrostu upraw roślinnych oraz stały wieloskładnikowy nawóz mineralny (stały nieorganiczny nawóz makroskładnikowy wg Rozporządzenia Unii Europejskiej 2019/1009) przeznaczony dla rolnictwa, ogrodnictwa, w szczególności dla łąk, pastwisk, a także do zastosowania w obszarach pozarolniczych jak trawniki, boiska piłkarskie, pola golfowe.

W literaturze patentowej opisano wiele sposobów granulacji nawozów wapniowych czy wapniowo-magnezowych na bazie składników zawierających wapń i magnez, z udziałem płynnych środków wiążących, którymi może być woda lub roztwory wodne zawierające środki wiążące obejmujące substancje organiczne i/lub nieorganiczne, stanowiące lepiszcze powodujące aglomerację stałych składników nawozu. Wapń i magnez stanowią niezbędne składniki odżywcze dla wzrostu upraw roślinnych, a także poprawiających właściwości chemiczne i fizyczne gleb. Składnik mineralny wapniowy w granulowanym nawozie jest korzystnie wybrany z grupy obejmującej m.in. minerał wapienia kalcytowego, wapienia dolomitowego, gipsu, fosfogipsu, mułu wapiennego, wapna palonego lub wapna hydratyzowanego. Dostarczenie magnezu realizowane jest z udziałem składników zawierających słabo rozpuszczalne związki magnezu, m.in. wapień dolomitowy, wapień magnezowy, magnezyt, tlenki magnezu, wodorotlenki magnezu. Na różnych etapach sposobu otrzymywania nawozu mogą być dodawane makro i/lub mikroskładniki odżywcze dostarczające m.in. azot, fosfor, siarkę, żelazo, cynk, miedź. Procesy granulacji tych składników realizowane są najczęściej w układach urządzeń technologicznych zawierających zasobniki substratów (składników nawozowych i środka wiążącego), współpracujące z urządzeniami dozująco-podającymi oraz urządzeniami granulującymi jak bęben, talerz, czy misa, a uzyskane z nich granule suszy się, oddziela frakcje granulatu o rozmiarach 1–10 mm w urządzeniach sortujących i pakuje wytworzony granulat nawozowy.

Z opisów patentowych PL 231027 i PL 231028 znany jest sposób wytwarzania granulowanego nawozu wapniowego i/lub wapniowo-magnezowego, pojedynczego lub wieloskładnikowego, z użyciem rozdrobnionego materiału wyjściowego ze skał wapiennych i/lub dolomitowych w procesie granulacji z zastosowaniem cieczy wiążącej o zawartości 1 do 60% melasy lub cukru w roztworze wodnym do utworzenia granul nawozu, które rozdziela się przez przesiewanie na frakcje rozmiarowe. Jako materiał wyjściowy opisano składniki tworzące nawóz pojedynczy lub wieloskładnikowy, wybrane z sypko pylistego materiału, którym jest: mączka wapienna, albo mączka wapienna z dodatkiem mączki dolomitu i/lub mączki kredy i/lub gipsu, albo mączka dolomitu, albo mączka dolomitu z dodatkiem mączki wapiennej i/lub mączki kredy i/lub gipsu, albo mączka kredy, albo mączka kredy z dodatkiem mączki wapiennej i/lub mączki dolomitu i/lub gipsu i na przesypujący się w bębnie, lub talerzu, lub mieszalniku szybkoobrotowym materiał natryskuje się wodny roztwór melasy lub cukru, przy zachowaniu stosunku masowego natężenia dostarczania roztworu do masowego natężenia dostarczania do bębna, lub talerza, lub mieszalnika szybkoobrotowego składników materiału sypko-pylistego w granicach $0,10 \text{ kg} \div 0,20 \text{ kg}$ cieczy/kg materiału sypko-pylistego, po czym prowadzi się granulację w procesie ciągłym lub okresowym, a wytworzony granulat po wysuszeniu do $0,1\% \div 0,5\%$ wilgotności, poddaje oddzieleniu frakcji właściwej o średnicy granul w zakresie $1 \div 10 \text{ mm}$, stanowiącej produkt gotowy, a pozostałe frakcje pozawymiarowe zawraca się do procesu.

Jako trzeci podstawowy makroskładnik odżywczy obok wapnia i magnezu jest także potas pełniący funkcję aktywatora enzymów w uprawach roślinnych, czy zapewniający większą efektywność wykorzystania wody w glebie. Potas jest zwykle dostarczany z nawozami zawierającymi w swoim składzie rozpuszczalne sole potasu. Jako nawozy potasowe najczęściej stosowane w rolnictwie to chlorek potasu, siarczan potasu i azotan potasu. Źródłem składnika potasu jest między innymi octan potasu, cytrynian potasu, boran potasu, chlorek potasu, siarczan potasu, azotan potasu, fosforan monopotasowy, fosforan tripotasowy, węglan potasu, wodorowęglan, fosforyn potasu lub minerały zawierające sole potasowe wyizolowane lub związane z innymi solami, w tym między innymi glaukonit, sylwinit, kainit, sylwin, karnalit, polihalit i tym podobne. Minerał karnalitu jako źródło potasu występuje w postaci soli podwójnej chlorku potasowo magnezowego i przerabiany jest głównie w celu pozyskiwania chlorku potasowego.

W opisie patentowym PL 238665 przedstawiono sposób wytwarzania granulowanego rolniczego nawozu z mączki wapiennej, którą granuluje się z użyciem lepiszcza stanowiącego skoncentrowany dodatek jodowy w postaci roztworu wodnego zmieszanego w stosunku objętościowym dodatek jodowy : woda wynoszącym 1:2000, przy czym dodatek jodowy jest w postaci wodnego roztworu zawierającego aniony: jodu (J-) w ilości 1650 mg/l, chloru (Cl-) w ilości 214000 mg/l, oraz kationy: sodu (Na+) w ilości

97000 mg/l, wapnia (Ca^{2+}) w ilości 20000 mg/l, magnezu (Mg^{2+}) w ilości 10200 mg/l, potasu (K^{+}) w ilości 1700 mg/l, żelaza (Fe^{2+}) w ilości 0,12 mg/l, manganu (Mn^{2+}) w ilości 12,5 mg/l, baru (Ba^{2+}) w ilości 420 mg/l, glinu (Al^{3+}) w ilości 0,3 mg/l, arsenu (As^{3+}) w ilości 0,4 mg/l, kadmu (Cd^{2+}) w ilości 0,02 mg/l, chromu (Cr^{3+}) w ilości 0,05 mg/l, miedzi (Cu^{2+}) w ilości 0,22 mg/l. Tak przygotowane lepiszcze w ilości 100 do 150 litrów na 1 tonę mączki podawane jest do mieszalnika do utworzenia pulpy o wilgotności 10 do 15%, a następnie do granulatora, gdzie następuje proces granulowania do czasu uzyskania granул o wielkości 2 do 6 mm, po czym poddaje suszeniu, i oddzieleniu frakcji głównej jako gotowy produkt nawozu wapniowo-węglanowego, który w swym składzie nominalnie zawiera: żelazo, krzem, cynk, glin, miedź, mangan i dodatkowy składnik mineralny jod.

W zgłoszeniu patentowym PL 388791 A1 z 2011 r. wskazano stały trójskładnikowy nawóz siarkowo-wapniowo-magnezowy o szybkim działaniu, który otrzymuje się przez zmieszanie w określonej proporcji reagipsu z dolomitem palonym i wapnem węglanowym. Wytworzony tym sposobem nawóz charakteryzuje się stałymi proporcjami masowymi między trzema składnikami: $\text{Ca} : \text{Mg} : \text{S}$, wskazanymi dla gleby lekkiej w proporcjach $\text{Ca} (3,28 - 4,92) : \text{Mg} (0,8 - 1,2) : \text{S} (1,04 - 1,56)$, a dla gleby ciężkiej w proporcjach $\text{Ca} (4,72 - 7,08) : \text{Mg} (0,8 - 1,2) : \text{S} (0,88 - 1,32)$ i ma zapewnić regulację odczynu, uzupełnienie niedoboru wapnia, magnezu i siarki oraz regulację stosunku $\text{Ca} : \text{Mg}$ w glebowym kompleksie sorpcyjnym. Regulacja stosunków między kationami wapnia i magnezu tj. $\text{Ca} : \text{Mg}$ – gdzie nawóz powinien dostarczać wapń Ca i magnez Mg we wzajemnych relacjach masowych (proporcjach $\text{Ca} : \text{Mg}$) ma być prowadzona w taki sposób, aby nawóz dostarczał składniki zgodnie z regułą Albrechta, według której stosunek udziału części masowych $\text{Ca} : \text{Mg}$ w glebach średnich mieścił się w zakresie $4,5 - 6,0 : 1$, zaś optymalne wysycenie gleb kationami według przyjętej reguły Albrechta przedstawiono w Tabeli 1, gdzie przykładowo przyjęte optymalne wysycenie kationami np. dla gleby średniej wynosi dla $\text{Ca} = 70$ części masowych, a dla $\text{Mg} = 15$ części masowych. W przykładzie wykonania dla nawozu typu SuLiMag-quick wskazano użycie surowców w proporcji 400 kg/t reagipsu, 400 kg/t dolomitu palonego, 200 kg/t wapna palonego, a otrzymany nawóz jest o zawartości: 20,3% wapnia Ca , 4,9% magnezu Mg , 6,4% siarki S . Dla nawozu siarkowo-magnezowo-wapniowego typu SuLiMag – super wskazano użycie 300 kg/t reagipsu, 350 kg/t dolomitu palonego, 350 kg/t wapna palonego, a otrzymany nawóz jest o zawartości: 25,3% wapnia Ca , 4,3% magnezu Mg , 4,8% siarki S .

W opisie wynalazku PL 207307B1 przedstawiono sposób granulacji aglomeracyjnej materiałów pylistych, zwłaszcza nawozów, z zastosowaniem cieczy granulacyjnej, w dwuetapowym procesie granulacji, gdzie wskazano, że w pierwszym etapie procesu granulacji materiał bardzo intensywnie się miesza i jednocześnie dodaje się ciecz nawilżającą, którą jest woda lub inny roztwór nawilżający, do wytworzenia aglomeratów zgrudkowanego materiału o zagęszczonej strukturze, które następnie dotacza się w drugim etapie granulacji nadając grudkom kształt kulisty w talerzu granulacyjnym lub w bębnie.

W opisie zgłoszenia US 4954134 A pt. „Aglomeracja gipsu, wapienia lub mieszanki gipsowo-wapiennej” wskazany jest sposób granulowania gipsu, wapienia lub mieszanki gipsowo-wapiennej z udziałem środka wiążącego, korzystnie wodnego roztworu lignosulfonianu amonu, jako środka rozsadzającego dyspergującego ułatwiającego stosowanie uzyskanego nawozu. Rozwiązanie dotyczy sposobu aglomeracji różnych postaci gipsu (fosfogips, sulfogips, gips naturalny lub mineralny lub ich mieszaniny), wapienia oraz mieszanek gipsowo-wapiennych o udziale od ok. 80 części wagowych do 95 części wagowych materiału gipsowego, natomiast udział wapienia rolniczego jest na poziomie od ok. 20 części wagowych do ok. 5 części wagowych. W trzech przykładach realizacji opisano granulację trzech kategorii materiałów – przesuszonego, drobnoziarnistego fosfogipsu, mieszaniny sulfogipsu i wapienia rolniczego zmieszanych w proporcjach 9:1 i drobno zmielonego zwykłego wapienia rolniczego.

W zgłoszeniu patentowym BR102017016153 A2 opisano sposób otrzymywania termonawozu o powolnym uwalnianiu pierwiastków: potasu (K), magnezu (Mg) i wapnia (Ca) z użyciem rudy krzemianu warstwowego potasu i innych minerałów krzemianowych zawierających w swoim składzie potas, w połączeniu z chlorkiem magnezu w różnych stopniach uwodnienia lub minerałami zawierającymi tego typu związki, takimi jak karnalit lub tachydyt, a następnie dodaniu do wybranych składników wsadu, którym są: wapno lub węglan wapnia i/lub węgiel mineralny lub roślinny. Sposób polega na mieleniu i mieszaniu surowców rudy warstwowego krzemianu potasu, z chlorkiem magnezu lub karnalitem (minerałem uwalniającym chlorek magnezu), a następnie dodaniu wsadu, którym może być wapno CaO i/lub węglan wapnia CaCO_3 . Mieszanina surowców zawiera od 60% do 80% warstwowego krzemianu potasu, od 15% do 25% uwodnionego chlorku magnezu oraz uzupełniona jest wapnem lub węglanem wapnia (chemikalia lub rudy). Zamiast chlorku magnezu może być karnalit i/lub tachydyt gdzie udział surowców w mieszance zawiera się w ilości od 55% do 75% warstwowego krzemianu potasu, od 20% do

35% karnalitu i/lub tachydrytu, od 0 do 5% węgla i uzupełniony jest wapnem lub węglanem wapnia (środek chemiczny lub minerał). Następnym etapem jest ogrzewanie mieszaniny w piecu do kalcynacji w temperaturze od 600°C do 1000°C, przez czas od 0,5 do 3 godzin. Kalcynowaną mieszaninę można granulować w celu uzyskania nawozu granulowanego lub bezpośrednio wytworzyć nawóz sproszkowany.

Otrzymany tym sposobem termonawóz potasowy, magnezowy i wapniowy daje kompozycję nawozową, która zawiera 2% do 5% Mg, 4 do 7% K₂O i 4 do 8% Ca, natomiast kompozycja nawozowa z udziałem karnalitu i/lub tachydrytu zawiera 2% do 4% Mg, 7% do 11% K₂O i 1 do 9% Ca.

W zgłoszeniu patentowym BR 102021010812 A2 przedstawiono rozkładalny granulowany nawóz wapniowy i/lub magnezowo-potasowy oraz sposób ich otrzymywania, obejmujący wybór i przygotowanie źródeł potasu i wapnia lub magnezu, a następnie mieszanie, granulowanie oraz suszenie gotowego wyrobu. Wyboru źródeł potasu i wapnia lub magnezu, dokonuje się między innymi z grupy obejmującej: tlenki wapnia, tlenki magnezu, wodorotlenki wapnia, wodorotlenki magnezu, wapień kalcytowy, wapień dolomitowy, wapień magnezowy, wapno palone, wapno hydratyzowane, wapno kalcytowe, wapno magnezowe, wapno dolomitowe, magnezyt, żużel, termofosforany, gips, fosfogips, muł wapienny lub ich mieszaniny, a źródło potasu, jest wybrane spośród soli potasowych z grupy obejmującej, octan potasu, cytrynian potasu, boran potasu, chlorek potasu, siarczan potasu, azotan potasu, fosforan monopotasowy, fosforan tripotasowy, węglan potasu, wodorowęglan potasu, fosforyn potasu lub ich mieszaniny i/lub minerały zawierające rozpuszczalne sole potasowe wybrane z grupy obejmującej, glaukonit, sylwinit, kainit, sylwin, karnalit, polihalit lub ich mieszanin, – przy czym co najmniej jednym źródłem wapnia lub magnezu jest tlenek lub wodorotlenek. Wybrane źródła składników surowcowych, z ewentualnie dodaniem środków chelatujących i opcjonalnie dodaniem mikro i/lub makroelementów poddaje się kolejnym etapom otrzymywania nawozu, gdzie źródła potasu dodaje się do źródeł wapnia lub magnezu w etapie przygotowania surowców lub mieszania lub granulowania.

Rozkładalny granulowany nawóz wapniowy i/lub magnezowo-potasowy, charakteryzuje się tym, że zawiera: od 0% do 50% wagowych wapnia, wyrażonego jako elementarny Ca, od 0% do 38% wagowych magnezu, wyrażonego jako elementarny Mg, od 5% do 55% masy potasu, wyrażonej jako K₂O, od 0% do 20% wagowych środka chelatującego, oraz od 0% do 20% wagowych mikro i/lub makroskładników odżywczych, przy czym wapń i/lub magnez pochodzi z co najmniej jednego źródła, które zawiera tlenek i/lub wodorotlenek wspomnianych pierwiastków.

Na rynku produktów nawozowych poszukiwane są wciąż granulaty nieorganicznych nawozów wieloskładnikowych zawierających jako bazę wapń, nasyconych pierwiastkami odżywczymi dla roślin, które wykazywałyby się wysokimi parametrami fizykochemicznymi determinującymi ich przydatność dla wzrostu nawożonych upraw, jak i postacią granulatu, który powinien być sypki, niezbrylający się i łatwy podczas magazynowania oraz rozsiewania w urządzeniach rozsiewających. W ofertach handlowych brak jest stałych nieorganicznych nawozów wapniowych z udziałem znaczącej ilości makroskładników magnezu i potasu pochodzących z rodzimych minerałów kopalnych.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania stałego, nieorganicznego i wieloskładnikowego nawozu wapniowego dla upraw roślinnych z rodzimych kopalin surowców mineralnych, zawierającego bazowy składnik wapniowy w postaci węglanu wapnia i siarczanu wapnia, który wzbogacony jest minerałami dostarczającymi pierwiastków potasu i magnezu, a także innych obecnych w minerałach pierwiastków i uzyskanie wieloskładnikowego nawozu o trwałych, wysoko wytrzymałych mechanicznie granulkach oraz wysokich parametrach jakościowych, polepszających właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne gleb – w szczególności trwałych użytków rolnych (łąki, pastwiska) – uzupełniając niedobory pierwiastków niezbędnych dla wzrostu pełnowartościowej biomasy roślinnej i gwarantując ich optymalne uwalnianie, poprawiające jednocześnie skład granulometryczny gleb, zwłaszcza lekkich oraz przyczyniające się do powstawania i utrwalania ich struktury agregacyjnej, zwiększającej pojemność wodną, buforową i sorpcyjną.

Sposób wytwarzania stałego wieloskładnikowego nawozu mineralnego na bazie materiału wapniowego z dodatkiem chlorku potasowo-magnezowego, polegający na tym, że mieszaninę surowców mineralnych, takich jak węglan wapnia, siarczan wapnia w postaci reagipsu oraz chlorek potasowo-magnezowy w postaci karnalitu dozjuje się z zasobnika surowców i dostarcza w sposób ciągły albo okresowo do mieszalnika, w którym miesza się je ze środkiem zwilżającym wybranym z grupy obejmującej wodę i wodne roztwory z dodatkiem lepiszcza wybranego z grupy substancji nieorganicznych do utworzenia pulpy nawozowej o wilgotności 10% – 15%, po czym poddaje się granulacji w talerzu granulującym, a powstały granulaty odbiera na sito vibracyjne i po wysuszeniu do uzyskania 4 – 6% wilgotności, wydzieleniu produktu gotowego o średnicy granul 2 – 6 mm, pakuje gotowy produkt do szczelnych opakowań jednostkowych, zaś pozostałe frakcje pozawymiarowe kieruje się do ponownego przerobu,

według wynalazku **charakteryzuje się tym**, że stosuje się węglan wapnia (CaCO_3) o uziarnieniu do $100\ \mu\text{m}$ i wilgotności 0,5% w ilości 60% – 65% wagowych udziału w mieszaninie, reagips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o uziarnieniu do $100\ \mu\text{m}$ w ilości 19% – 30% wagowych udziału w mieszaninie oraz jako karnalit uwodniony chlorek potasowo-magnezowy z udziałem siarczanu magnezu i chlorku sodu o składzie chemicznym ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaCl) w ilości 10% wagowych udziału w mieszaninie i/lub dodatkowy minerał jako źródło magnez-krzemian magnezowy w postaci serpentynitu o składzie: $\text{Me (Mg, Fe, Al, Ni)}_{4-6}[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ w ilości od 0% do 10% wagowych udziału w mieszaninie, które wprowadza się do mieszalnika. Następnie podczas mieszania stałych składników dodaje się jako środek zwilżający wodny roztwór siarczanu miedzi o stężeniu 6% – 9%, w ilości od 0% do 0,75% wagowych udziału w mieszaninie lub nawilża wodą, a utworzoną pulpę nawozową kieruje się do granulatora i poddaje aglomeracji, po czym wytworzony granulat po wydzieleniu produktu gotowego pakuje do szczelnych opakowań jako stały wieloskładnikowy nawóz mineralny.

Korzystnie granulację prowadzi się z użyciem talerza granulującego zainstalowanego pod kątem $30 - 45^\circ$, który obraca się z prędkością nie większą niż 18 – 23 obrotów/minutę i w którym pod działaniem siły odśrodkowej poruszające się ruchem przesypowym cząstki surowców formują się w postaci trwałych granul.

Korzystnie stosuje się karnalit o uziarnieniu do 2,0 mm. Korzystnie stosuje się serpentynit o uziarnieniu do 2,0 mm, a dalsze korzyści uzyskuje się jeżeli stosuje się serpentynit o uziarnieniu do 1 mm.

Stały wieloskładnikowy nawóz mineralny zawierający surowce mineralne na bazie materiału wapniowego, którym jest węglan wapnia i siarczan wapnia z dodatkiem minerału chlorku potasowo-magnezowego w postaci karnalitu, według wynalazku **charakteryzuje się tym**, że zawiera 44% do 50% wagowych wapnia (Ca) w przeliczeniu na CaO, 0,8% do 4% wagowych magnezu (Mg) w przeliczeniu na MgO, 0,5% do 3% wagowych potasu (K) w przeliczeniu na K_2O , 7% do 12% wagowych siarki (S) w przeliczeniu na SO_3 , 0% do 4% wagowych sodu (Na) w przeliczeniu na Na_2O , do 0,2% wagowych miedzi (Cu), do 0,1% wagowych cynku (Zn), do 0,5% wagowych żelaza (Fe).

Opracowany zgodnie z wynalazkiem sposób wytwarzania stałego wieloskładnikowego nawozu mineralnego na bazie minerału mączki wapiennej (CaCO_3) oraz minerałów surowców uzupełniających: wtórnego odpowiednika naturalnego minerału siarczanu wapnia – reagipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), karnalitu o składzie chemicznym (KCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaCl), serpentynitu o składzie $\text{Me (Mg, Fe, Al, Ni)}_{4-6}[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ oraz siarczanu miedzi (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – o dobranej i zbilansowanej proporcji (stosunku masowym) pomiędzy poszczególnymi składnikami surowcowymi umożliwia produkcję granulatu nawozowego zawierającego makroskładniki: wapnia (Ca) o dominującym udziale, magnezu (Mg), potasu (K), siarki (S) oraz sodu (Na) i wybrane mikroskładniki miedzi (Cu), cynku (Zn) i żelaza (Fe), które zapewniają skuteczność nawożenia roślin i poprawę jakości gleby.

Ustalone zgodnie ze sposobem według wynalazku parametry prowadzenia procesu technologicznego:

- z wykorzystaniem węglanu wapnia i reagipsu o uziarnieniu do $100\ \mu\text{m}$, oraz serpentynitu korzystnie o uziarnieniu do 1,0 mm,
- z użyciem mączki wapiennej w stosunku do karnalitu w proporcji 5,5/6:1 – zapewniającej pomiędzy jonami wapnia Ca i jonami potasu K efekt stymulujący akumulację netto kationów potasu K^+ maksymalizującą synergizm między jonami,
- oraz zawartości serpentynitu w mieszaninie składników surowcowych w ilości maksymalnie do 10% (m/m),

i granulacji talerzowej pod kątem $30 - 45^\circ$ o prędkości nie większej niż 18 – 23 obroty/minutę, po czym suszenia uzyskanego granulatu w temperaturze początkowej maksymalnie 100°C i nie niższej temperaturze końcowej niż $40 - 70^\circ\text{C}$, a następnie kondycjonowania granulatu co najmniej przez 20 minut, zapewniają uzyskanie stałego wieloskładnikowego nawozu mineralnego o wysokich wskaźnikach jakościowych i właściwościach fizykochemicznych wskazanych w przykładach 1, 2, 3, 4 realizacji wynalazku i zebranych w Tabelach 1.1, 1.2; 2.1, 2.2; 3.1, 3.2; 4.1, 4.2, oraz zobrazowanych na rysunku, na którym poszczególne figury: od Fig. 1 – do Fig. 10 przedstawiają skuteczną i nadspodziewaną efektywność działania wieloskładnikowego nawozu – produktu nawozowego w zmianie wartości odczynu pH gleby i uwalnianiu pierwiastków odżywczych, potwierdzonej w doświadczeniu inkubacyjnym nawożenia gleby bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej, w porównaniu do gleb kontrolnych nienawożonych.

Wieloskładnikowy mineralny nawóz wapniowy, otrzymany przy określonych według wynalazku parametrach sposobu wytwarzania, poddano analizie fizykochemicznej, gdzie w badaniach chemicznych określono zawartość poszczególnych pierwiastków : wapń (Ca), magnez (Mg), potas (K), siarka

(S), sól (Na), miedź (Cu), cynk (Zn), żelazo (Fe), zaś w zakresie badania właściwości fizycznych nawozu określono parametry: rozkład ziarnowy, twardość granuli, gęstość nasypową oraz wilgotność, mające istotne znaczenie dla oceny jakości użytkowej granulatu nawozowego. Wyniki badań parametrów chemicznych i fizycznych dla przykładów wykonania ilustrujących w skali technicznej realizację sposobu wytwarzania wieloskładnikowego nawozu mineralnego otrzymano dla wyrobu stanowiącego gotowy produkt nawozowy, dla którego przykładowe proporcje udziału masowego poszczególnych składników surowcowych przedstawiono w poniższej Tabeli A:

Tabela A:

Przykład	Mączka wapienna	Karnalit	Serpentynit	Siarczan wapnia	Siarczan miedzi
Przykład 1	60,00%	10,00%	10,00% o uziarnieniu do 2mm	19,25%	0,75%
Przykład 2	60,00%	10,00%	10,00% o uziarnieniu do 1mm	19,25%	0,75%
Przykład 3	65,00%	10,00%	x	25,00%	x
Przykład 4	60,00%	x	10,00%	30,00%	x

W przykładzie 1 i 2 wskazano udział serpentynitu o różnej frakcji uziarnienia mającego znaczący wpływ na właściwości fizykochemiczne wieloskładnikowego nawozu wapniowego takie jak stabilność granuli oraz jego reaktywność.

W poniższych tabelach przedstawiono zestawienie badań fizykochemicznych dla wieloskładnikowego mineralnego nawozu wapniowego ujętych w przykładach realizacji wynalazku, gdzie Tabela B1 przedstawia parametry fizyczne, a Tabela B2 przedstawia parametry chemiczne otrzymanego granulatu nawozowego.

Tabela B1:

Parametry fizyczne	Przykład 1	Przykład 2	Przykład 3	Przykład 4
Wilgotność	4,558%	4,441%	5,632%	5,631%
Twardość granuli	10,37N	12,47N	14,76 N	6,90 N
Gęstość nasypowa w stanie luźnym	1,0880g/dm ³	1,0725g/dm ³	1,1366g/dm ³	1,1078g/dm ³
Gęstość nasypowa w stanie usypowym	1,2670g/dm ³	1,1730g/dm ³	1,3075g/dm ³	1,4342g/dm ³
Średni procent mas przechodzących przez sito w metodzie (i)	96,3%	99,1%	97,4%	98,13%
- sito 6,3 mm				
- sito 4,0 mm	31,4%	59,0%	41,2%	38,2%
- sito 1,0 mm	0,5%	0,3%	0,4%	0,5%
Średni procent mas przechodzących przez sito w metodzie (ii)	94,9%	98,7%	96,2%	97,9%
-sito 6,3mm				
- sito 4,0mm	30,4%	58,2%	39,3%	37,9%
- sito 1,0mm	0,7%	0,1%	0,3%	0,4%

Tabela B2:

Parametry chemiczne	Przykład 1	Przykład 2	Przykład 3	Przykład 4
Zawartość wapnia (Ca) całkowitego w przeliczeniu na CaO	44,9%	45,3%	49,14%	48,1%
Zawartość magnezu (Mg) całkowitego w przeliczeniu na MgO	2,04%	2,56%	0,81%	1,84%
Zawartość rozpuszczalnego w wodzie potasu (K) w przeliczeniu na K ₂ O	0,9%	1,0%	1,1%	0,5%
Zawartość siarki (S) całkowitej w przeliczeniu na SO ₃	7,39%	7,57%	9,55%	11,15%
Zawartość sodu (Na) całkowitego w przeliczeniu na Na ₂ O	3,48%	3,41%	3,25%	< 0,1 %
Zawartość miedzi (Cu) całkowitej	0,16%	0,17%	< 0,1 %	< 0,1 %
Zawartość cynku (Zn) całkowitego	< 0,1 %	< 0,1 %	< 0,1 %	< 0,1 %
Zawartość żelaza (Fe) całkowitego	0,36%	0,45%	< 0,1 %	0,35%

Otrzymany zgodnie ze sposobem wytwarzania według wynalazku produkt nawozowy wykazujący stabilność i twardość granuli powyżej 12 Niutonów oraz wilgotność około 5% zapewnia szybki rozpad po wysianiu w glebie i uwolnienie składników odżywczych: wapnia, potasu, siarki, magnezu, sodu i miedzi – pierwiastków pokarmowych dla roślin, co zapewnia jego szerokie zastosowanie zarówno w rolnictwie jak i w obszarach pozarolniczych jak trawniki, boiska piłkarskie, pola golfowe. Ponadto wieloskładnikowy mineralny nawóz wapniowy o składzie pierwiastków według wynalazku przeznaczony jest także dla upraw paszowych jak łąki, pastwiska, wzbogacając rośliny typu traw, motylkowatych (ruń roślinną) w pierwiastki stanowiące kluczowy i niezbędny składnik żywieniowy dla zwierząt hodowlanych.

Zgodnie z wynalazkiem stały, wieloskładnikowy nawóz mineralny charakteryzuje się niską, około pięcioprocentową wilgotnością, w tym korzystnie skład nawozu wskazany przykładem 1 i 2, na poziomie 4,4 – 4,6%. Taki poziom zawartości wody w produkcie nawozowym zapewnia stabilność i twardość granul powyżej 10 Niutonów – do 14 Niutonów dla składu nawozu według przykładu 1, 2, 3, oraz ogranicza potencjalny problem z występowaniem wykropliny w opakowaniu podczas przechowywania, co ma istotny wpływ podczas aplikacji nawozu w środowisku glebowym. Jak opisano w przykładzie 3 z udziałem karnalitu i o twardości granulatu na poziomie 14,76 Niutonów, zaś w przykładzie 4 z udziałem serpentynitu o frakcji uziarnienia do 2 mm i o twardości granulatu na poziomie 6,90 Niutonów, zawartość w składzie nawozu serpentynitu znacząco różnicuje twardość granulatu nawozowego. Ponadto także stopień zmielenia serpentynitu na frakcje uziarnienia o wielkości do 2 mm i wskazanym udziale w przykładzie 1 oraz frakcje uziarnienia o wielkości do 1,0 mm i tym samym udziale w przykładzie 2 – powoduje różnice w twardości uzyskanych granulatów na poziomie ponad 2 Niutonów, potwierdzając, że stopień zmielenia serpentynitu o wielkości do 1 mm (przykład 2 – 12,47 N) podwyższa twardość granulatu nawozowego. Dodatkowo udział kryształów karnalitu w składzie nawozu poprawia twardość granuli, co potwierdziły wyniki dla składu nawozów według przykładu 3 i stopniu twardości granul na poziomie 14,76 Niutonów i według przykładu 1 o stopniu twardości 10,37 Niutonów oraz według przykładu 2 o stopniu twardości 12,47 Niutonów.

Gęstość nasypowa badanych składów nawozu według wynalazku mieści się w typowym zakresie 1,2 – 1,3 g/dm³ dla nawozu o granulacji ziarna od 2 do 6 mm. Oznacza to możliwość używania opakowań o standardowych parametrach.

Ponadto rozkład ziarnowy granulatu nawozowego w zakresie od 2 do 6 mm, w tym z korzystnym 60% uziarnieniem granulatu o rozmiarze 4 mm według składu nawozowego w przykładzie 2, zapewnia uniwersalność zastosowań dla wielu technik wysiewu nawozu, w tym m.in. w technice rzutowej (tarczowej) czy pneumatycznej. Sprawna aplikacja nawozu na użytkach zielonych czy gruntach wpłynie na odpowiednią, równą dawkę nawozu w każdym miejscu pola, co pośrednio wpływa na szybkość rozpadu granuli. Dodatkowo udział karnalitu w składzie granulatu nawozowego jak wskazano w przykładach 1, 2, 3, zwiększa higroskopijność nawozu i szybkość – czas rozpadu granuli po wysianiu.

Stały wieloskładnikowy nawóz wapniowy według przykładów wynalazku, otrzymany w oparciu o mineralne składniki skał kopalnych zawiera wapń (Ca) w przeliczeniu na tlenek wapnia (CaO) na poziomie 44 – 49%, co jest parametrem istotnym dla nawozu jako czynnika regulującego kwaśny odczyn gleby. Taka zawartość wapnia zapewnia prawidłowy rozwój systemu korzeniowego roślin jak i smakowość runi w trwałych użytkach zielonych i w kiszonce. Optymalny odczyn pH gleb na łąkach i pastwiskach zapewnia prawidłowe pobieranie przez ruń roślinną takich niezbędnych składników jak: azot, potas, wapń oraz magnez.

Drugim istotnym pierwiastkiem w składzie wieloskładnikowego nawozu jest magnez (Mg), którego zawartość w przeliczeniu na tlenek magnezu (MgO) jest na poziomie 0,81 – do 2,56%, zróżnicowanym udziałem serpentynitu, którego obecność w składzie nawozu według przykładu 2 o korzystnym rozdrobieniu do 1,0 mm zapewnia 2,56% magnezu dostępnego dla roślin, niż przy rozdrobieniu do 2 mm według przykładu 1, dla którego dostępność magnezu jest na poziomie 2,04%. Obecność dostępnego w nawozie według wynalazku magnezu poprawia kondycję roślin zwiększając ich odporność na czynniki chorobowe oraz ilość chlorofili wpływających na koloryt i wygląd roślin.

Jak wskazano w przykładach 1, 2, 3 wieloskładnikowy nawóz według wynalazku z udziałem karnalitu zawiera rozpuszczalny w wodzie potas (K), którego zawartość w nawozie w przeliczeniu na tlenek potasu (K₂O) jest na poziomie 0,9% – do 1,1% dostępnego potasu, co jest ilością w pełni pokrywającą zapotrzebowanie roślin na ten pierwiastek, jednakże w warunkach częstego koszenia za optymalny przyjmuje się poziom 1,7 – 2% potasu w s.m. Źródłem potasu jest karnalit z domieszką chlorku sodu i siarczany magnezu o składzie (KCl·MgCl₂·6H₂O·MgSO₄·H₂O, NaCl), lub o składzie (KCl·MgCl₂·6H₂O). Potas zapewnia m.in. odporność na stres środowiskowy jakim jest susza, która staje się jednym z głównych problemów współczesnego rolnictwa. Odpowiedni poziom potasu pomaga uregulować bilans wodny i utrzymać odpowiednią ilość wody w tkankach roślinnych. Dodatkowo potas jest niezbędny do produkcji cukrów oraz białek, które wpływają na wygląd oraz smakowość runi.

Kolejnym niezbędnym pierwiastkiem dla upraw roślinnych i poprawy jakości gleby jest siarka (S), której zawartość całkowita w przeliczeniu na SO₃ w składzie nawozu według wynalazku jest na poziomie od 7,39% – do 11,15%, a jej źródłem jest siarczan wapnia użyty w rozwiązaniu według wynalazku jako wtórny odpowiednik naturalnego minerału – reagips (CaSO₄·2H₂O). Obecność siarki w produkcie nawozowym zapewnia poprawę jakości gleby poprzez przyśpieszenie i rozwój systemu korzeniowego roślin oraz syntezę białek, a także poprawia odporność roślin na choroby grzybicze i pasożytnicze.

Do grupy pierwiastków podstawowych i niezbędnych dla upraw roślinnych należy także pierwiastek sodu (Na), zbliżony pod względem właściwości chemicznych do potasu. Zawartość sodu całkowitego w przeliczeniu na tlenek sodu Na₂O dla nawozu wytworzonego zgodnie z przykładem 1, 2 i 3 jest na poziomie od 3,48% do 3,25% – a jej źródłem jest użyty w składzie nawozu karnalit ze złóż kłodawskich zawierający domieszkę chlorku sodu NaCl – o składzie chemicznym (KCl·MgCl₂·6H₂O·MgSO₄·H₂O, NaCl). Sód ma wpływ na gospodarkę wodną roślin, zwłaszcza w obecności dostatecznej ilości potasu, oddziałuje korzystnie na metabolizm azotu, zwiększając ilość azotu białkowego w stosunku do ogólnego. Jego obecność w roślinach jest dodatnio skorelowana z zawartością siarki i azotu, natomiast potas na ogół zmniejsza zawartość sodu w roślinach. W dostępnych na rynku produktach nawozowych udział pierwiastka sodu jest pomijany. W sposobie według wynalazku dla przykładu realizacji 1, 2 i 3 udział masowy karnalitu w ilości 10% w składzie mieszanki nawozowej w odpowiedniej proporcji mączki wapiennej w stosunku do karnalitu 5,5/6:1 zapewnia synergizm współdziałania pierwiastków Na-K/(Ca+Mg), co znacząco poprawia wzrost upraw roślinnych łąk i pastwisk.

W sposobie według wynalazku dla przykładu realizacji 1 i 2 jako środek zwilżający użyto wodny roztwór siarczany miedzi o stężeniu 6% – 9%, i uzyskano produkt nawozowy o całkowitej zawartości

miedzi (Cu) na poziomie 0,16 – 0,17%. Uwzględniając, że optymalny poziom zawartości miedzi w roślinach uprawnych przyjmuje się w przedziale od 5 do 15 mg na kg suchej masy, to uzyskana w produkcji nawozowym wartość dostępnej dla roślin miedzi w znacznym stopniu ogranicza negatywne skutki niedoboru tego pierwiastka, skutecznie poprawiając jakość i wydajność runi.

Źródłem cynku (Zn) jako mikroskładnika dla stałego wieloskładnikowego nawozu mineralnego są użyte w sposobie według wynalazku składniki surowcowe, tj. wapień i gips syntetyczny – reagips. Cynk jest mikroelementem, który wpływając na procesy metaboliczne roślin poprawia jakość plonu, ułatwia kiełkowanie nasion oraz poprawia tolerancję roślin na suszę, zimno i wysoką temperaturę. Obecność cynku w produktach nawozowych na poziomie $\leq 0,1\%$ jest odpowiednia dla poprawy jakości plonu, a zarazem nie prowadzi do toksyczności i negatywnego wpływu cynku na rozwój roślin.

Obecność żelaza (Fe) jako mikroskładnika w produkcie nawozowym według wynalazku zapewniona jest udziałem serpentynitu w składzie mieszanki nawozowej dla przykładu 1, 2 i 4, a jego zawartość całkowita jest na poziomie 0,35% – do 0,45%. Określona dla nawozu uzyskanego zgodnie z przykładem 1 obecność żelaza na poziomie 0,36%, a dla przykładu 2 na poziomie 0,45%, zapewnia prawidłowy wzrost runi oraz wspomaga regulację procesu fotosyntezy.

W oparciu o uzyskane wartości parametrów fizycznych (Tabela B1) dla otrzymanego sposobem według wynalazku stałego nieorganicznego nawozu wieloskładnikowego i uzyskane wielkości zawartości procentowej makroskładników i mikroskładników pokarmowych (Tabela B2) w nawozie, jako najbardziej korzystny bilans pomiędzy parametrami fizycznymi oraz kluczowymi mikro- i makroskładnikami pokarmowymi ma produkt nawozowy realizowany według przykładu 1 i 2, zapewniający łatwość i sprawność nawożenia gleb, a dodatkowa zawartość magnezu, miedzi, żelaza w porównaniu do produktu nawozowego uzyskanego według przykładu 3 i 4, zapewnia, że uprawy roślinne otrzymują zbilansowany i zrównoważony pakiet pokarmowy.

Dla otrzymanego sposobem według wynalazku wieloskładnikowego nawozu mineralnego przeprowadzono testy badań doświadczalnych, to jest profil uwalniania poszczególnych składników odżywczych zawartych w produktach nawozowych użytych w formie granulatu i w postaci pylistej, zilustrowanych na rysunku Fig. 1 – do Fig. 10, dla których określono wartości pH odczynu gleb i zawartość tych składników w inkubowanych próbach gleb – bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej, w porównaniu do gleb kontrolnych nie zawierających produktu nawozowego – a badane próby produktów nawozowych oznaczono na rysunku kolejno numeracją:

- **próba Nr 1** – która stanowi produkt nawozowy o składzie surowcowym: mączka wapienna 65%, siarczan wapnia – reagips 25%, karnalit 10% – opisany w przykładzie realizacji wynalazku 3,
 - **próba Nr 2** – która stanowi produkt nawozowy o składzie surowcowym: mączka wapienna 60%, siarczan wapnia – reagips 30%, serpentynit 10% – opisany w przykładzie realizacji wynalazku 4,
 - **próba Nr 3** – która stanowi produkt nawozowy o składzie surowcowym: mączka wapienna 60%, siarczan wapnia – reagips 19,25%, karnalit 10%, serpentynit 10%, siarczan miedzi 0,75% – opisany w przykładzie realizacji wynalazku 2,
- natomiast
- **próba Nr 4** – oznacza próbę kontrolną gleby bez nawożenia.

Wyniki testów badań doświadczalnych odczynu pH i uwalniania składników odżywczych w inkubowanych glebach: bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej – po zastosowaniu w nich próbek produktu nawozowego Nr 1, Nr 2 i Nr 3, przedstawiono na figurach od Fig. 1 – do Fig. 10 rysunku, w postaci wykresów – profili obrazujących zawartości poszczególnych pierwiastków odżywczych w mg/kg inkubowanej gleby w porównaniu do gleby kontrolnej nienawożonej. Dla badanych prób nawozowych Nr 1, Nr 2 i Nr 3 przeprowadzono testy przewodności elektrycznej (EC) gleb. Na Fig. 10 przedstawiono całkowitą ilość wolnych jonów (TDS) – pierwiastków odżywczych w mg/litr po ekstrakcji w roztworze wodnym produktów nawozowych Nr 1, Nr 2 i Nr 3 z gleby bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej, gdzie przewodność elektryczna (EC) w glebie bardzo lekkiej i lekkiej znacznie wzrosła w porównaniu do gleby kontrolnej nienawożonej. W glebie organicznej nie zaobserwowano takiego wzrostu (EC). Całkowita ilość wolnych jonów (TDS) potwierdziła testy przewodności elektrycznej (EC).

Poniżej w opisie przedstawiono dane z pomiarów odczynu pH i uwalniania pierwiastków odżywczych, uzyskane w doświadczeniu inkubacyjnym nawożenia produktami nawozowymi według wynalazku dla gleb: bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej w porównaniu do gleb kontrolnych nienawożonych, zobrazowane na rysunku Fig. 1 – do Fig. 10. Do badań użyto produkt nawozowy w postaci granulatu

i w postaci pyłu. Nie stwierdzono różnic w wynikach badań pomiędzy granulem i pyłem w wynikach badań dla odczynu pH i profilu uwalniania pierwiastków odżywczych.

Dla produktu nawozowego – **próby Nr 1** (przykład realizacji 3: wapień 65%, karnalit 10%, reagips 25%) – w badaniach odczynu gleby przedstawionych na rysunku Fig. 1 – otrzymano wyniki wykazujące wzrost wartości pH dla gleby bardzo lekkiej średnio o 25%, dla gleby lekkiej o 14%, a dla gleby organicznej o 4,5% w porównaniu do gleb kontrolnych. W badaniach uwalniania pierwiastków odżywczych stwierdzono wzrost zawartości potasu – Fig. 4 – w glebie bardzo lekkiej średnio o 23 mg/kg gleby, a zawartość wapnia – Fig. 2 – wzrosła średnio o ponad 600 mg/kg gleby zarówno w glebie lekkiej jak i bardzo lekkiej w porównaniu do gleb kontrolnych. Wzrost poziomu zawartości uwolnionego magnezu – Fig. 3 – w glebie bardzo lekkiej wynosił 23%, w glebie lekkiej 8% i w glebie organicznej 24% w stosunku do gleb kontrolnych. Stwierdzono także, że uzyskane wyniki wartości pH mają wpływ na uwalnianie zawartego w glebie fosforu (P), w badanych glebach bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej od 13% do ponad 90% w stosunku do gleb kontrolnych.

Dla produktu nawozowego – **próby Nr 2** (przykład realizacji 4: wapień 60%, reagips 30%, serpentynit 10%), – w badaniach odczynu gleby – Fig. 1 – otrzymano wyniki wykazujące wzrost odczynu do wartości pH 6,2 – 6,3 we wszystkich testowanych glebach oraz nieznaczny wzrost zawartości potasu (K) – Fig. 4 – i wzrost zawartości wapnia (Ca) – Fig. 2 – o 565 mg/kg gleby zarówno na glebie bardzo lekkiej jak i lekkiej w porównaniu do gleb kontrolnych. Wzrost poziomu zawartości uwolnionego magnezu – Fig. 3 – w glebie bardzo lekkiej wynosił 10%, w glebie lekkiej 25% i w glebie organicznej 26% w stosunku do gleb kontrolnych. Stwierdzono także wzrost zawartości fosforu (P) – w glebie bardzo lekkiej o 26 mg/kg, w glebie lekkiej o 2 mg/kg oraz w glebie organicznej o 12 mg/kg gleby w stosunku do gleb kontrolnych oraz wzrost zarówno przewodności (EC) jak i ilości wolnych jonów (TDS) – Fig. 10 – dla gleb bardzo lekkiej i lekkiej w porównaniu do gleb kontrolnych.

Dla produktu nawozowego – **próby Nr 3** (przykład realizacji 2: wapień 60%, reagips 19,25%, karnalit 10%, serpentynit 10% o uziarnieniu do 1 mm, siarczan miedzi 0,75%) – w badaniach odczynu gleby – Fig. 1 – otrzymano wyniki wykazujące wzrost odczynu z wartości pH 4,8 do wartości pH 6,2 w inkubowanej glebie bardzo lekkiej oraz z wartości pH 5,1 do pH 5,6 w inkubowanej glebie lekkiej. Wzrost zawartości potasu K – Fig. 4 – dla gleby bardzo lekkiej wynosił 22%, dla gleby lekkiej 6% i dla gleby organicznej o 5%, natomiast otrzymano znaczny wzrost zawartości wapnia (Ca) – Fig. 2 – dla inkubowanej gleby bardzo lekkiej na poziomie 326 mg/kg gleby i na poziomie 382 mg/kg gleby dla gleby lekkiej. Znacząco wzrosła zawartość magnezu (Mg) – Fig. 3 – we wszystkich inkubowanych glebach oraz znaczny wzrost zawartości fosforu (P) dla gleby bardzo lekkiej o 41 mg/kg gleby, dla gleby lekkiej o 56 mg/kg gleby i o 11 mg/kg dla gleby organicznej w porównaniu do gleb kontrolnych. Dla granulacji składników surowcowych z udziałem siarczanu miedzi otrzymano czterokrotny wzrost zawartości miedzi (Cu) – Fig. 7 – w glebie bardzo lekkiej, trzykrotny w lekkiej oraz dwukrotny w organicznej w stosunku do gleb kontrolnych.

Otrzymany zgodnie z wynalazkiem wieloskładnikowy nawóz mineralny poddano także badaniu właściwości fizycznych – tj. rozpuszczalności w roztworze wodnym o pH 7 i określeniu zawartości wolnych jonów pierwiastków odżywczych (mineralnych) w mg/litr z gleb: bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej, nawożonych próbami produktów nawozowych Nr 1, Nr 2, Nr 3, w porównaniu do gleby nienawożonej Nr 4.

Badania na całkowitą zawartość wolnych jonów z prób nawozowych Nr 1, Nr 2, i Nr 3 w roztworze wodnym – wskaźnik TDS w mg/dm³ gleby przeprowadzono dla gleby bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej.

Symulację rozpuszczalności dla badanych prób produktów nawozowych Nr 1, Nr 2 i Nr 3 wykonano z użyciem roztworu wodnego o pH = 7,0 do ekstrakcji składników mineralnych z gleb z testowanymi próbami. Na rysunku Fig. 10 zobrazowano wartości wskaźnika TDS (całkowitej zawartości wolnych jonów) – gdzie dla produktu nawozowego Nr 1 dla gleby bardzo lekkiej inkubowanego w postaci granulatu otrzymano największą wartość wskaźnika TDS. Natomiast dla produktu nawozowego Nr 3 w postaci pyłu odnotowano wyraźny spadek wskaźnika TDS. W stosunku do próby kontrolnej gleby Nr 4 (nie nawożonej) wartość wskaźnika była wielokrotnie większa. Dla gleby lekkiej wartości wskaźnika TDS były istotnie większe, co wynika z generalnie z większej zasobności tej grupy gleb w składniki pokarmowe. Dla prób nawozowych Nr 1 i Nr 2 otrzymano większe wartości wskaźnika TDS, gdy produkt nawozowy wprowadzono do gleby w formie pylistej. Odwrotną wartość otrzymano natomiast dla próby Nr 3 dla gleby lekkiej. W glebie organicznej, w stosunku do próby kontrolnej Nr 4, nie odnotowano wzrostu ilości uwolnionych składników, wręcz nastąpiło ich uwstecznienie (TDS Fig. 10 dla gleby organicznej).

Wprowadzenie do kwaśnej gleby mineralnej (gleby bardzo lekkiej i lekkiej) prób produktu nawozowego Nr 1, Nr 2 i Nr 3 stałego wieloskładnikowego nawozu mineralnego według wynalazku skutkowało wzrostem ilości uwolnionych jonów. Otrzymane wyniki wskazują, że w takiej glebie dochodzi do

sprawnego uruchomienia składników z testowanego produktu nawozowego. Uwstecznienie w glebie organicznej składników mineralnych z nawozu, otrzymanego na bazie węglanu wapnia, jest wynikiem adsorpcji kationów przez glebowy kompleks sorpcyjny. Nie oznacza to utraty funkcji produkcyjnych składników mineralnych zawartych w badanym nawozie.

Dla otrzymanych według wynalazku produktów nawozowych Nr 1, Nr 2 i Nr 3 przeprowadzono w warunkach doświadczalnych badanie w ocenie wizualnej stanu fizycznego uzyskanego granulatu nawozowego po zastosowaniu na ruń roślinną w postaci wycinka kontrolnego trawnika/użytku zielonego jako wskaźnika jakości testowanego nawozu dotyczącego oceny stanu fizycznego pierwotnej struktury granuli w okresie od zastosowania do całkowitego zaniku nawozu. W oparciu o serię obserwacji wizualnych stwierdzono, że w warunkach naturalnych granule ulegają rozpadowi po 7 dniach, a po 14 dniach uległy zanikowi na runi. W doświadczeniu badaną ruń roślinną nie nawadniano i dodatkowo jej nie koszone.

W wyniku przeprowadzonych badań doświadczalnych inkubacji glebowej produktami nawozowymi próba Nr 1, próba Nr 2 i próba Nr 3 według niniejszego wynalazku, otrzymano wyniki testów – profili uwalniania poszczególnych pierwiastków odżywczych: Ca, Mg, K, S, Na, Cu, Zn, Fe i zmiany wartości pH, obrazujących zaskakująco dobre efekty w ilości dostarczanych składników odżywczych dla upraw roślinnych poprzez synergizm działania pomiędzy jonami wapnia Ca i potasu K i wzrost odczynu gleby od pH 4,0 do 7,0, stymulujący akumulację kationów potasu (K^+) i maksymalizujący jego absorpcję w systemie korzeniowym i w roztworze glebowym. Produkty nawozowe zawierające makro i mikroskładniki odżywcze o korzystnym uwalnianiu w mg/kg gleby dla nawożonych gleb bardzo lekko, lekko i organicznej zapewniają skuteczność i efektywność działania dla wzrostu biomasy roślinnej i poprawę struktury agrarnej gleb.

Wchodzące w skład produktu nawozowego składniki mineralne o ustalonym zgodnie z wynalazkiem udziale masowym zapewniają odpowiedni skład pierwiastków $K/(Ca+Mg):Na$ – regulujący wartość pH i zapobiegający stratom jonów potasu (K^+) oraz znoszący antagonizm pomiędzy podstawowym makroelementem jakim jest potas, a wapniem, magnezem i sodem. Obecność dostępnego w glebie potasu poprawia przemianę azotu, pierwiastka niezbędnego dla wzrostu i rozwoju roślin, poprawę ich zdrowotności i odporności na wylęganie.

Uzyskany produkt nawozowy umożliwia regulację odczynu gleby węglanem wapnia, kontrolę obecności kwaśnego glinu (Al^{+3}) węglanem wapnia i reagipsem, regulację zasobności gleby w przyswajalne formy składników pokarmowych takich jak wapń (Ca), siarka (S), potas (K), magnez (Mg), sód (Na), udziałem węglanu i siarczanu wapnia oraz udziałem karnalitu i serpentynitu. Zastosowany w produkcie nawozowym karnalit stymuluje proces rozpadu granul – indukowany wzrost absorpcji wody. Na rynku nawozowym brak jest produktów, ściślej nawozów mineralnych na bazie węglanu wapnia klasyfikowanych jako stały nawóz nieorganiczny makroskładnikowy typu SNN-M, które spełniałyby wszystkie wymienione powyżej warunki.

Otrzymany zgodnie z wynalazkiem wieloskładnikowy nawóz mineralny na bazie węglanu wapnia stanowi uzupełnienie oferty handlowej i jest alternatywą użycia jednego stałego nawozu względem wieloetapowego nawożenia kilkoma produktami. Ze względu na powszechną obecność wapnia w glebach ograniczone jest nawożenie nim roślin jako składnikiem pokarmowym, natomiast powszechne i konieczne w polskich warunkach glebowo-klimatycznych jest stosowanie $CaCO_3$ do wapnowania w celu ich odkwaszenia.

Dobrano zgodnie z wynalazkiem skład surowców mineralnych, zapewniających udział pierwiastków ograniczających wzajemne negatywne oddziaływania (antagonizm) pomiędzy podstawowym makroelementem pokarmowym jakim jest potas a wapniem, magnezem i sodem – $K/(Ca+Mg):Na$ w proporcji 5,5/6:1 – gwarantuje poprawę struktury gleby i dostarczenie kluczowych elementów odżywczych. Wprowadzając niedoceniany w produktach nawozowych sód wzmocniono działanie siarki, która następnie ma ścisły związek z zapotrzebowaniem roślin na azot. Powyższa proporcja składników pokarmowych według wynalazku zapewni runi (roślinom uprawnym) optymalne wykorzystanie dostępnych w nawozie pierwiastków: potasu, siarki, magnezu, sodu i miedzi – zabieg biofortyfikacji.

Ponadto, wytworzony zgodnie z wynalazkiem nawóz uwzględnia także potrzeby żywieniowe zwierząt hodowlanych, które karmione będą paszą wyprodukowaną przy użyciu przedmiotowego nawozu, dostarczając niezwykle ważnych składników, tj., sodu i miedzi w żywieniu przeżuwaczy.

Niniejszy wynalazek pozwala otrzymać granulát nawozowy o wysokich wskazanych powyżej w opisie parametrach przydatności użytkowej dla nawożonych gleb i dodatkowo poprawia efekty związane z ekonomią produkcji i z ochroną środowiska poprzez wykorzystanie naturalnych minerałów skał

kopalnych wapnia, karnalitu i serpentynitu, i wtórne odpowiedniki naturalnych minerałów, tj. – odpadowy produkt odsiarczania spalin – reagips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i witiol miedzi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Oznaczenie właściwości chemicznych i parametrów fizycznych dla wieloskładnikowego nawozu według wynalazku przeprowadzono według następujących metod:

- wilgotność – badanie wilgotności przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 12048:1999, używając wagosuszarki MA210.R firmy Radwag z użyciem profilu standardowego z interwałem czasowym 20 sekund,
- wytrzymałość mechaniczna – wytrzymałość mechaniczną oznaczono metodą instrumentalną za pomocą twardościomierza TBH 425 marki ERWEKA GmbH, wykorzystując profil o nominalnej twardości 12 N, w trzech zakresach tolerancji: 10 – 14 N, 6 – 18 N, 2 – 22 N. Urządzenie określa zdolność badanych granul do przeciwstawiania się działającym na nie siłom zewnętrznym. Miara wytrzymałości mechanicznej jest siła niezbędna do zniszczenia lub deformacji granul,
- gęstość nasypowa – parametr oznaczono według norm PN-EN 1236:1999 oraz PN-EN 1237:2000, za pomocą miernika gęstości nasypowej TD 1025 marki LABINDIA, używając metody USP 1. Częstotliwość uderzeń wynosiła 300 uderzeń na minutę o amplitudzie 14 mm. Gęstość nasypowa charakteryzowana jest przez dwa podstawowe parametry – gęstość nasypowa w stanie luźnym – określająca objętość jaką zajmują cząstki luźno przesypane wraz z objętością wolnej przestrzeni między nimi i – gęstość nasypowa w stanie usypowym – określająca objętość zajmowaną przez cząstki po ubiciu,
- analiza sitowa – polegająca na przesianiu prób granulatu produktów nawozowych otrzymanych według przykładów realizacji 1, 2, 3 i 4, na zestawie sit o ściśle określonych wielkościach otworów: 6,3 mm, 4 mm, 1 mm, które rozdzielają granul na frakcje zawierające ziarna o danym rozmiarze. Ziarna o odpowiedniej średnicy pozostałe na sitach waży się i określa procent próby, który pozostał na sicie w stosunku do całości próby. Rozkład ziarnowy badanych prób nawozów oznaczono dwoma metodami: (i) za pomocą mechanicznej wytrząsarki laboratoryjnej, zgodnie z normą PN-EN 1235:1999/A1:2004 oraz w metodzie (ii) analizatorem AWK 3D marki KAMIKA Instruments w celu weryfikacji uzyskanych wyników.

Oznaczanie makroelementów pokarmowych w próbach produktu nawozowego według przykładów realizacji 1, 2, 3 i 4 rozpoczęto od ekstrakcji całkowitej zawartości wapnia, magnezu, sodu oraz siarki w postaci siarczanu z badanej próbki zgodnie z normą PN-EN 15960:2011.

Oznaczenie właściwości chemicznych wieloskładnikowego nawozu przeprowadzono w metodach miareczkowych wykonując:

- oksydometryczne oznaczanie zawartości wapnia (Ca), – zawartość wapnia zbadano, zgodnie z normą PN-EN 13475:2003,
- kompleksometryczne oznaczanie zawartości magnezu (Mg), – według metody zawartej w normie PN-EN 16198:2013-05,
- redoksymetryczne oznaczanie zawartości miedzi (Cu),
- kompleksometryczne oznaczanie zawartości cynku (Zn),

A metodą wagową wykonano:

- grawimetryczne oznaczanie zawartości potasu (K) – zgodnie z normą PN-EN 15477:2009,
- grawimetryczne oznaczanie zawartości siarki (S) – za pomocą normy PN-EN 15749:2012,
- grawimetryczne oznaczanie zawartości sodu (Na),

i – w analizie instrumentalnej spektrofotometryczne oznaczanie zawartości żelaza (Fe), gdzie oznaczenia zawartości żelaza (Fe) w badanych próbach produktów nawozowych wykonano spektroskopią absorpcyjną UV-VIS, w której wykorzystuje się promieniowanie elektromagnetyczne leżące w zakresie światła widzialnego („VIS”), bliskiego ultrafioletu („UV”) i bliskiej podczerwieni.

W rozwiązaniu według wynalazku jako składniki surowcowe użyto pochodzące z rodzimych źródeł minerały kopalne jako źródło mikro- i makroskładników wybrane dla otrzymania stałego wieloskładnikowego nawozu wapniowego zawierającego: wapń, magnez, siarkę, potas, miedź, cynk, sód.

Wytworzony zgodnie ze sposobem według wynalazku stały nieorganiczny nawóz na bazie wapnia zawiera:

- mączkę wapienną (CaCO_3) – z makroelementem wapnia (Ca), mikroelementem manganu (Mn) i cynku (Zn), zaś jako surowce uzupełniające zawiera naturalne minerały:
- karnalit o składzie (KCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaCl) – zawierający makroelementy potasu (K), magnezu (Mg), sodu (Na), i mikroelementy chloru (Cl), i cynku (Zn), i/lub

- serpentynit o składzie $(\text{Mg, Fe, Al, Ni})_{4-6}[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ – zawierający makroskładnik magnezu (Mg) i mikroelementy: kobaltu (Co), niklu (Ni), żelaza (Fe) oraz jako wtórny odpowiednik naturalnego minerału
- sztuczny gips – reagips – siarczan wapnia ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) zawierający makroelementy wapnia (Ca), siarki (S), cynku (Zn) i
- siarczan miedzi (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – jako witriol miedzi będący wtórnym odpowiednikiem naturalnego minerału miedzi (Cu) użyty w roztworze wodnym jako środek wiążący dla przykładów realizacji 1 i 2.

Jako źródło wapnia w rozwiązaniu według wynalazku użyto wapien – kalcyt, występujący w krajowych złożach mineralnych skał węglanowych, składający się w około 95% z węglanu wapnia, powstający w procesie mielenia wysuszonego kamienia wapiennego, o zawartości wapnia całkowitego w przeliczeniu na CaO minimum 51,0% i liczbie zobojętnienia minimum 53,0. Ponadto w składzie mączki wapiennej występują także mikroelementy pokarmowe jak cynk i miedź.

Kolejnym podstawowym makroskładnikiem pokarmowym, wymagany do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin jest potas, regulujący gospodarkę wodną, syntezę węglowodanów, białek oraz kwasów nukleinowych. Przyswajalną formą potasu dla roślin jest jon potasowy (K^+). Naturalnie występuje on w składzie chemicznym soli magnezowo-potasowych: karnalicie, kainicie, langbeinicie oraz w takich minerałach jak ortoklaz, biotyt, illit.

Karnalit jest naturalnym minerałem, zawierającym w swym składzie chlorki potasu i magnezu. Zapisywany jest ogólnie w formule $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. W Polsce występuje w złożach soli kamiennej w Kłodawie i Inowrocławiu. Karnalit zwany w Polsce Karnalitem Kłodawskim zawiera domieszki siarczany magnezu, a zwłaszcza chlorku sodu. Skład chemiczny rodzimej formy tego minerału opisuje formuła: KCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaCl .

W poniższej Tabeli C przedstawiono skład chemiczny i mineralogiczny Karnalitu Kłodawskiego, źródło: Buntner, E., Kaniok K. 1967. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych nr 78, 1968, 189–197.

Tabela C:

Skład chemiczny		Skład mineralogiczny	
Związek chemiczny	%	Minerał	%
MgCl_2	15,8	Karnalit	46,1
MgSO_4	10,2	Sylwin	1,5
KCl	13,9	Kizeryt	11,8
CaSO_4	0,5	Anhydryt + iły	1,0
NaCl	39,6	Halit	39,6
H_2O	19,5		

Z analizy składu chemicznego tego złoża karnalitu jednoznacznie wynika duży udział chlorku sodu, a w dalszej kolejności chlorku magnezu i potasu. Karnalit i kizeryt, a więc nośniki magnezu i potasu, stanowią w sumie 57,9% masy rodzimej złoża. Całkowita zawartość magnezu w przeliczeniu na MgO wynosi 10,1%.

Karnalit jako sól magnezowo-potasowa zawiera domieszki chlorku sodu stanowiące źródło sodu wzbogacające nawóz mineralny otrzymywany według wynalazku. Sole potasowo-magnezowe posiadają bogaty skład, gdzie oprócz zawartości kluczowych pierwiastków, potasu i magnezu w przedziale odpowiednio: 3 – 13% (m/m) w przeliczeniu na tlenek potasu (K_2O) i 6 – 17% (m/m) w przeliczeniu na tlenek magnezu (MgO), dodatkowo należy uwzględnić liczne mikroelementy. W jego składzie występuje m.in.: sód, selen, miedź, kobalt czy molibden, a zawartość sodu całkowitego w przeliczeniu na Na_2O wynosi minimum 30,0%, zawartość miedzi mg/kg maximum 1,0 mg/kg. Sód nie jest określany jako składnik pokarmowy roślin, jednak zaliczany jest do pierwiastków korzystnych dla roślin. Wpływa na regulację potencjału osmotycznego oraz turgoru komórek, a także na przyrost korzeni. Surowiec oprócz bogatego składu chemicznego, charakteryzuje się wysoką higroskopijnością. Poniżej w Tabeli D przedstawiono wyniki z analizy parametrów fizykochemicznych przeprowadzonej dla użytego w przykładach

realizacji wynalazku karnalitu o wymaganych wartościach procentowych zawartości poszczególnych pierwiastków w karnalicie, oraz wyniki wymaganych wartości parametrów fizycznych.

Tabela D: Analiza parametrów fizykochemicznych karnalitu

Parametr chemiczny – skład :	Jednostka	Wymagana wartość
Zawartość magnezu całkowitego w przeliczeniu na MgO	%	6,32± 0,63
Zawartość potasu całkowitego w przeliczeniu na K ₂ O	%	3,06±0,15
Zawartość sodu całkowitego w przeliczeniu na Na ₂ O	%	32,5±2,3
Parametr fizyczny		
Wilgotność	%	6,2
Procent mas przechodzących przez sito 6 mm	%	99,1
Sito 4 mm	%	76,3
Sito 1 mm	%	3,5

Magnez jest kolejnym makroelementem pokarmowym dla roślin, który jest niezbędny m.in. do prawidłowego przebiegu fotosyntezy oraz przemian energetycznych w roślinie i przyswajany jest z gleby w formie jonowej, jako kation magnezu (Mg²⁺) przez najmłodsze tkanki korzenia. Magnez występuje w minerałach skał węglanowych (magnezyt, dolomit), krzemianów (hornblenda, oliwin, serpentynit, biotyt, chloryt), siarczanów (kizeryt, sól gorzka).

W rozwiązaniu według wynalazku jako źródło magnezu zastosowano serpentynit w postaci zasadowego krzemianu magnezu, którym jest serpentynit antygorytowy (hydrokrzemian) – opisany za pomocą formuły (o wzorze chemicznym): Me (Mg, Fe, Al, Ni)₄₋₆[(OH)₂Si₄O₁₀] – stanowiący produkt uboczny w kopalniach wydobywających magnezyt o zawartości magnezu całkowitego w przeliczeniu na MgO minimum 17,0%, zawartości żelaza (Fe) całkowitego maximum 3,0% i o pH 10% roztworu na poziomie wartości 9 – 10.

Poniżej w Tabeli E przedstawiono wyniki z analizy parametrów fizykochemicznych przeprowadzonej dla użytego w przykładach realizacji wynalazku serpentynitu o wymaganych wartościach procentowych zawartości poszczególnych pierwiastków w serpentynicie, oraz wyniki wymaganych wartości parametrów fizycznych.

Tabela E: Analiza parametrów fizykochemicznych serpentynitu

Parametr chemiczny – skład :	Jednostka	Wymagana wartość
Zawartość magnezu całkowitego w przeliczeniu na MgO	%	19,6±2,0
Zawartość żelaza całkowitego	%	2,6±0,39
Wartość pH 10% roztworu		9,5 ±0,1
Parametr fizyczny		
Wilgotność	%	2,7
Procent mas przechodzących przez sito 3 mm	%	100,0
Sito 2 mm	%	94,3,
Sito 1 mm	%	42,4

Jako surowiec wtórny będący źródłem wapnia i siarki, w rozwiązaniu według wynalazku użyto gips syntetyczny – reagips stanowiący produkt odpadowy z procesu mokrego odsiarczania spalin

w elektrowniach. Siarka jest makroelementem zaliczanym do grupy drugorzędowych składników pokarmowych roślin. Utrzymuje w normie parametry fizjologiczne wpływające na wzrost i rozwój plonów. Gips syntetyczny (uwodniony siarczan wapnia) jest surowcem, który zawiera dwa makroskładniki pokarmowe: siarkę w ilości 36 – 40% w przeliczeniu na SO_3 i wapń w ilości 28 – 31% w przeliczeniu na tlenek wapnia (CaO) oraz nie przyczynia się do zakwaszania gleby. Wartość pH siarczanu wapnia jest lekko zasadowa w przeciwieństwie do innych źródeł siarki dostępnych w innych związkach. Dodatkowo w jego skład wchodzi takie korzystne dla roślin pierwiastki jak: sód, cynk i miedź.

Składnikiem wtórnym uzupełniającym mineralny nawóz wapniowy według wynalazku w mikroelement miedzi jest pozyskiwany syntetycznie pięciowodny siarczan miedzi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), o zawartości $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ min. 96,0% i zawartości miedzi (Cu) na poziomie około 24% (m/m), co pozwala osiągnąć w końcowym produkcie nawozowym według wynalazku zawartość miedzi w przedziale od 0,2 do 0,5% (m/m). Uwzględniając, że optymalny poziom zawartości miedzi w roślinach uprawnych przyjmuje się w przedziale od 5 do 15 mg na kg suchej masy, to taka wartość dostępnej miedzi w znacznym stopniu ogranicza negatywne skutki niedoboru tego pierwiastka. Miedź jest mikroelementem pokarmowym niezbędnym w celu utrzymania prawidłowych procesów fizjologicznych roślin.

Przykłady i rysunek:

Poniższe przykłady przedstawiają realizację wynalazku w warunkach procesu ciągłej lub okresowej granulacji składników surowcowych o wskazanym składzie ilościowym w przeliczeniu na 1 tonę produktu nawozowego, stanowiącego stały nieorganiczny nawóz wapniowy wzbogacony (SNN-M) w makro i mikroelementy: wapnia (Ca), magnezu (Mg), potasu (K), siarki (S), sodu (Na), miedzi (Cu), cynku (Zn), żelaza (Fe), skutkujący zmianą wartości pH i spełniający wymagania w zakresie wskazanych powyżej w opisie parametrów chemicznych i fizycznych, w tym w zakresie rozmiaru, wilgotności i twardości granuli.

Składniki mineralne, wchodzące w skład stałego wieloskładnikowego nawozu mineralnego tworzą nowe produkty finalne, które nie są porównywalne do obecnych nawozów bazujących na węglanie wapnia dostępnych na rynku nawozowym UE. Udział poszczególnych składników surowcowych w produktach nawozowych według wynalazku przedstawiono w Tabeli A. Dominującym składnikiem w uzyskanych produktach jest mączka wapienna, stanowiąca nie mniej niż 60% masy produktu. Jako składniki uzupełniające jest dwuwodny siarczan wapnia, którego udział stanowi od 19,25% do 30% w masie produktu nawozowego oraz karnalit i/lub serpentynit o udziale do 10% całkowitej masy produktu.

Sposób wykonania wynalazku został zilustrowany w przykładach realizacji procesu granulacji w skali laboratoryjnej, półtechnicznej i technicznej.

Przedmiot wynalazku przedstawiono także na rysunku, na którym przedstawiono wyniki testów prób doświadczalnych uwalniania składników odżywczych zawartych w wieloskładnikowym nawozie mineralnym (produktach nawozowych) otrzymanym sposobem według wynalazku, dla którego określono zawartość tych składników w inkubowanych próbach gleb – bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej, – a badany nawóz jako próby wieloskładnikowych produktów nawozowych oznaczono na rysunku kolejno numeracją:

- **próba Nr 1** – która stanowi wieloskładnikowy produkt nawozowy o składzie surowcowym: mączka wapienna 65%, siarczan wapnia 25%, karnalit 10% – opisany w przykładzie realizacji wynalazku 3,
- **próba Nr 2** – która stanowi wieloskładnikowy produkt nawozowy o składzie surowcowym: mączka wapienna 60%, siarczan wapnia 30%, serpentynit 10% – opisany w przykładzie realizacji wynalazku 4,
- **próba Nr 3** – która stanowi wieloskładnikowy produkt nawozowy o składzie surowcowym: mączka wapienna 60%, siarczan wapnia 19,25%, karnalit 10%, serpentynit 10%, siarczan miedzi 0,75% – opisany w przykładzie realizacji wynalazku 2, natomiast
- **próba Nr 4** – oznaczono próbę kontrolną gleby bez nawożenia.

Wyniki testów badań odczynu pH i uwalniania składników odżywczych w inkubowanych glebach po zastosowaniu próbek produktu nawozowego przedstawiono na figurach rysunku, w postaci wykresów obrazujących zawartości poszczególnych pierwiastków odżywczych w mg/kg inkubowanej gleby, gdzie:

Figura 1 – przedstawia wyniki badań odczynu gleb po zastosowaniu prób nawozów Nr 1, Nr 2 i Nr 3 w inkubowanych glebach: bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej dla których odnotowano wzrost

wartości pH, przy czym największy przyrost był na glebie bardzo lekkiej i wzrósł średnio o 25% w porównaniu do gleby kontrolnej próba Nr 4, a najmniejszy na glebie organicznej.

Figura 2 – przedstawia zawartość wapnia (Ca) w inkubowanych glebach: bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej – na wykresie obrazującym wzrost zawartości wapnia we wszystkich rodzajach gleb po zastosowaniu prób Nr 1, Nr 2, i Nr 3, przy czym największy ponad 11-krotny wzrost makroskładnika wapniowego w mg/kg gleby w stosunku do gleby nienawożonej próba Nr 4 odnotowano dla próby produktu nawozowego numer Nr 1 na glebie bardzo lekkiej. Nie stwierdzono różnic zawartości wapnia dla prób nawozu w postaci granulatu i w postaci pyłu. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują na istotny wpływ wieloskładnikowych nawozów mineralnych na zawartość przyswajalnego wapnia, zwłaszcza dla gleb bardzo lekkiej i lekkiej.

Figura 3 – przedstawia zawartość magnezu (Mg) w inkubowanych glebach: bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej po zastosowaniu prób produktów nawozowych oznaczonych numerami Nr 1, Nr 2, Nr 3. Dla badanych prób nawozowych średnia zawartość magnezu w mg/kg gleby wzrosła we wszystkich rodzajach gleb w porównaniu do kontrolnej gleby nienawożonej próba Nr 4. Nie stwierdzono różnic zawartości magnezu dla prób nawozu w postaci granulatu i w postaci pyłu.

Figura 4 – przedstawia zawartość potasu (K) w inkubowanych glebach: bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej po zastosowaniu prób produktów nawozowych oznaczonych numerami Nr 1, Nr 2, Nr 3. Otrzymane wyniki wskazują wzrost zawartości potasu w mg/kg gleby we wszystkich rodzajach gleb w porównaniu do gleby kontrolnej Nr 4, przy czym największy wzrost potasu odnotowano w glebie bardzo lekkiej, a w szczególności dla prób produktów nawozowych Nr 1 i Nr 3 z udziałem karnalitu. Nie stwierdzono różnic zawartości potasu dla prób nawozu w postaci granulatu i w postaci pyłu.

Figura 5 – przedstawia zawartość siarki (S) w inkubowanych glebach: bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej po zastosowaniu prób produktów nawozowych oznaczonych numerami Nr 1, Nr 2, Nr 3. Dla badanych prób nawozowych średnia zawartość siarki w mg/kg gleby wzrosła we wszystkich rodzajach inkubowanych gleb w porównaniu do kontrolnej gleby nienawożonej próba Nr 4, przy czym największy przyrost zawartości siarki otrzymano dla produktu nawozowego próba Nr 2. Nie stwierdzono różnic zawartości siarki dla prób nawozu w postaci granulatu i w postaci pyłu.

Figura 6 – przedstawia zawartość sodu (Na) w inkubowanych glebach: bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej po zastosowaniu prób produktów nawozowych oznaczonych numerami Nr 1, Nr 2, Nr 3. Dla badanych prób nawozowych Nr 1 i Nr 3 średnia zawartość sodu w mg/kg gleby wzrosła we wszystkich rodzajach inkubowanych gleb w porównaniu do gleby kontrolnej próba Nr 4. Nie stwierdzono różnic zawartości sodu dla prób nawozu w postaci granulatu i w postaci pyłu.

Figura 7 – przedstawia zawartość miedzi (Cu) w inkubowanych glebach: bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej po zastosowaniu prób produktów nawozowych oznaczonych numerami Nr 1, Nr 2, Nr 3. Dla próby nawozowej Nr 3 realizowanej z udziałem dodatku siarczanu miedzi odnotowano wzrost zawartości miedzi w mg/kg gleby we wszystkich rodzajach badanych gleb, przy czym największy przyrost mikroskładnika miedzi wystąpił na glebie bardzo lekkiej w porównaniu do gleby kontrolnej nienawożonej próba Nr 4.

Figura 8 – przedstawia zawartość cynku (Zn) w inkubowanych glebach: bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej po zastosowaniu prób produktów nawozowych oznaczonych numerami Nr 1, Nr 2, Nr 3. Zastosowanie prób nawozów Nr 1, Nr 2, i Nr 3 w inkubacji gleby lekkiej i bardzo lekkiej nie ma wpływu na zmianę zawartości cynku w glebie, natomiast na glebie organicznej wystąpił nieznaczny wzrost tego pierwiastka i wyniósł średnio 2,05 mg/kg gleby w porównaniu do gleby kontrolnej nienawożonej próba Nr 4.

Figura 9 – przedstawia zawartość żelaza (Fe) w inkubowanych glebach: bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej po zastosowaniu prób produktów nawozowych oznaczonych numerami Nr 1, Nr 2, Nr 3. Użycie prób nawozów Nr 1, Nr 2 i Nr 3 do inkubacji we wszystkich badanych glebach nie ma znaczącego wpływu na zmianę zawartości żelaza w mg/kg gleby w tych glebach w porównaniu do gleby kontrolnej nienawożonej próba Nr 4. Nie stwierdzono różnic zawartości żelaza dla prób nawozu w postaci granulatu i w postaci pyłu.

Figura 10 – przedstawia całkowitą ilość wolnych jonów (TDS) – pierwiastków odżywczych w mg/litr po ekstrakcji w roztworze wodnym produktów nawozowych Nr 1, Nr 2 i Nr 3 z gleby bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej. Dla badanych prób nawozowych Nr 1, Nr 2 i Nr 3 przeprowadzono testy przewodności elektrycznej (EC) gleb, gdzie przewodność elektryczna (EC) w glebie bardzo lekkiej i lekkiej znacznie wzrosła w porównaniu do gleby kontrolnej nienawożonej próba Nr 4. W glebie organicznej nie odnotowano takiego wzrostu.

Figura 11 – przedstawia schemat linii technologicznej sposobu wytwarzania wieloskładnikowego nawozu mineralnego, wyposażonej w aparaturę produkcyjną i odpowiednie instalacje, w tym system automatyki i sterowania linią, układ pneumatyczny, gazowy i wodociągowy, baterię cyklonów, suszarni, wentylator wyciągowy chłodziarki oraz system odpylający z zestawem filtrów workowych.

W poniższych opisach przedstawiono przykłady realizacji sposobu wytwarzania stałego wieloskładnikowego nawozu mineralnego.

Przykłady

Przykład 1

Pochodzące z krajowych – rodzimych minerałów kopalnych składniki surowcowe w postaci mączki wapiennej o uziarnieniu do 100 μm , i wilgotności max. 0,5%, ubocznego produktu odsiarczania spalin – reagipsu o uziarnieniu do 100 μm , karnalitu w postaci uwodnionego chlorku potasowo magnezowego z domieszką siarczany magnezu i chlorku sodu o formule: $(\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{NaCl})$ i serpentynitu o formule: $\text{Me} (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ni})_{4-6}[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ i uziarnieniu do 2 mm gromadzone są w boksach i/lub silosach **1** i poddane kontroli jakościowej.

Dla karnalitu i serpentynitu po kontroli jakościowej z przeprowadzonej analizy składu chemicznego, w której dokonuje się oceny zawartości poszczególnych pierwiastków zawartych w karnalicie i serpentynie oraz analizie ich parametrów fizycznych i porównuje się otrzymane wyniki z wymaganymi wartościami parametrów wskazanymi dla karnalitu w Tabeli D, a dla serpentynitu w tabeli E.

Po zaklasyfikowaniu poszczególnych składników surowcowych jako zgodne z wymogami, kierowane są do zbiorników buforowych **2** wyposażonych w wagę zbiornikową, gdzie następuje odważanie składników w przeliczeniu na 1 tonę produktu jako mączki wapiennej w ilości 0,6 tony, reagipsu w ilości 0,19 tony, karnalitu w ilości 0,1 tony, oraz serpentynitu w ilości 0,1 tony i tworzy mieszaninę mineralnych składników o udziale surowcowym 60% kredy, 19,25% reagipsu, 10% karnalitu, i 10% serpentynitu.

W zbiorniku buforowym **3** przygotowany jest środek wiążący w postaci wodnego roztworu siarczany miedzi o stężeniu 6 – do 9%, gdzie siarczan miedzi jako pięciowodny $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ w ilości 7,5 kg rozpuszcza się w $17,8 \text{ dm}^3 = 18$ litrów wody i miesza 10 – 15 min do całkowitego rozpuszczenia.

Odważone ilości składników surowcowych ze zbiorników buforowych **2** kierowane są podajnikami ślimakowymi do poziomej mieszarki **4**, gdzie poszczególne składniki są ze sobą mieszane i jednocześnie ze zbiornika buforowego **3** podaje się 6% wodny roztwór siarczany miedzi w ilości 100 litrów na jedną tonę mieszaniny do utworzenia pulpy nawozowej o zawartości 0,75% siarczany miedzi.

Następnie przygotowana pulpa kierowana jest poprzez instalację dozującą do talerzowego granulatora **5** zainstalowanego pod kątem 34° obracającego się z prędkością 22 obroty/minutę. Powstające w procesie granulacji drobne cząstki przenoszone ruchem przesypowym formują się tworząc zarodki, aglomerowane do wielkości od 1 do 10 mm o kształcie od kulistego poprzez formy owalne do plackowatych. Uzyskany granulát po przesianiu go na sicie wibracyjnym kierowany jest podajnikiem taśmowym do obrotowej suszarni **6**, z wentylatorem wyciągowym, gdzie suszony jest w początkowej temperaturze 100°C i w końcowym etapie suszenia w temperaturze 70°C.

Po wysuszeniu granulát kierowany jest podajnikiem kubekowym do przeciwpądowej chłodziarki **7**, gdzie w czasie 20 minut następuje kondycjonowanie, po czym podajnikiem kubekowym podawany jest do bębnowego przesiewacza **8**.

W przesiewaczu **8** za pomocą zestawu sit granulát jest segregowany na frakcję ziaren o wielkości od 2 – do 6 mm, która stanowi produkt końcowy granulatu nawozowego, a pozostały poza wymiary granulát jako podziarno i nadziarno zawracane jest podajnikiem taśmowym do gniotownika **9** i po rozdrobnieniu przesłany jest do granulatora **5** do ponownego wykorzystania.

Na stanowisku **10** ważąco-pakującym uzyskany granulát nawozowy jest konfekcjonowany do szczelnych opakowań typu big-bag, a następnie po zamknięciu za pomocą próżniowej zgrzewarki **11** wkładki PE opakowania, oznakowany i jako wyrób gotowy w postaci granulowanego mineralnego nawozu wapniowego wzbogaconego pierwiastkami wapnia (Ca), magnezu (Mg), potasu (K), siarki (S), sodu (Na), miedzi (Cu) i cynku (Zn), kierowany jest do przechowywania na stanowisku **12**.

Otrzymany wieloskładnikowy nawóz poddano badaniom laboratoryjnym, w których określono:

- zawartość makro i mikroskładników, które przedstawiono w poniższej Tabeli 1.1, a parametry fizyczne przedstawiono w Tabeli 1.2.

Tabela 1.1

Wyniki badań składu chemicznego produktu gotowego według przykładu 1

Parametr chemiczny	Wartość
Zawartość wapnia całkowitego w przeliczeniu na CaO	44,9%
Zawartość magnezu całkowitego w przeliczeniu na MgO	2,04%
Zawartość rozpuszczalnego w wodzie potasu w przeliczeniu na K ₂ O	0,9%
Zawartość siarki całkowitej w przeliczeniu na SO ₃	7,39%
Zawartość sodu całkowitego w przeliczeniu na Na ₂ O	3,48%
Zawartość miedzi (Cu) całkowitej	0,16%
Zawartość cynku (Zn) całkowitego	< 0,1 %
Zawartość żelaza (Fe) całkowitego	0,36%

Tabela 1.2

Wyniki badań parametrów fizycznych produktu gotowego według przykładu 1

Parametr fizyczny	Wartość
Wilgotność	4,558%
Twardość granuli	10,37%
Gęstość nasypowa w stanie luźnym	1,0880 g/dm ³
Gęstość nasypowa w stanie usypowym	1,2670 g/dm ³
Procent mas przechodzących przez sito w metodzie (i) - sito 6,3mm	96,3%
- sito 4,0 mm	31,4%
- sito 1,0 mm	0,5%
Procent mas przechodzących przez sito w metodzie (i i) - sito 6,3mm	94,9%
- sito 4,0 mm	30,4%
- sito 1,0 mm	0,7%

Przykład 2

Postępując jak w przykładzie 1 przygotowuje się w przeliczeniu na 1 tonę produktu nawozowego składniki surowcowe w postaci mączki wapiennej o uziarnieniu do 100 µm w ilości 0,60 tony i wilgotności max 0,5%, ubocznego produktu spalania, reagipsu o uziarnieniu do 100 µm w ilości 0,19 tony, karnalitu o uziarnieniu do 2 mm, w ilości 0,10 tony, serpentynitu o uziarnieniu do 1 mm w ilości 0,10 tony, które gromadzone są w boksach i/lub silosach 1 i po przeprowadzonej kontroli jakościowej klasyfikującej jako zgodne z wymogami tworzy się mieszaninę składników o udziale surowcowym 60% wagowych mączki wapiennej, 19,25% wagowych reagipsu, 10% wagowych karnalitu i 10% serpentynitu.

Utworzoną mieszaninę składników nawilża się w mieszarce 4 wodnym roztworem siarczany miedzi o stężeniu 6% w ilości 100 litrów na tonę mieszaniny do utworzenia pulpy o zawartości 0,75% siarczany miedzi i przesyła do granulatora 5, zainstalowanego pod kątem 34° obracającego się z prędkością 21 obrotów/minutę, a następnie po przesianiu, wysuszeniu, kondycjonowaniu, wydzieleniu frakcji głównej na stanowisku 10 ważąco-pakującym jako wyrób gotowy w postaci granulowanego mineralnego nawozu wapniowego wzbogaconego pierwiastkami wapnia (Ca), magnezu (Mg), potasu (K), siarki (S), sodu (Na) i cynku (Zn), po zapakowaniu kierowany jest do przechowywania na stanowisku 12.

Otrzymany wieloskładnikowy nawóz mineralny poddano badaniom laboratoryjnym, w których określono:

- zawartość makro i mikroskładników, które przedstawiono w poniższej Tabeli 2.1, a parametry fizyczne przedstawiono w Tabeli 2.2

oraz

- wyniki badań odczynu pH gleb po zastosowaniu prób nawozu, profil uwalniania składników odżywczych zawartych w nawozie, testy przewodności elektrycznej – całkowitej ilości wolnych jonów TDS – określonych w próbach doświadczalnych w inkubowanych próbach gleb – bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej, a badaną próbę produktu nawozowego oznaczono w badaniach i na rysunku Fig. 1 – do Fig. 10 jako **produkt nawozowy Nr 3**.

Tabela 2.1

Wyniki badań składu chemicznego produktu gotowego według przykładu 2

Parametr chemiczny	Wartość
Zawartość wapnia całkowitego w przeliczeniu na CaO	45,3%
Zawartość magnezu całkowitego w przeliczeniu na MgO	2,56%
Zawartość rozpuszczalnego w wodzie potasu w przeliczeniu na K ₂ O	1,00%
Zawartość siarki całkowitej w przeliczeniu na SO ₃	7,57%
Zawartość sodu całkowitego w przeliczeniu na Na ₂ O	3,41%
Zawartość miedzi (Cu) całkowitej	0,17%
Zawartość cynku (Zn) całkowitego	< 0,1 %
Zawartość żelaza (Fe) całkowitego	0,45%

Tabela 2.2

Wyniki badań parametrów fizycznych produktu gotowego według przykładu 2

Parametr fizyczny	Wartość
Wilgotność	4,441%M
Twardość granuli	12,47 N
Gęstość nasypowa w stanie luźnym	1,0725 g/dm ³
Gęstość nasypowa w stanie usypowym	1,1730 g/dm ³
Procent mas przechodzących przez sito w metodzie (i) - sito 6,3mm	99,1%
- sito 4,0 mm	59,0%
- sito 1,0 mm	0,3%
Procent mas przechodzących przez sito w metodzie (i i) - sito 6,3mm	98,7%
- sito 4,0 mm	58,2%
- sito 1,0 mm	0,1%

Przykład 3

Postępując jak w przykładzie 1 przygotowuje się w przeliczeniu na 1 tonę produktu nawozowego składniki surowcowe w postaci mączki wapiennej o uziarnieniu do 100 µm w ilości 0,65 tony, odpadowego reagipsu o uziarnieniu 1 mm w ilości 0,25 tony i karnalitu o uziarnieniu do 2 mm w ilości 0,1 tony, które gromadzone są w boksach i/lub silosach 1 i po przeprowadzonej kontroli jakościowej klasyfikującej jako zgodne z wymogami tworzy się mieszaninę składników o udziale surowcowym 65% wagowych mączki wapiennej, 25% wagowych reagipsu, 10% wagowych karnalitu.

Utworzoną mieszaninę składników nawilża się w mieszarce 4 wodą do utworzenia pulpy nawozowej o wilgotności 10% i przesyła do granulatora 5, zainstalowanego pod kątem 37° obracającego się z prędkością 20 obrotów/minutę, a następnie po przesianiu, wysuszeniu, kondycjonowaniu, wydzieleniu frakcji głównej jako wyrób gotowy w postaci granulowanego nawozu wapniowego wzbogaconego pierwiastkami wapnia (Ca), magnezu (Mg), potasu, (K), siarki (S), kierowany jest do przechowywania na stanowisku 12.

Otrzymany wieloskładnikowy nawóz mineralny poddano badaniom laboratoryjnym, w których określono:

- zawartość makro i mikroskładników, które przedstawiono w poniższej Tabeli 3.1, a parametry fizyczne przedstawiono w Tabeli 3.2 oraz
- wyniki badań odczynu pH gleb po zastosowaniu prób nawozu, profil uwalniania składników odżywczych zawartych w nawozie, testy przewodności elektrycznej – całkowitej ilości wolnych jonów TDS – określonych w próbach doświadczalnych w inkubowanych próbach gleb – bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej, a badaną próbę produktu nawozowego oznaczono w badaniach i na rysunku Fig. 1 – do Fig. 10 jako **produkt nawozowy Nr 1**.

Tabela 3.1

Wyniki badań składu chemicznego produktu gotowego według przykładu 3

Parametr chemiczny- prototyp B1	Wartość
Zawartość wapnia całkowitego w przeliczeniu na CaO	49,14%
Zawartość magnezu całkowitego w przeliczeniu na MgO	0,81%
Zawartość rozpuszczalnego w wodzie potasu w przeliczeniu na K ₂ O	1,1%
Zawartość siarki całkowitej w przeliczeniu na SO ₃	9,55%
Zawartość sodu całkowitego w przeliczeniu na Na ₂ O	3,25%
Zawartość miedzi (Cu) całkowitej	<0,1 %
Zawartość cynku (Zn) całkowitego	<0,1 %
Zawartość żelaza (Fe) całkowitego	<0,1 %

Tabela 3.2

Wyniki badań parametrów fizycznych produktu gotowego według przykładu 3

Parametr fizyczny	Wartości
Wilgotność	5,632% M
Twardość granuli	14,76 N
Gęstość nasypowa w stanie luźnym	1,1366g/dm ³
Gęstość nasypowa w stanie usypowym	1,3075g/dm ³
Procent mas przechodzących przez sito w metodzie (i) - sito 6,3mm	97,4%
- sito 4,0 mm	41,2%
- sito 1,0 mm	0,4%
Procent mas przechodzących przez sito w metodzie (i i) - sito 6,3mm	96,2%
- sito 4,0 mm	39,3%
- sito 1,0 mm	0,3%

Przykład 4

Postępując jak w przykładzie 1 przygotowuje się w przeliczeniu na 1 tonę produktu nawozowego składniki surowcowe w postaci mączki wapiennej o uziarnieniu do 100 µm w ilości 0,60 tony, odpadowego reagipsu o uziarnieniu do 1 mm w ilości 0,30 tony i jako źródło minerału magnezu dodaje się krzemian magnezowy w postaci zmielonego serpentynitu w ilości 0,1 tony o uziarnieniu do 2 mm, które gromadzone są w boksach i/lub silosach 1 i po przeprowadzonej kontroli jakościowej klasyfikującej jako zgodne z wymogami, tworzy się mieszaninę składników o udziale surowcowym 60% mączki wapiennej, 30% reagipsu, 10% serpentynitu.

Utworzoną mieszaninę składników nawilża się w mieszarce 4 wodą do utworzenia pulpy nawozowej o wilgotności 11% i przesyła do granulatora 5 zainstalowanego pod kątem 38° obracającego się z prędkością 20 obrotów/minutę, a następnie po przesianiu, wysuszeniu, kondycjonowaniu, wydzieleniu frakcji głównej, jako wyrób gotowy w postaci granulowanego nawozu wapniowego wzbogaconego pierwiastkami wapnia (Ca), magnezu (Mg), potasu, (K), siarki (S), żelaza (Fe), kierowany jest do przechowywania na stanowisku 12.

Otrzymany wieloskładnikowy nawóz mineralny poddano badaniom laboratoryjnym, w których określono:

- zawartość makro i mikroskładników, które przedstawiono w poniższej Tabeli 4.1, a parametry fizyczne przedstawiono w Tabeli 4.2
- wyniki badań odczynu pH gleb po zastosowaniu prób nawozu, profil uwalniania składników odżywczych zawartych w nawozie, testy przewodności elektrycznej – całkowitej ilości wolnych jonów TDS – określonych w próbach doświadczalnych w inkubowanych próbach gleb – bardzo lekkiej, lekkiej i organicznej, a badaną próbę produktu nawozowego oznaczono w badaniach i na rysunku Fig. 1 – do Fig. 10 jako **produkt nawozowy Nr 2**.

Tabela 4.1

Wyniki badań składu chemicznego produktu gotowego według przykładu 4

Parametr chemiczny	Wartość
Zawartość wapnia całkowitego w przeliczeniu na CaO	48,1%
Zawartość magnezu całkowitego w przeliczeniu na MgO	1,84%
Zawartość rozpuszczalnego w wodzie potasu w przeliczeniu na K ₂ O	0,5%
Zawartość siarki całkowitej w przeliczeniu na SO ₃	11,15%
Zawartość sodu całkowitego w przeliczeniu na Na ₂ O	< 0,1 %
Zawartość miedzi (Cu) całkowitej	< 0,1 %
Zawartość cynku (Zn) całkowitego	< 0,1 %
Zawartość żelaza (Fe) całkowitego	0,35%

Tabela 4.2

Wyniki badań parametrów fizycznych produktu gotowego według przykładu 4

Parametr fizyczny	Wartość
Wilgotność	5,631%M
Twardość granuli	6,90 N
Gęstość nasypowa w stanie luźnym	1,1078 g/dm ³
Gęstość nasypowa w stanie usypowym	1,4342 g/dm ³
Procent mas przechodzących przez sito w metodzie (i) - sito 6,3mm	98,13%
- sito 4,0 mm	38,2%
- sito 1,0 mm	0,5%
Procent mas przechodzących przez sito w metodzie (i i) - sito 6,3mm	97,9%
- sito 4,0 mm	37,9%
- sito 1,0 mm	0,4%

Wykaz literatury

1. Abdullah E.C., Geldart D.: „The use of bulk density measurements as flowability indicators” Power Technology, vol. 102, 2, 1999, str. 151–165.
2. Allen T.: „Particle Size Measurements. Third edition”, Chapman & Hall, London, 1997.
3. Cygański A.: „Podstawy metod elektroanalitycznych” Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1999.
4. Gluba T.: „Granulacja bębnowa surowców drobnoziarnistych o różnych składach ziarnowych” Zeszyty Naukowe Nr 1116, Rozprawy Naukowe, Z. 423, Politechnika Łódzka, Łódź, 2012.
5. Kuberski S. M., Nowicki L.: „Termograwimetria” LAB Laboratoria, Aparatura, Badania, R. 4, nr. 2, 1999, str. 6–8.
6. Malinowski P., Kołosowski M., Biskupski A.: „Wybrane problemy jakości produkcji granulatów nawozowych – wytrzymałość granuli” Innowacje w zarządzaniu i inżynierii produkcji, Tom II, część IX, 2016, str. 246–256.
7. Płoskonka D.: „Różnice w wynikach analiz uziarnienia przeprowadzonych różnymi metodami” Landform Analysis, vol. 12, 2010, str. 79–85.
8. Ruszkowska M., Wiśniewska A.: „Ocena wybranych napojów roślinnych w proszku – charakterystyka właściwości fizykochemicznych” Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni, nr 99, 2017, str. 103–113.
9. Schubneil M.: „Termograwimetria i analiza gazów. Cz. 1, Podstawowe zasady i przegląd” LAB Laboratoria, Aparatura, Badania, R. 22, nr 4, 2017, str. 36–44.
10. Szczepaniak W.: „Metody instrumentalne w analizie chemicznej” Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
11. Szmaj Z. S., Lipiec T.: „Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej” Państwowy zakład wydawnictw lekarskich, Warszawa, 1988.
12. Barłóg P.: „Studia nad żywieniem buraka cukrowego makroelementami ze szczególnym uwzględnieniem sodu” Nawozy i Nawożenie, 35, 2009.

13. Buntner E., Kaniok K.: „Karnalit Kłodawki jako surowiec magnezowy” Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 78, 1967.
14. Głębowski H.: „Wstępne badania laboratoryjne nad rozpuszczalnością i właściwościami odkwaszającymi serpentynitów”, Roczniki Gleboznawcze, 12, 1962.
15. Głębowski H.: „Wartość serpentynitów jako nawozu magnezowego”, Roczniki Gleboznawcze, 16, 1967.
16. Grzebisz W. „Nawożenie roślin uprawnych. Tom 1 Podstawy nawożenia.” PWRIL Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, 2015, str. 208–300.
17. Grzebisz W. „Nawożenie roślin uprawnych. Tom 2 Nawozy i systemy nawożenia.” PWRIL Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, 2015, str. 94–109.
18. Kaczor A., Zuzańska J.: „Znaczenie siarki w rolnictwie”, Chemia, dydaktyka, ekologia, metrologia, 1–2, 14, 2009.
19. Kiferle C., Martinelli M., Salzano A.M., Gonzali S., Beltami S., Salvadori P.A., Hora K., Holwerda H.T., Scaoni A., Perata P.: „Evidences for a nutritional Role of Idione in Plants” frontier in Plants Science, 2021.
20. Sztromwasser E., Giełżecka-Mądry D., Mądry S., Kuć P., Sadłowska K.: „Zasoby perspektywiczne surowców siarczanowych Polski na mapach w skali 1 : 200 000 – gipsy i anhydryty” Przegląd Geologiczny, vol. 63, nr 9, 2015.
21. Smoleń S., Kowalska I., Halka M., Ledwożyw-Smoleń I., Grzanka M., Skoczył Ł., Czernicka M., Pitala L.: „Selected Aspects of Iodate and Iodosalicylate Metabolism in Lettuce Including the Activity of Vanadium Dependent Haloperoxidases as Affected by Exogenous Vanadium” Agronomy, 10, 1, 2020.
22. Weber L.: „Geneza i właściwości gleb wytworzonych z serpentynitów Dolnego Śląska” Roczniki Gleboznawcze, 31, 2, 1980.
23. Wolniewicz P. „Minerały i skały. Jak znaleźć i rozpoznać” Żywa Planeta, 2018.

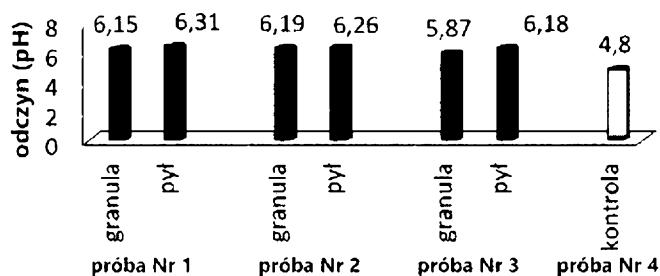
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stałego wieloskładnikowego nawozu mineralnego na bazie materiału wapniowego z dodatkiem chlorku potasowo-magnezowego, polegający na tym, że mieszaninę surowców mineralnych, takich jak węglan wapnia, siarczan wapnia w postaci reagipsu oraz chlorek potasowo-magnezowy w postaci karnalitu dozuje się z zasobnika surowców i dostarcza w sposób ciągły albo okresowo do mieszalnika, w którym miesza się je ze środkiem zwilżającym wybranym z grupy obejmującej wodę i wodne roztwory z dodatkiem lepiszcza wybranego z grupy substancji nieorganicznych do utworzenia pulpy nawozowej o wilgotności 10% – 15%, po czym poddaje się granulacji w talerzu granulującym, a powstały granulat odbiera na sito wibracyjne i po wysuszeniu do uzyskania 4 – 6% wilgotności, wydzieleniu produktu gotowego o średnicy granул 2 – 6 mm, pakuje gotowy produkt do szczelnych opakowań jednostkowych, zaś pozostałe frakcje pozawymiarowe kieruje się do ponownego przerobu, **znamienny tym**, że stosuje się węglan wapnia CaCO_3 o uziarnieniu do 100 μm i wilgotności 0,5% w ilości 60% – 65% wagowych udziału w mieszaninie, reagips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o uziarnieniu do 100 μm w ilości 19% – 30% wagowych udziału w mieszaninie oraz jako karnalit uwodniony chlorek potasowo-magnezowy z udziałem siarczanu magnezu i chlorku sodu o składzie chemicznym: $(\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{NaCl})$ w ilości 10% wagowych udziału w mieszaninie i/lub dodatkowy minerał jako źródło magnezu-krzemian magnezowy w postaci serpentynitu o składzie: $\text{Me} (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ni})_{4-6}[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ w ilości od 0% – do 10% wagowych udziału w mieszaninie, które wprowadza się do mieszalnika, a podczas mieszania stałych składników dodaje się jako środek zwilżający wodny roztwór siarczanu miedzi o stężeniu 6% – 9% w ilości od 0% – do 0,75% wagowych udziału w mieszaninie lub nawilża wodą, a utworzoną pulpę nawozową kieruje się do granulatora i poddaje aglomeracji, po czym wytworzony granulat po wydzieleniu produktu gotowego pakuje do szczelnych opakowań jako stały wieloskładnikowy nawóz mineralny.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że talerz granulujący zainstalowany jest pod kątem 30 – 45° i obraca się z prędkością nie większą niż 18 – 23 obrotów/minutę.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się karnalit o uziarnieniu do 2,0 mm.

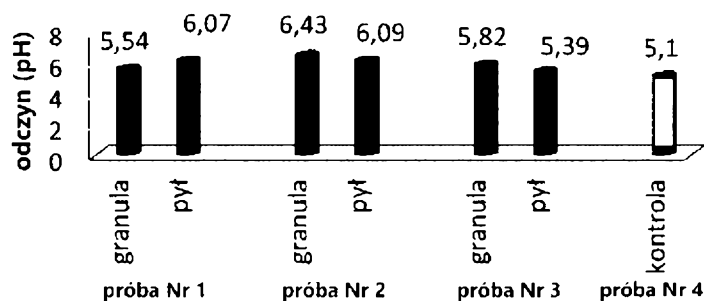
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się serpentynit o uziarnieniu do 2,0 mm, korzystnie o uziarnieniu do 1 mm.
5. Stały wieloskładnikowy nawóz mineralny zawierający surowce mineralne na bazie materiału wapniowego, którym jest węglan wapnia i siarczan wapnia z dodatkiem minerału chlorku potasowo magnezowego w postaci karnalitu, wytworzony zgodnie ze sposobem określonym w zastrzeżeniach od 1 do 4, **znamienny tym**, że zawiera 44% do 50% wagowych wapnia Ca w przeliczeniu na CaO, 0,8% do 4% wagowych magnezu Mg w przeliczeniu na MgO, 0,5% do 3% wagowych potasu K w przeliczeniu na K₂O, 7% do 12% wagowych siarki S w przeliczeniu na SO₃, 0% do 4% wagowych sodu Na w przeliczeniu na Na₂O, do 0,2% wagowych miedzi Cu, do 0,1% wagowych cynku Zn, do 0,5% wagowych żelaza Fe.

Rysunki

gleba bardzo lekka



gleba lekka



gleba organiczna

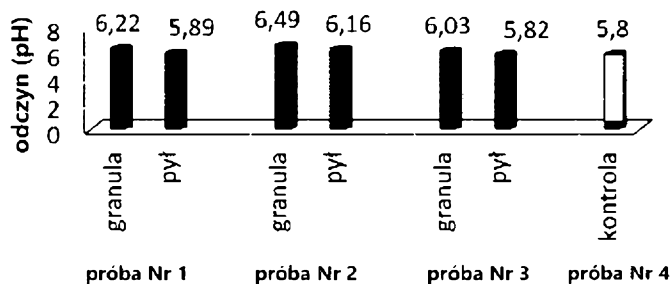


Fig. 1

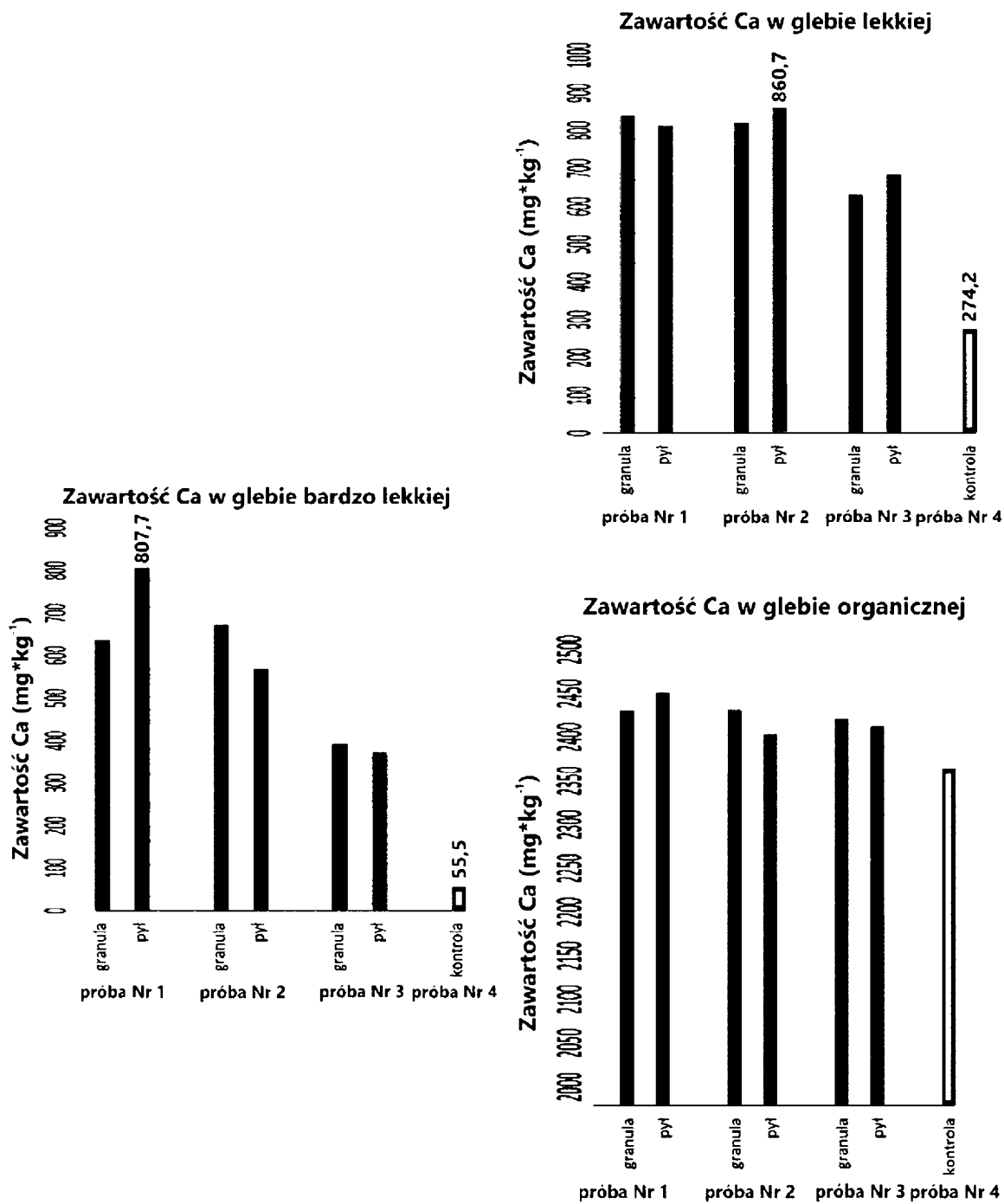


Fig. 2

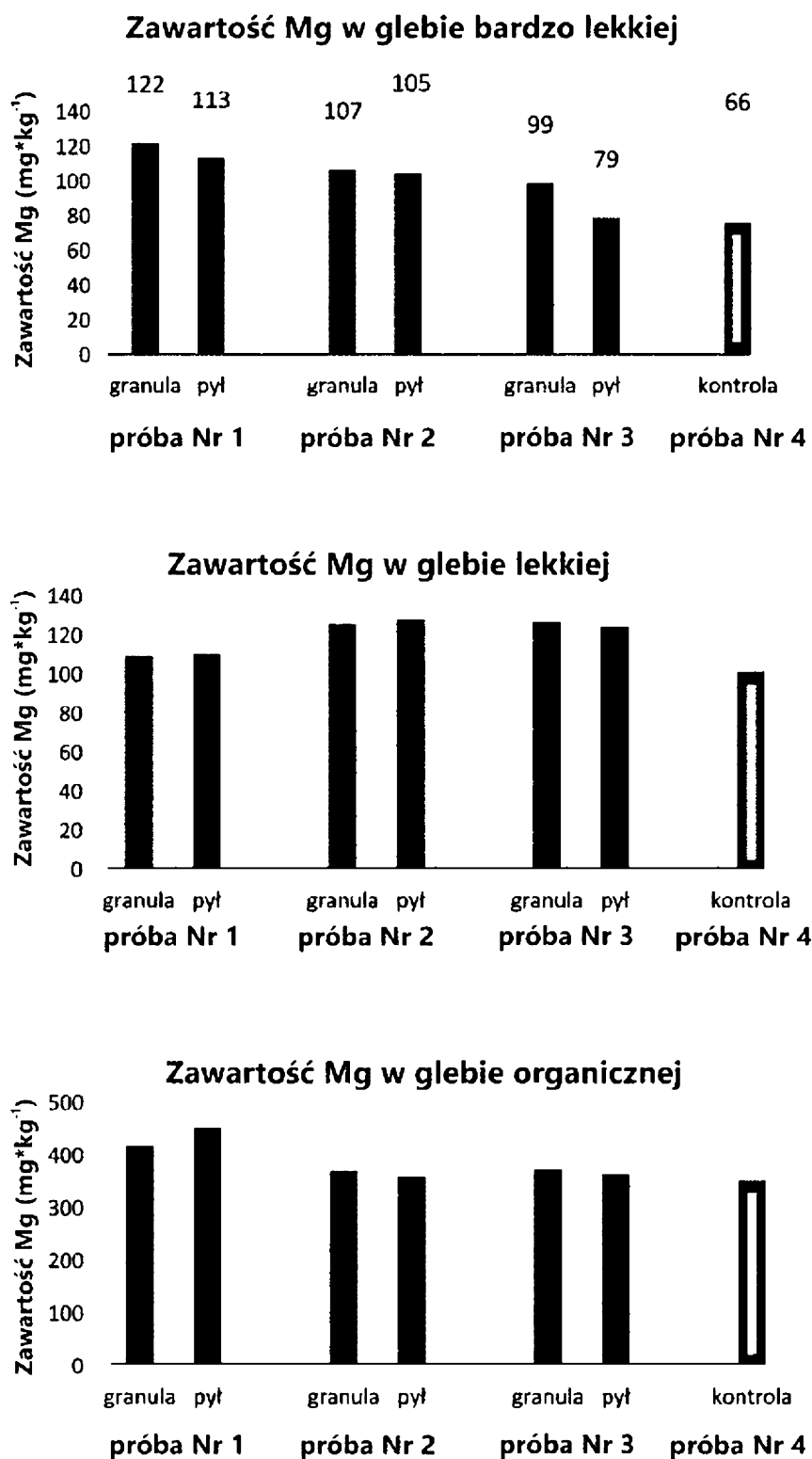


Fig. 3

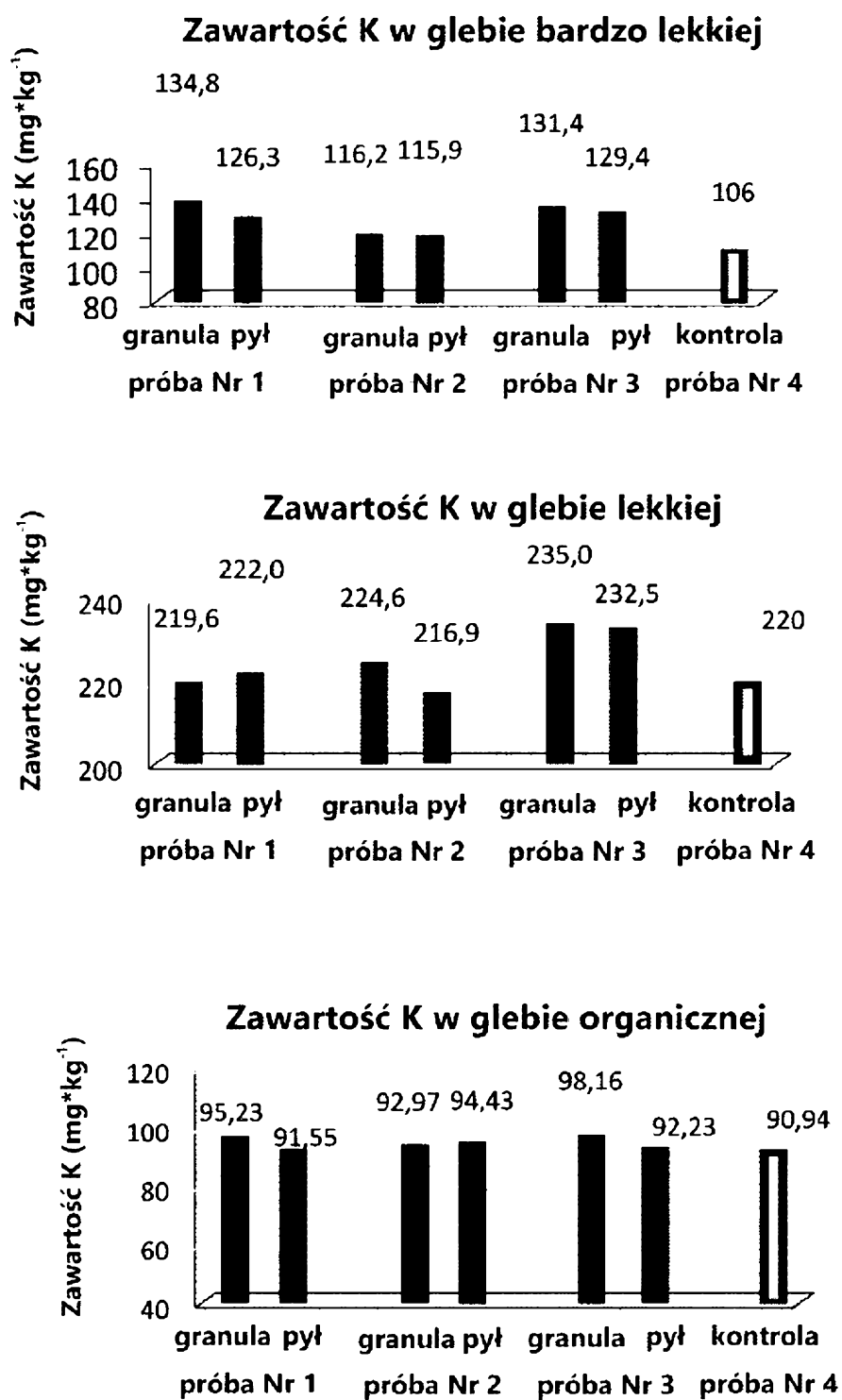


Fig. 4

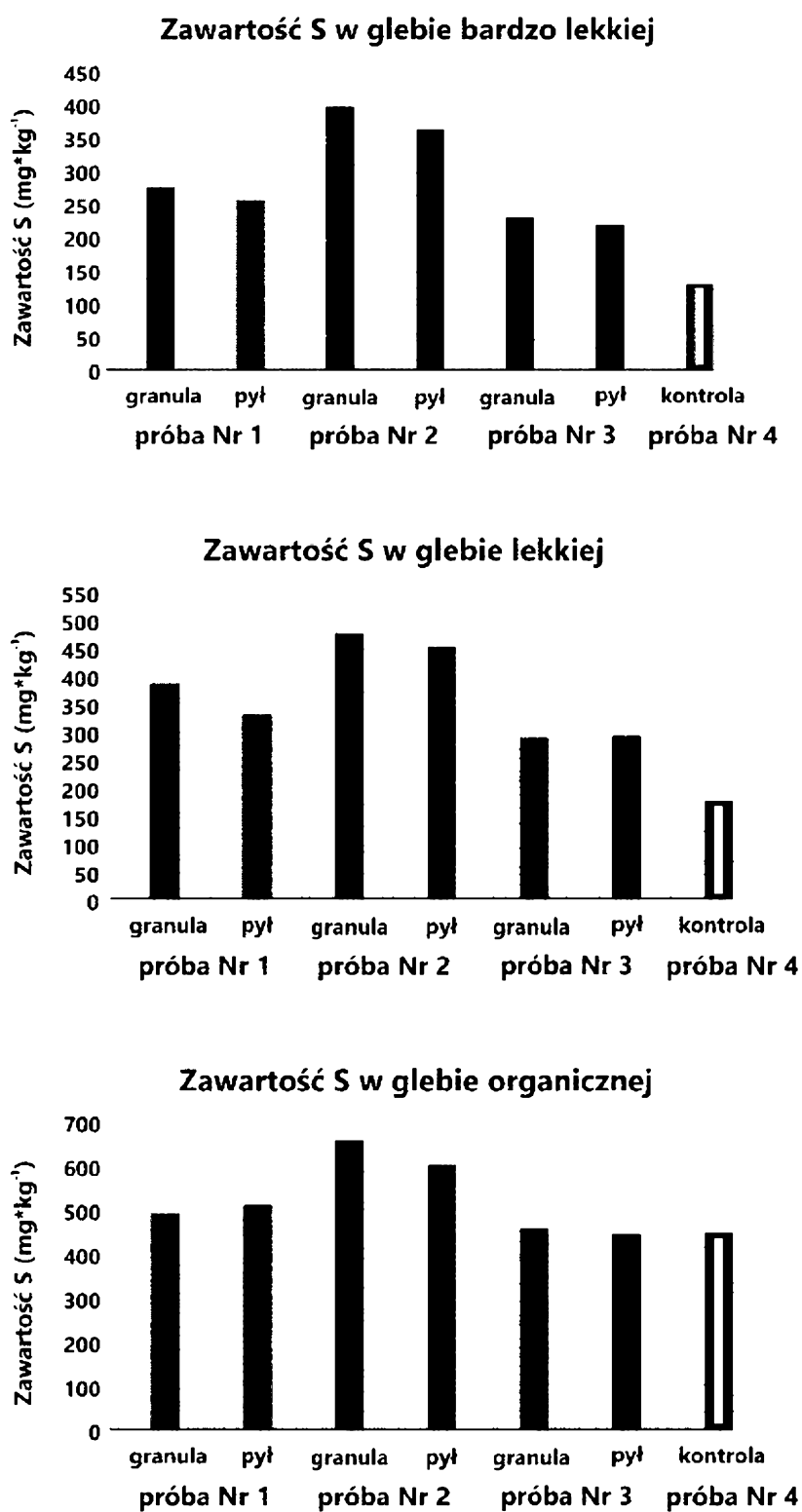


Fig. 5

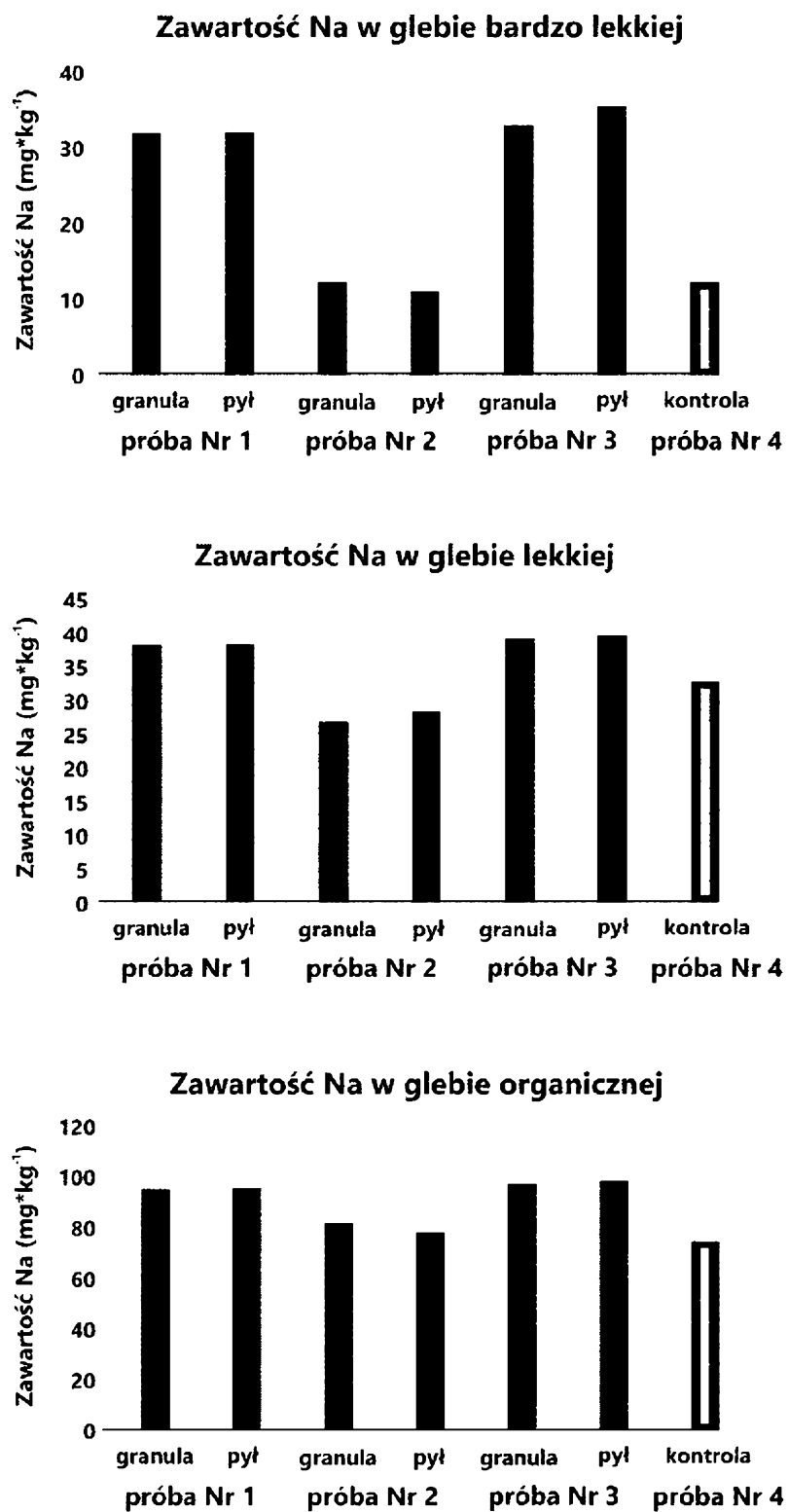


Fig. 6

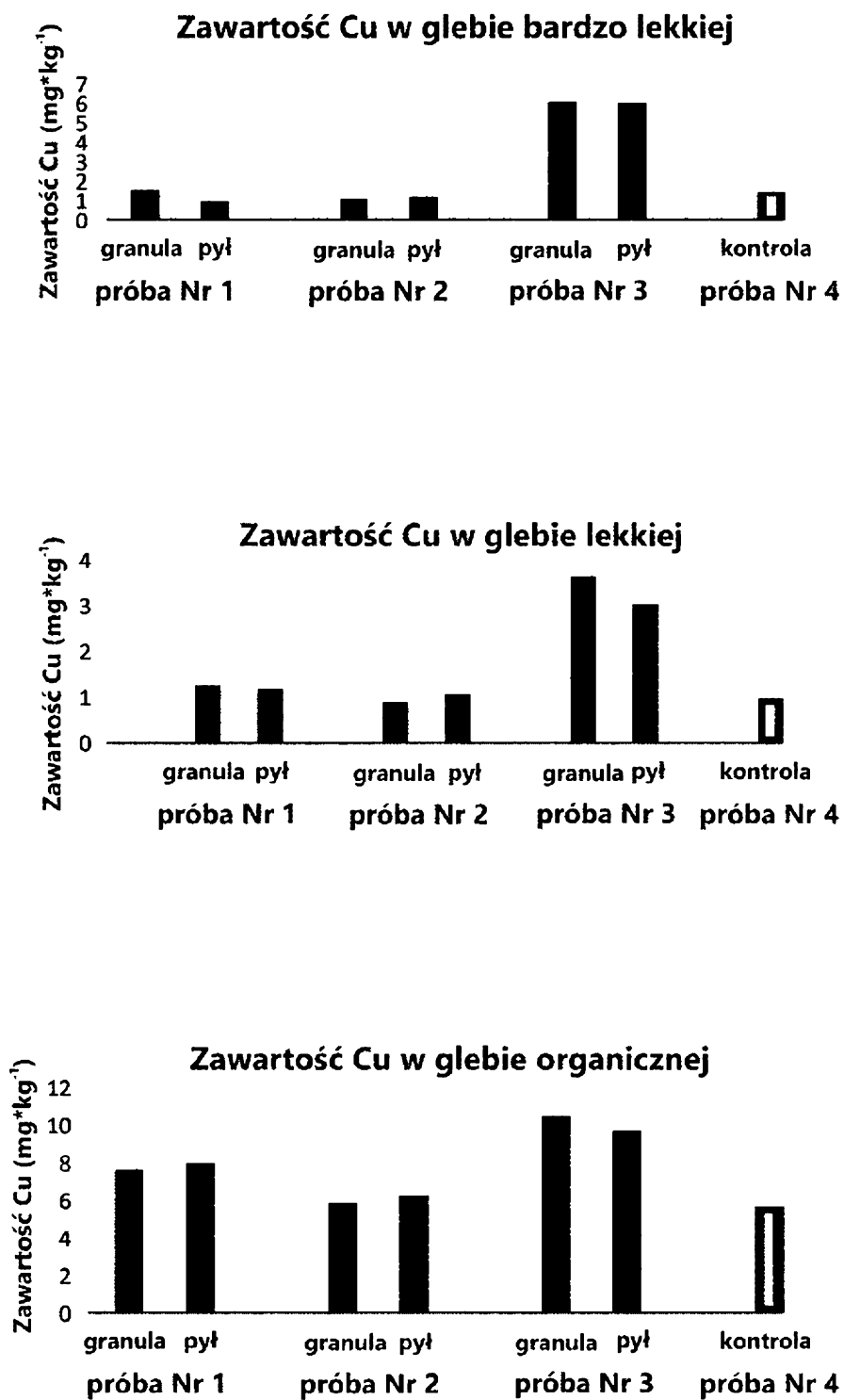


Fig. 7

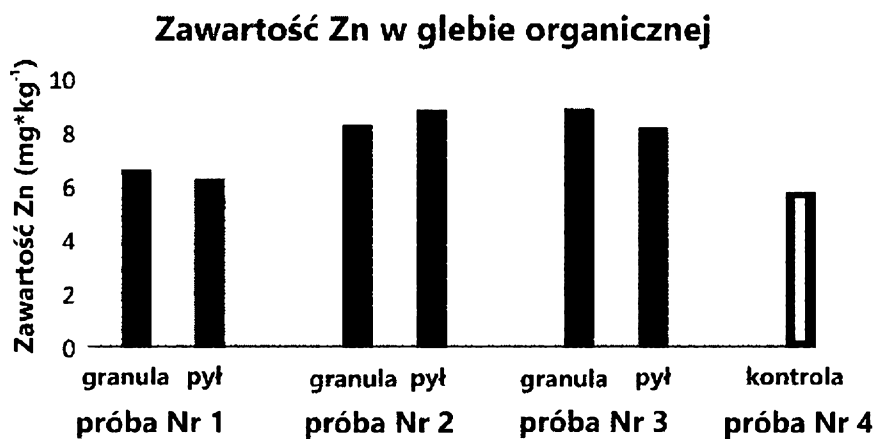
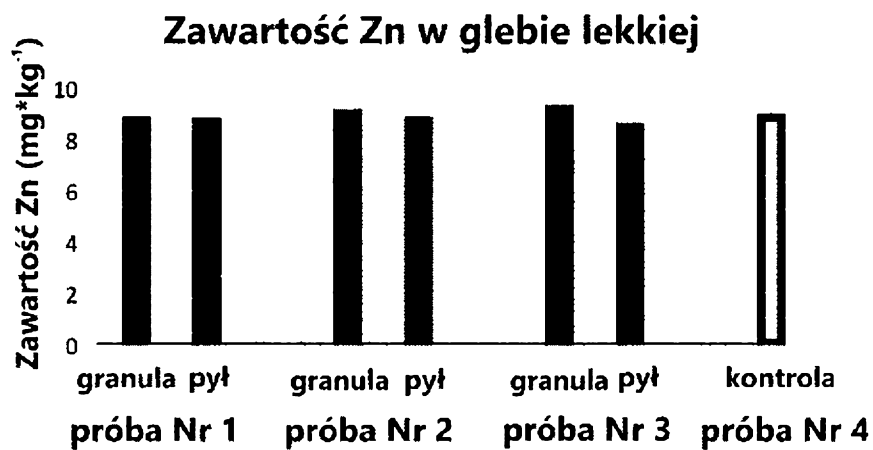
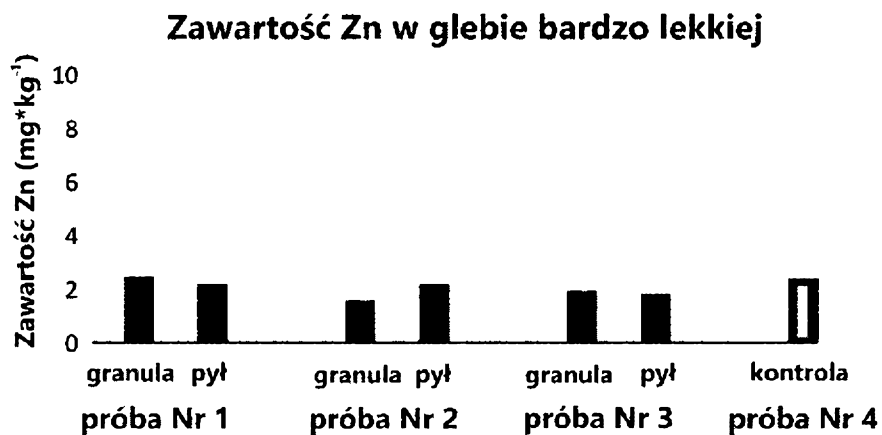


Fig. 8

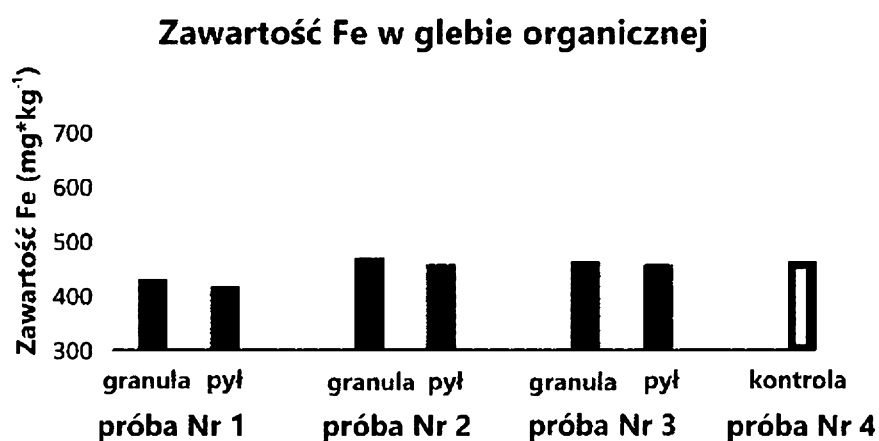
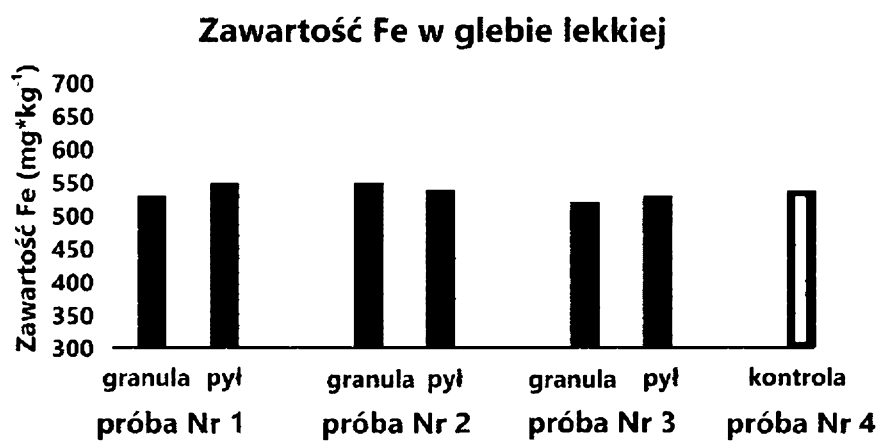
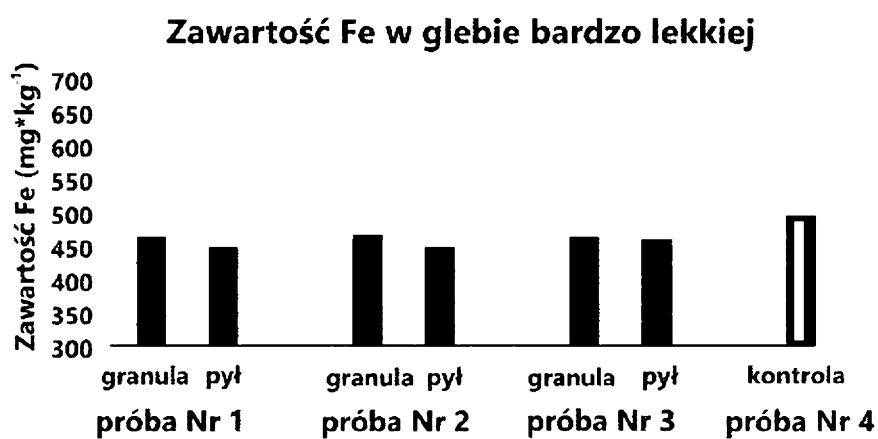


Fig. 9

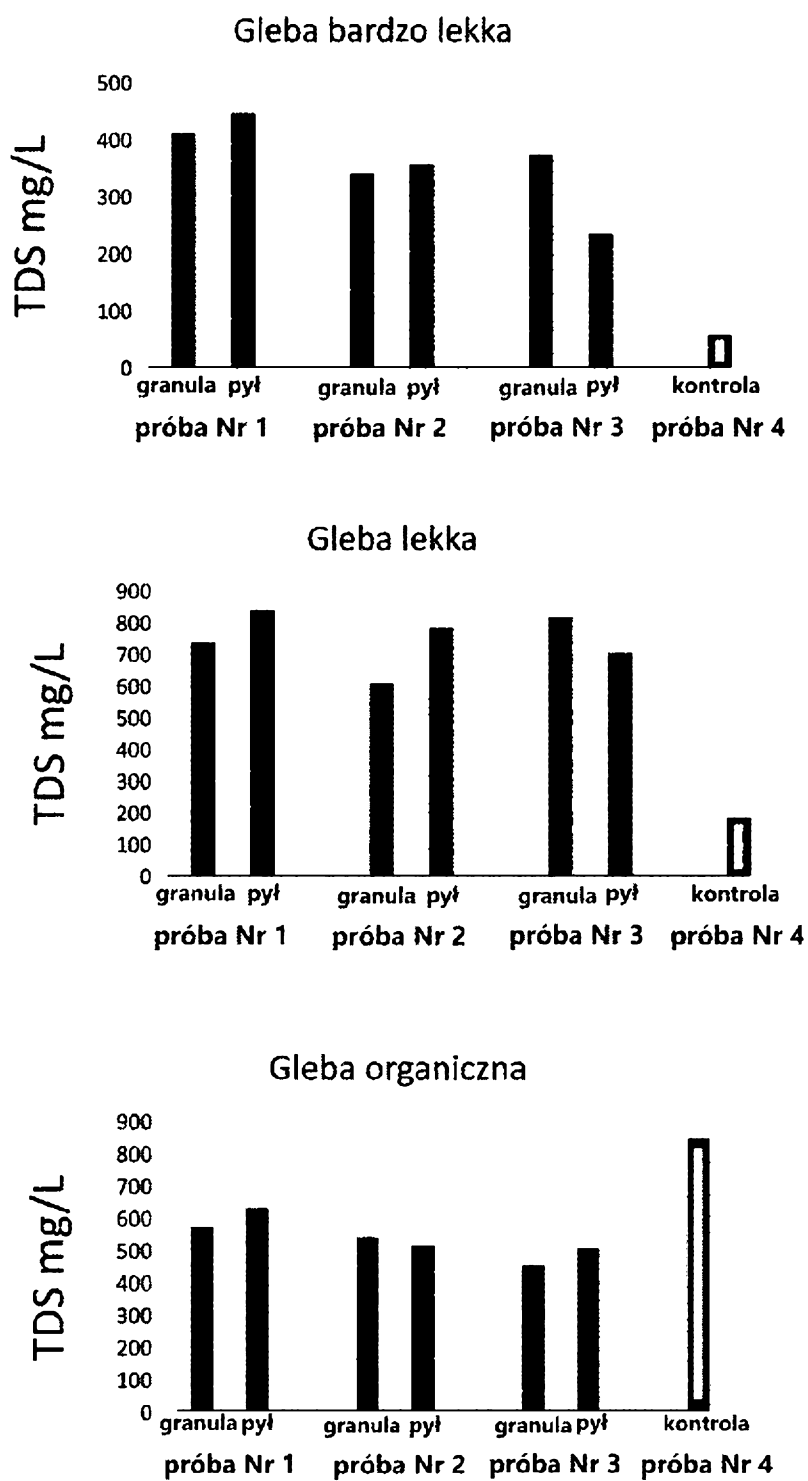


Fig. 10

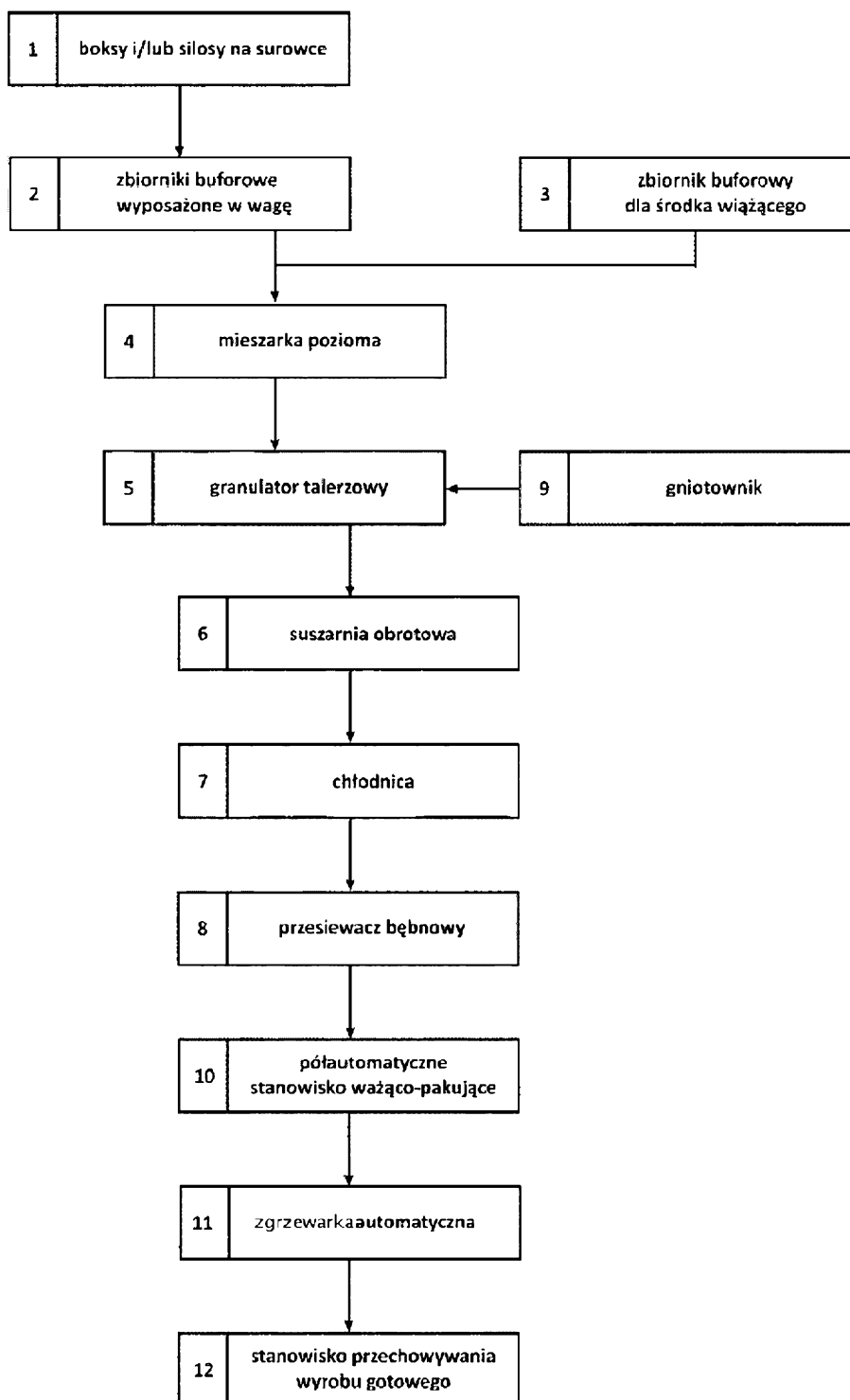


Fig. 11