

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043932**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.07.07(51) Int. Cl. **C05G 1/00 (2006.01)**(21) Номер заявки
201900235(22) Дата подачи заявки
2019.05.17(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ - ТУКОСМЕСИ**(43) **2020.08.31**(96) **KZ2019/043 (KZ) 2019.05.17**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**РЕСПУБЛИКАНСКОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ НА ПРАВЕ
ХОЗЯЙСТВЕННОГО ВЕДЕНИЯ
"ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М. АУЭЗОВА"
МОН РК (KZ)**

**Шаяхмет Молдабекович, Есимов
Беген Омарович (KZ), Дормешкин
Олег Борисович (BY), Жантасов
Манап Курманбекович (KZ),
Лавров Борис Александрович
(RU), Минаковский Александр
Федорович (BY), Наукенова Айгуль
Сагиндыковна, Жантасова Мадина
Курманбековна (KZ)**

(56) EA-B1-023417
KZ-A4-27474
CN-A-103964931
EP-A1-3406584

(72) Изобретатель:
**Жантасов Курманбек
Тажмаханбетович, Молдабеков**

(57) Изобретение относится к производству и применению комплексного органоминерального удобрения, полученного из смеси нескольких компонентов, преимущественно для сероземных почв. Задачей изобретения является разработка способа получения экологически безопасного комплексного органоминерального удобрения, тукосмеси, из основных шихтовых материалов, обеспечивающих снижение энергозатрат и улучшение качества удобрения. Технический результат, достигаемый при использовании предлагаемого изобретения, заключается в получении комплексного органоминерального удобрения - тукосмеси с высокими технологическими свойствами, повышении урожайности сельскохозяйственных культур, снижении содержания тяжелых металлов, радионуклидов. Удобрение способно извлекать необратимо из почвы и составляющих шихтовых компонентов тукосмеси тяжелые металлы до (в мас.%): Pb - 99, Hg - 64, Co - 97, Cu - 96, Cd - 96, Mn - 95, Cr - 92, Ni - 90, Zn - 90, Fe - 99 и т.д., а степень извлечения радионуклидов ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs и ²³⁴Pu - порядка 96-98. Поставленная задача решается тем, что в способе для получения комплексного органоминерального удобрения - тукосмеси, содержащей фосфатное сырье, отходы угледобычи и обогащения бурых углей, вермикулит и аммиачную селитру, в качестве фосфатного сырья используют 3 вес.ч. отсевов природных фосфоритов класса 0-10 мм, образующихся в процессе их добычи и подготовки к технологическому переделу, смешивают с 1 вес.ч. бурых углей класса 0-3 мм, затем смесь подвергают термической обработке при температуре 250-900°C, охлаждают и измельчают в центробежно-эллиптической мельнице типа АС до класса менее 0,1 мм с целью механической активации. Отдельно от природных фосфоритов смешивают в массовом соотношении 3 вес.ч. вермикулита класса 0-3 мм и 1 вес.ч. мелкозернистого бурого угля класса 0-3 мм, подвергают термической обработке при тех же температурах и времени, что и фосфатное сырье. Продукт охлаждают, складывают и хранят в бункерах закрытого типа. Мелкозернистый бурый уголь и внутренние вскрышные породы угледобычи смешивают в массовом соотношении 1:1, добавляют калийсодержащий карналит, или силвинит, или бикарбонат калия в соотношении калийсодержащий материал, равном 1:1, измельчают смесь до класса менее 0,1 мм, разбуживают водой при температуре 40-60°C до получения 40 мас.% водной суспензии. Охлажденные продукты смешивают в смесителе при соотношении фосфорит, вермикулит:40 мас.% водная суспензия:20 мас.% водный раствор патоки:глауконит азотсодержащее удобрение, при необходимости равном (0,65-0,7):(0,08-0,12):(0,05-0,07):(0,07-0,1):(0,02-0,04). Для снижения топливно-энергетических затрат на процессы термической обработки сырья можно использовать отходы

B1**043932****043932****B1**

механических отсеков просыпи и улавливания аспирационной пыли процесса агломерации мелочи природных фосфатов.

043932 B1

043932 B1

Изобретение относится к производству и применению минеральных удобрений, полученных из смеси нескольких компонентов на основе фосфатов, сорбентов, углерода и калийсодержащих минералов, патоки и азотсодержащего продукта. Удобрение может быть использовано при возделывании овощных и других культур, на почвах с низким содержанием необходимых микроэлементов.

В настоящее время все шире в агрохимическую практику вовлекаются органоминеральные и гуминовые удобрения, состоящие из органического вещества и связанных с ними химически или адсорбционно минеральных соединений. Это осуществляется применением различных полезных ископаемых, сельскохозяйственных и промышленных отходов. При этом ставится цель придания получаемым удобрениям свойств мелиорантов, улучшающих структуру почв.

Органоминеральные удобрения получают обработкой гуминовых кислот или содержащих такие материалы бурые угли, сланцы, перегной, совместно с аммиаком, аммиачными растворами фосфатов, фосфорной кислотой и калийными солями.

В южном регионе Республики Казахстан наряду с месторождениями фосфоритов, калийсодержащих руд и бурых углей открыты месторождения глауконитовых песков, цеолитов и вермикулитов. Последние обладают уникальными сорбционными свойствами и содержат наряду с алюмосиликатами элементы минерального характера - фосфор, калий, железо, магний и др.

Распространенными источниками гуминовых веществ являются природный бурый уголь и сапропель. Они могут быть использованы наряду с почвенными субстратами, обеспечивая удержание влаги. К тому же, они обладают хорошими дренажными свойствами по воде, высокой пористостью для доступа воздуха, ионообменной емкостью для удержания и транспорта питательных веществ к корням растений. Во многих случаях они обеспечивают поддержание значений pH, оптимальных для выращивания различных культур и, в частности, для лучшего поглощения ими питательных веществ (см., например, Total Grop Management for Greenhouse Production, EB 363 Greenhouse Bulletin, University of Maryland Extension, 2011, p. 253-263, 277-290) [1].

К технологиям рассматриваемой группы относится и, в частности, способ получения минерально-органического комплексного удобрения, содержащего кварц-глауконитовые пески, сапропелевую 1 массу и мел, патент РФ № 2189959 (опубл. 27.09.2002) [2].

Известен способ получения комплексного органоминерального удобрения (патент РФ № 2184103, опубл. 27.06.2002) [3], включающий изготовление гранул из минерального удобрения и гумата щелочного металла, выделяемого щелочной экстракцией карбонатами натрия или калия при повышенной температуре из гумуссодержащего вещества. В этом предлагаемом способе минеральное удобрение предварительно нагревают до температуры плавления, после чего вносят в него гумат щелочного металла в виде водного раствора, а затем расплав подвергают грануляции. В качестве гумуссодержащего вещества используют низинный фрезерный торф или бурый уголь, а в качестве минерального удобрения - карбамид, или аммиачную селитру, или аммофос, или диаммонийфосфат, или сульфат аммония, или нитрофоску.

Недостатком данного способа, как и других аналогичных способов, позволяющих получать жидкие и твердые составы, является их дороговизна, связанная с экстракцией гуминовых веществ и их химическими переделами, а также с химической активацией гумуса.

Анализ патентных и литературных источников свидетельствует о том, что имеются известные технические решения, в частности, на получение комплексного органоминерального удобрения, содержащего в составе шихты фосфаты, гуминовые кислоты и влагоудерживающие вещества.

Известен способ получения тукосмесей (патент RU № 1125216, опубл. 23.11.1984, № 3632176/23-26) [4], содержащих азот, фосфор и калий в виде разных компонентов (азот в виде нитрата аммония, сульфата аммония, карбамида, фосфатов аммония, фосфор в виде суперфосфатов, фосфоритной муки; калий в виде хлорида и сульфата), согласно которому исходные компоненты смешивают в сухом виде и заданных пропорциях для получения удобрения необходимого состава. Недостатками данного способа являются пыление и сегрегация полученной смеси.

Известна также механохимическая технология получения фосфорных удобрений (Амгалан У.К. и др. Механохимическая технология получения фосфорных удобрений). Тез. докл. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. - 2002. - С. 109) [5], непосредственно из природных руд, без химической обработки. Показано, что при механических напряжениях, превышающих динамический предел текучести минералов, происходят их фазовые и химические преобразования и взаимодействия. Фторapatит частично разлагается на α -трикальцийфосфат, изменяется координационное окружение ионов апатита, что позволяет перевести (до 50-60% P_2O_5) фосфор в лимонно- и цитратнорастворимые формы, хорошо усваиваемые растениями. Выявлен оптимальный режим активаций для руд различного минерального состава 30 месторождений России, стран СНГ и Монголии.

Недостатком данной технологии является высокая энергоемкость процесса и относительно низкое содержание усвояемой формы P_2O_5 до 90%.

Известен способ получения фосфорных удобрений (патент RU № 2179542, опубл. 20.02.2002, № 2001106326/12) [6] с высоким содержанием усвояемого растениями P_2O_5 из необогащенного фосфатного сырья. Способ включает стадии раздельного измельчения компонентов шихты, фосфорсодержащего сырья и минеральной добавки, последующее их смешение. Измельчение фосфорсодержащего сырья про-

водят в высоконапряженных мельницах до степени аморфизации 5-25%. В качестве минеральной добавки используют природный цеолит, а смешение исходных компонентов проводят при соотношении, равном 1:(2-5) мас.ч. соответственно. Для измельчения фосфорсодержащего сырья используют центробежно-планетарные мельницы непрерывного или периодического действия. В качестве природного цеолита используют клиноптилолит-содержащий туф, измельченный до размеров не более 0,2 мм. Способ позволяет повысить качество фосфорсодержащего минерального удобрения за счет увеличения в нем лимоннорастворимой формы P_2O_5 до 61-78%.

Недостатком данного способа является раздельная механохимическая активация компонентов шихты фосфорсодержащего сырья и минеральной добавки, что усложняет технологический процесс.

Известен способ сухой механической активации фосфоритов в лабораторных планетарных и виброцентробежных мельницах. Общий механохимический эффект, выражаемый содержанием лимонно- и цитратнорастворимых форм фосфатов, плавно возрастает и достигает максимума при времени активации 90-100 мин (85% $P_{2O_{5\text{св}}}$), а затем активация снижается в течение 120 мин.

Недостатком данного способа является высокая энергоемкость процесса (большая шаровая нагрузка и время активации) и низкое относительное усвояемое содержание P_2O_5 до 85%.

Известен способ получения жидкого комплексного гуминового удобрения (патент RU № 2015949, опубл. 15.07.1994, № 5019009/15) [7], согласно которому жидкие торфогуминовые удобрения получают путем приготовления суспензии торфа в 1/3 объема воды, затем при перемешивании добавляют твердую щелочь и сухой измельченный куриный помет и доливают воду до требуемого количества, соблюдая следующие соотношения исходных шихтовых компонентов: щелочь-вода-торф-куриный помет, равные 1-50-2,6-2,6.

В данном способе торф служит источником в основном гумусовых кислот, хотя в нем содержится калия до 0,2%, азота до 3,8%, фосфора до 2%. Куриный помет - источник макроэлементов, в нем содержится азота до 4,9%, калия до 1,6% и фосфора до 3,5%.

Недостатком известного изобретения является то, что ограничено применение источников гуминовых кислот одним торфом, а в качестве комплексобразующего компонента принят куриный помет.

Известен способ получения гуминовых кислот и устройство для его осуществления (патент RU № 2042422, опубл. 27.08.1995, № 5007042/05) [8], согласно которому уголь измельчают, обрабатывают его экстрагентом и акустическими колебаниями, представляющими собой чередование положительных и отрицательных полупериодов смещения пульпы, обработку угля осуществляют при движении пульпы сверху вниз в виде параллельных потоков с увеличивающейся интенсивностью воздействия низкочастотными акустическими колебаниями и в каждый полупериод колебаний осуществляют разгон пульпы в одной группе потоков, а в каждый отрицательный полупериод колебаний осуществляют разгон пульпы в другой группе потоков, причем в обоих случаях ускоренные потоки направляют на жесткие неподвижные перегородки и производят их торможение, при этом часть пульпы из нижней зоны с большой интенсивностью направляют в верхнюю зону с низкой интенсивностью обработки.

Недостатками данного способа являются слабое воздействие на частицы угля в устройстве, имеющем только возбудители акустических колебаний, возникающие в затопленных струях суспензии, и очень малая вероятность возникновения кавитации, имеющей значительно более интенсивные факторы воздействия.

Известен способ получения органоминеральных гуминовых удобрений (патент RU № 2159222, опубл. 20.11.2000, № 99110858/13) [9], согласно которому гуматосодержащее вещество - торф, сапропель или бурый уголь обрабатывают химическим реагентом, нитрофосфатом калия и в полученную смесь добавляют азотсодержащее удобрение - мочевины.

Преимуществом данного способа является возможность осуществления процессов гумификации в одной емкости.

Недостатками данного способа являются:

отсутствие возможности создания однородных гомогенных суспензий;

длительность процесса гумификации сырья (до 16 суток);

отсутствие возможности приготовления гранулированных комплексных органоминеральных гуминовых удобрений.

Известен способ получения органоминерального удобрения (патент RU № 2144014, опубл. 10.01.2000, № 95116497/13) [10], согласно которому прошедшие стадию компостирования отходы гидролизного производства лигнин и после дрожжевой остаток, с добавлением в качестве минерального структурообразующего вещества золы от сжигания бурого угля, складывают на бетонной площадке и выдерживают в течение летнего сезона.

Недостатками способа являются длительность процесса компостирования отходов гидролизно-дрожжевого производства, непостоянство состава отходов гидролизного предприятия и медленное образование гуминовых кислот в компостной куче.

Известен способ получения органоминерального удобрения (патент RU № 2140408, опубл. 27.10.1999, № 98120463/13) [11], согласно которому в технологической линии производят смешение торфа, карбамида, солей калия, фосфатов, аммония, грануляцию смеси и сушку продукта в токе то-

почных газов. Компоненты перед гранулированием смешивают до образования однородной массы, соответствующей заданному химическому составу удобрения, к ней добавляют ретур продукта, пыль для создания сыпучести массы и улучшения гранулообразования. Процесс сушки продукта ведут во взвешенном слое в токе топочных газов при их начальной температуре 450-470°C, при средней скорости теплоносителя 45-60 м/с в течение 1,25-2,5 с в аппарате труба-сушилка.

Недостатками способа получения органоминерального удобрения являются:
 недостаточная пропитка органической составляющей удобрения минеральными компонентами из-за короткого времени технологического цикла;
 ограниченность применения компонентов удобрения (органическая часть);
 отсутствие оборудования для приготовления гуминовых кислот;
 недостаточное технологичное оборудование для сушки полученных гранул, что касается обеспечения скорости движения топочных газов;
 отсутствие оборудования для измельчения компонентов удобрения и их гомогенизации;
 отсутствие оборудования для обработки лигносодержащих компонентов удобрения (солома, опилки, костра, лен, шелуха и т.д.);
 отсутствие оборудования для переработки и использования твердых бытовых отходов в качестве компонентов удобрения.

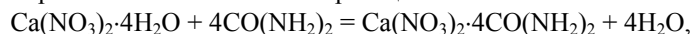
В патенте 102821 Чехословакии [12] раствор или расплав $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ впрыскивают в сухой гранулят той же соли, нагретый до 80-350°C и поддерживаемый в псевдооживленном слое. Процесс ведут в вертикальной стальной цилиндрической шахте, имеющей коническое сужение, в которое вмонтирована решетка с прямоугольными отверстиями размером 1-2 мм. Общая площадь решетки в 1,5-3 раза меньше площади цилиндрической части шахты: суммарная площадь просветов составляет 3-25% площади и решетки. Под решетки при 200-1000°C подают смесь воздуха и продуктов сжигания твердого, жидкого или газообразного топлива в количестве, достаточном для псевдооживления материала над решеткой. Через одну или несколько насадок, установленных в стенках -1' конической части шахты на уровне псевдооживленного слоя, непрерывно вводят расплав или раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и распыляющее средство в виде пара и воздуха. Соотношение количества псевдооживляющего газа и впрыскиваемого $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ должно быть таким, чтобы в псевдооживленном слое поддерживалась температура в пределах 80-350°C. Сухой гранулят непрерывно отводят из псевдооживленного слоя по трубке, установленной на уровне решетки.

Недостатками способа являются необходимость поддержания компонентов туковой смеси в псевдооживленном слое и впрыскивание расплава $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а также поддержание высокой температуры.

В патенте Чехословакии 128497 [13], в $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) или $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (II), полученные при производстве NPK-удобрения, кристаллизуют в плаве $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или в их смеси. Кристаллизация идет за счет теплоты плавления, которая для продукта составляет около 34 ккал/кг, а теплота кристаллизации около 16 ккал/г. Избыток тепла расходуется на плавление твердого I, который подают непосредственно в гранулятор.

Недостатками способа являются необходимость получения кристаллов из жидкой фазы и невозможность производства комплексного микроудобрения, содержащего микроэлементы, такие как железо, сера, магний медь и др.

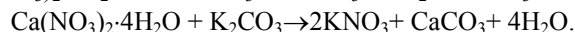
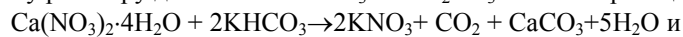
Способ получения комплексного удобрения по патенту 1107730, Франция [14], заключается в том, что тетрагидрат нитрата кальция, выделенный из продукта азотно-кислотного разложения природного фосфата, обрабатывают при 60-70°C мочевиной по реакции:



получают химическое соединение, значительно менее гигроскопичное, чем тетрагидрат нитрата кальция.

Одновременно из остатка кислот, содержащихся в тетрагидрате, образуются фосфат и нитрат мочевины, а выделившуюся кристаллизационную воду выпаривают. Для увеличения содержания P_2O_5 в удобрении перед обработкой мочевиной к тетрагидрату добавляют необходимое количество H_3PO_4 или фосфата, растворимого в воде или цитратном растворе. Можно добавлять также соли аммония, калия, CaCO_3 или Al-Са-термофосфат. Полученную массу гранулируют и после выпаривания воды или без выпаривания добавляют высушенную мелкую фракцию предыдущей операции.

Способ производства сложных негигроскопичных удобрений по патенту 1215516, Франция [15], заключается в том, что тетрагидрат нитрата кальция слегка подогревают до плавления в кристаллизационной воде и к полученному раствору добавляют KHCO_3 или K_2CO_3 согласно реакциям:



Полученную массу в смеси с мелким ретуром, образующимся в предыдущих операциях, гранулируют и сушат. Для получения удобрений, содержащих аммиачный азот, в смеситель, до введения калиевых солей, добавляют аммиак или смесь аммиака с углекислотой.

Недостатком способа и компонентов для получения туков является тонкое измельчение природного

фосфата до порошкообразного вида, а затем обработка ее азотной кислотой, для выделения тетрагидрата нитрата кальция, который обрабатывают мочевиной при определенной температуре.

Известен способ получения гуминосодержащего органоминерального удобрения по патенту RU № 2051884, заявка № 95105946/15 [15], согласно которому повышение агрохимической эффективности удобрения происходит за счет оптимизации его состава таким образом, чтобы при внесении в почву оно оказывало комплексное воздействие и на растения, и на почву. Исходный бурый уголь подвергается тонкому измельчению до размеров менее 100 мкм, который затем обрабатывается 2-10% водным раствором КОН для получения гуминовых кислот, а в качестве минерального удобрения используют измельченное фосфорсодержащее сырье, измельченные известняк и глауконитовый песок, в качестве пластификатора используют раствор мочевины. Из полученной смеси формируют гранулы, которые сушат.

Недостатками данного способа получения гуминосодержащего органоминерального удобрения являются:

- получение гуминовых кислот предусматривается только из бурых углей;

- в составе удобрений нет лигнинсодержащих органических составляющих, способствующих накоплению гумуса в почве и поддержанию жизнедеятельности почвенных бактерий (сапрофиты, гетеротрофы);

- все компоненты удобрения подлежат измельчению до размера менее 100 мкм, что связано с большими энергетическими затратами;

- отсутствие возможности утилизации твердых бытовых отходов городов;

- отсутствие возможности утилизации зол ТЭЦ в качестве поставщика микроэлементов.

Известен способ получения комплексного органоминерального удобрения в активаторе по патенту RU № 2189370, опубл. 20.09.2002, № 2000103126/13 [16], согласно которому торф обрабатывают раствором щелочи, полученную смесь вместе с водой пропускают через кавитационный насос, полученную торфоводяную пасту обогащают фосфорными соединениями и активируют раствором серной кислоты.

Недостатками данного способа являются ограниченность состава сырья, необходимого для получения комплексного органоминерального удобрения и отсутствие возможности его приготовления для любых видов почв.

Известен способ получения органоминерального удобрения по патенту RU № 2151757, опубл. 27.06.2000, № 99112997/13 [17], согласно которому комплексное органоминеральное удобрение с повышенным содержанием питательных элементов и гуминовых веществ, компоненты которого отдельно сушат, измельчают до размера частиц менее 70 мкм, проводят сухое смешивание компонентов, увлажнение и грануляцию.

Недостатками способа являются отсутствие целенаправленного получения гуминовых кислот, большие энергозатраты на предварительную сушку и тонкодисперсный размол компонентов.

Известен способ получения гранулированного органоминерального удобрения, патент RU № 2198152, опубл. 10.02.2003, № 2000115433/13 [18], согласно которому полужидкий навоз, влагопоглощающий материал, наполнитель и минеральные добавки, дозировано подаются в смеситель, перемешивают полученную массу и гранулируют в барабане. Гранулы обезвоживают в биотермическом помещении. Готовые удобрения обогащают азотофиксирующим или фосфоромобилизующим биологическим препаратом.

Недостатками способа являются:

- низкая производительность оборудования из-за отсутствия принудительной сушки полученных гранул;

- недостаточное воздействие на влагопоглощающие материалы с целью их глубокой пропитки компонентами жидкого навоза и минеральных добавок;

- отсутствие возможности получения калиброванных гранул одинакового размера;

- отсутствие в технологической линии возможности приготовления гуминовых кислот.

Известен способ выделения гуминовых веществ из природного сырья, патент RU № 21-78777, опубл. 27.01.2002, № 2000123813/13 [19], согласно которому выделение гуминовых веществ из природного гумифицированного материала путем его обработки щелочными растворами, которую проводят раствором щелочи, содержащим дополнительно мочевины и комплексон, при соотношении щелочь-мочевина-комплексон, равном 1,0-1,0-5,0.

В известном способе каждая из составляющих щелочной смеси играет свою определенную роль:

- ион щелочного металла гидрофилизует структурные фрагменты гуминовых веществ;

- молекулы мочевины сольватируют концевые части фрагментов гуминовых веществ;

- комплексон удаляет металлические мостики между структурными фрагментами гуминовых веществ.

В сумме все эти эффекты позволяют разрыхлять и "разбивать" структурированные коллоидные мицеллы, выделяя гуминовые вещества из природного гумусового материала, без сильного изменения структуры, повышая выход гуминовых веществ из природного сырья.

Недостатком способа является то, что объектом обработки могут быть богатые гумусовые почвы, черноземы, с добавкой торфа, сапропеля и т.д. Способ не предусматривает приготовления комплексных

органоминеральных удобрений для всех видов почв (серые, лесные, песчаные, солонцовые и др.).

Известны способы получения удобрений с использованием природного минерала серпентинита, как магнийсодержащего компонента в минеральном удобрении, в которое добавляют другие полезные компоненты, такие как калий, фосфор, микроэлементы и др.

Согласно патенту Тайвань, № 574176, опубл. 2004.02.01 [20], серпентинит используют как таковой, без добавок, но после обработки, включающей измельчение, добавление воды, формование шариков и их спекание при высокой температуре. Способ характеризуется большими затратами на тепловую обработку.

Известен способ применения серпентинита при производстве удобрений, где он используется не в качестве их компонента, а в качестве катализатора технологического процесса, патент Японии № 2508413, опубл. 19.06.1996 [21], где гумуссодержащее удобрение получают в результате реакции гумификации зрелого компоста, с размножением почвенных микроорганизмов в присутствии серпентинита или родственных ему минералов, в чрезвычайно малом количестве, порядка сотых долей процента. На выходе процесса получают жидкий продукт, обогащенный указанными микроорганизмами и освобожденный от твердой фазы, содержащей в том числе и указанные серпентинит или другие минералы.

Известен ряд способов, где конечные продукты могут использоваться как удобрения, так и в качестве почвенных субстратов, содержащих гуминовые вещества. Эти способы основаны на преобразовании биомассы, такой как навоз, птичий помет, древесные опилки, древесная кора, сухой остаток сточных вод, от сепарированных бытовых отходов и др. Указанное преобразование осуществляется либо посредством естественных процессов, усовершенствованных путем создания для них более благоприятных условий, как это предлагается в европейском патенте № 0356816, опубл. 20.05.1992 [22], патенте РФ № 2051136, опубл. 25.12.1995 [23], или путем применения культур микроорганизмов для интенсификации этих процессов, патент РФ № 2186753, опубл. 10.08.2002 [24], или с использованием химических средств воздействия, как указано в патенте Франции № 2705191, опубл. 08.11.1995 [25], в патентный заявке ФРГ № 3419048, опубл. 28.11.1985, в авторском свидетельстве Чехословакии № 220601, опубл. 15.12.1985 и в патенте Польши № 156587, опубл. 31.03.1992 [28].

Недостатком этих способов является то, что все они связаны с необходимостью сбора и доставки к месту производства тех или иных подходящих отходов и реагентов, по массе значительно превосходящих продукт, либо с необходимостью организации производства непосредственно в местах образования таких отходов. Такая особенность создает определенные трудности осуществления экономически целесообразного крупномасштабного производства. Кроме того, получаемым таким способом продуктам свойственно недостаточное содержание тех или иных минеральных компонентов, которые легко компенсировать добавлением их к получаемым продуктам или внесением непосредственно в почву при выращивании сельскохозяйственных культур.

Известен способ получения комплексного органоминерального удобрения, Евразийский патент № 023417, опубл. 30.06.2016, № 201301063 [29], содержащий отходы угледобычи и углеобогащения, сульфат аммония и фосфоритную муку, включающий помол исходных компонентов и их смешение, отличающийся тем, что в качестве отходов угледобычи и углеобогащения используют бурые угли или выветренные угли, с добавлением предварительно обожженного при 750-900°C вермикулита, золы подсолнечника или бардяного угля, сульфатов, карбонатов или хлорида калия и азотсодержащих удобрений, аммофоса, карбамида, суперфосфата, нитрата аммония, причем размол компонентов и их смешение осуществляют одновременно.

Известен способ получения минеральных удобрений по патенту RU № 2041186, опубл. 09.08.1995, № 5057974/26 [30], включающий синтез продукта из исходного сырья, транспортировку, хранение и применение конечного продукта, отличающийся тем, что синтез продукта ведут до образования полупродукта в виде пульпы, которую загружают в контейнер, где происходит кристаллизация продукта при фиксированных температурах, соответствующих кристаллизации конкретного продукта до состояния гидроуплотнения заданных степеней, за счет постоянного отвода маточного раствора, транспортировку и хранение осуществляют в тех же контейнерах, а применение конечного продукта осуществляют в предварительно растворенном до заданной концентрации состоянии или в виде кристаллов.

Недостатками данного способа являются отсутствие в ЖКУ калийных добавок. Добавление их непосредственно у потребителя приводит к ухудшению экологической обстановки и к дополнительным существенным экономическим затратам. Кроме того, ЖКУ содержит до 50% воды, в связи с чем он не подлежит длительному хранению более 6 месяцев и выдерживает ограниченный температурный диапазон не ниже 18°C. В известном способе ЖКУ сливается в стационарную емкость непосредственно вблизи потребителя радиусом не более 50 км, а сама транспортировка требует только спецтранспорт.

Для снижения затрат на получение органоминеральных удобрений, за счет применения различных природных материалов, сельскохозяйственных и промышленных отходов, а также с целью придания получаемым удобрениям свойств мелиорантов, улучшающих структуру почв, часто используют технологии, позволяющие получать органоминеральные комплексные удобрения, которые содержат не активированные гумуссодержащие материалы и дополнительно включают в себя природные минералы. Такие композиты могут быть использованы наряду с почвенными субстратами, они обеспечивают удержание

влаги, хорошие дренажные свойства по воде и высокую пористость для доступа воздуха, ионообменную емкость для удержания и транспорта ионов питательных веществ к корням растений. Во многих случаях они также обеспечивают поддержание определенных интервалов значений pH, оптимальных для выращивания различных культур, в частности, для наилучшего поглощения ими питательных веществ (см., например, Total Crop Management for Greenhouse Production, EB 363 Greenhouse Bulletin, University of Maryland Extension, 2011, p.253-263, 277-290 [1]).

К технологиям указанной выше группы относится, в частности, способ получения минерально-органического комплексного удобрения, содержащего кварц-глауконитовые пески, сапропелевую массу и мел, патент РФ № 2189959, опубл. 27.09.2002 [31].

Известен также способ по патенту РФ 2151757, опубл. 27.06.2000 [32], в соответствии с которым получают удобрение, включающее бурый уголь, торф, кальцийсодержащий компонент и минеральные удобрения. В качестве кальцийсодержащего компонента используют внепечную пыль - отход цементного производства, а в качестве минеральных удобрений - фосфоритную муку, поташ и карбамид.

Известен способ получения сложно-смешанного минерального удобрения, патент KZ № 27551, опубл. 15.10.2013, заявка № 2011/1157.1 [33], путем высокотемпературной обработки шихты, содержащей фосфатное сырье в виде фосфоритной мелочи, вермикулит и отходы угледобывающей промышленности. Согласно изобретению фосфоритную мелочь предварительно измельчают до класса менее 0,1 мм, а вермикулит и отходы угледобывающей промышленности до класса 0-1 мм, полученную шихту увлажняют водой до влажности 6-8 мас.%, подвергают высокотемпературной обработке при 750-900°C во вращающейся барабанной печи, охлаждают до температуры 25-40°C и смешивают с 8-12% гранулированной аммиачной селитры, причем процесс ведут при следующем содержании компонентов шихты (мас.%): фосфатное сырье - 60-72, отходы угледобывающей промышленности - 8-15, вермикулит - 7-16, аммиачная селитра - 8-12.

Недостатками данного способа являются высокая температура процесса (850-1000°C) и пониженное содержание в продукте фосфора, понижающего качество минерального удобрения.

Задачей изобретения является разработка способа получения экологически безопасного комплексного органоминерального удобрения, тукосмеси, из основных шихтовых материалов, обеспечивающих снижение энергозатрат и улучшение качества удобрения, за счет содержания в нем фосфора в более усвояемой форме, калия, железа, марганца и других микроэлементов, влагопоглощающих сорбентов, а также улучшение состояния почвенного покрова путем снижения в нем тяжелых металлов и радионуклидов.

Технический результат, достигаемый при использовании предлагаемого изобретения, заключается в получении комплексного органоминерального удобрения - тукосмеси с высокими технологическими свойствами, способными повысить урожайность сельскохозяйственных культур, при одновременном снижении содержания тяжелых металлов, радионуклидов, засоленность почвы и улучшить экологическую обстановку промышленных регионов.

Данное удобрение способно извлекать необратимо из почвы и составляющих шихтовых компонентов тукосмеси тяжелые металлы до (в мас.%): Pb - 99, Hg - 64, Co - 97, Cu - 96, Cd - 96, Mn - 95, Cr - 92, Ni - 90, Zn - 90, Fe - 99 и т.д., а степень извлечения радионуклидов ^{90}Sr , ^{137}Cs и ^{234}Pu - порядка 96-98%. Адсорбированные тяжелые металлы и радионуклиды удерживаются глауконитом, входящим в состав удобрения. Это позволяет остановить их вынос из тукосмеси в растения и, следовательно, получить продукцию земледелия без радионуклидов и тяжелых металлов.

Поставленная задача решается тем, что в способе для получения комплексного органоминерального удобрения, тукосмеси, 3 вес.ч. фосфатного сырья, представляющего собой отсева природных фосфоритов класса 0-10 мм, образующихся в процессе их добычи и подготовки к технологическому переделу, смешивают с 1 вес.ч. бурых углей класса 0-3 мм, подвергают термической обработке при температуре 250-900°C в течение 20-25 мин и охлаждают. Затем эту массу измельчают в центробежно эллиптической мельнице типа АС с целью механохимической активации до класса менее 0,1 мм. Отдельно смешивают 3 вес.ч. вермикулита класса 0-3 мм и 1 вес.ч. мелкозернистого бурого угля класса 0-3 мм, а затем подвергают термической обработке при 250-900°C в течение 20-25 мин во вращающейся барабанной печи. Полученный продукт охлаждают, складывают и хранят в бункерах закрытого типа.

Затем мелкозернистый бурый уголь и внутренние вскрышные породы угледобычи смешивают в соотношении 1:1, добавляют калийсодержащий минерал в виде карналлита, или сильвинита, или бикарбоната калия в соотношении смесь:калийсодержащий материал, равном 1:1. Массу измельчают до класса менее 0,1 мм и подвергают разубоживанию при температуре 40-60°C до получения 40% водной суспензии. Полученные и охлажденные продукты (ингредиенты удобрения - тукосмеси) подвергают смешиванию в смесителе при соотношении фосфат:вермикулит:40% водная суспензия:20% водный раствор патоки:глауконит:азотсодержащее удобрение, при необходимости, равном (0,65-0,7):(0,08-0,12):(0,05-0,07):(0,05-0,07):(0,07-0,1):(0,02-0,04).

Пример 1. К 67,5 кг тонкоизмельченного до класса менее 0,1 мм отсева природных фосфоритов, прошедших термическую обработку при 250-900°C, в присутствии бурого угля, в течение 20-25 мин и механохимическую активацию в центробежно-эллиптической мельнице типа АС, добавляют 10,0 кг

обожженного вермикулита крупностью менее 4 мм; 6,0, кг 40% водного раствора гуматов, на основе калийсодержащих материалов и бурого угля с внутренними вскрышными породами, взятых в соотношении 1:0,4:0,6; 6,0 кг 20% водного раствора патоки, отхода сахарного производства и 8,5 кг глауконита, играющего роль сорбента, а при необходимости от 2 до 4 кг азотсодержащего удобрения, в зависимости от химического состава почвы и заказа потребителя. Затем вышеуказанную смесь тщательно перемешивают с получением тукосмеси, содержащей 16-18% P_2O_5 , 3-4% калия и азот.

В состав тукосмеси входят также макро- и микроэлементы - магний, кальций, железо, марганец и др., позволяющие произвести рекультивацию и нейтрализацию почвы от кислых соединений.

Общая влажность органоминерального удобрения, содержащего азот при необходимости, фосфор, калий, влагоудерживающие и адсорбирующие минеральные вещества, гуматы и микроэлементы, на основе исходных шихтовых компонентов составляет от 3,9-4,3%, при среднем содержании влаги 4,1%.

Водный раствор патоки играет роль не только компонента, содержащего органические веществ в виде мальтозы и глюкозы, но и роль связующего, обладающего склеивающей способностью.

Дымовые газы, получаемые после обжиговых печей, очищают от пыли и направляют в рубашку обогрева реакторов для получения 40% водного раствора гумата калия и 20% водного раствора патоки, а пыль - в голову технологического процесса в бункер фосфорита.

Приготовление водных растворов гуматов и патоки производится в разных реакторах, имеющих рубашку обогрева и снабженных рамными или пропеллерными мешалками, при температуре 40-60°C. Это обеспечивает циркуляцию теплоагента - горячей воды или дымовых газов процесса термообработки сырья.

Для снижения материальных затрат в процессе термической подготовки фосфатного сырья можно использовать механические просыпы и пыли аспирационных систем цехов подготовки природных фосфатов в различных тепловых агрегатах - обжиговых машинах типа ОЦ и ОК или агломерации фосфатной мелочи класса 0-10 мм в агломерационных машинах типа АКМ.

Обоснование оптимальных соотношений ингредиентов и параметров технологического процесса получения комплексного органоминерального удобрения и его характеристики приведены в таблице.

Температура термической обработки фосфатного сырья и вермикулита в смеси с бурым углем и внутренними вскрышными породами ограничена тем, что при температурах более 900°C возможно оплавление и нарушение структуры вермикулита, а также приводит к перерасходу топливно-энергетических ресурсов.

Примеры	Содержание компонентов шихты в %							Гран состав		Содержание питательных элементов %				
	Природный фосфорит	Бурый уголь, ВВП (50:50)	Вермикулит	Калий содер сырье	Патока 20% р-р	Азот содер компонент	Глауко нит	Вермикулит обогащен	Фосфорит, уголь, ВВП, глауконит	P_2O_5 общ	P_2O_5 усв	P_2O_5 раст	Каолин	Гумат
Прототип	60-72	8-15	7-16	-	-	8-12	-			20,0	7,3	3,2	-	-
1	64	5/5	10	6	7	3	5	2-4 мм	0,1	20,0	7,9	3,4	7,4	8,1
2	69	7/3	10	7	6	-	5			20,3	7,6	3,3	7,8	8,8
3	69	6/4	8	1	5	-	6			20,6	7,8	3,4	8,4	8,3
4	62	5/5	10	7	6	-	5			20,0	7,4	3,2	7,9	8,2
5	67	3/7	10	7	6	4	6			21,8	8,5	3,7	7,8	8,1
6	62	5/5	10	5	5	3	8			21,5	7,3	3,6	6	8,2
7	66	5/5	10	6	6	3	7			21,5	7,8	3,2	7,1	8,1
8	61	5/5	10	7	7	4	6			21,0	8,1	3,3	7,4	8,4
9	67	6/4	8	6	8	3	7			20,7	7,1	3,5	6,8	8,3
10	66	5/5	10	6	6	4	8			21,8	8,3	3,7	6,7	8,1
11	67	5/5	10	6	6	4	7			21,5	7,8	3,5	6,7	8,2
12	66	6/4	8	6	6	2	7			21,4	7,4	3,6	6	8,3
13	68	5/5	8	6	6	2	8			21,6	8,1	3,7	6,7	8,2
14	71	6/4	12	5	5	2	8			21,7	8,2	3,7	6,9	8,4
15	68	6/4	10	6	5	-	7			20,6	7,3	3,3	6,8	8,3
16	63	6/4	10	6	5	3	10			21,6	7,6	3,7	6,8	8,1
17	62	6/4	10	4	6	3	10			21,5	7,5	3,6	7,1	8,2
18	67	5/5	10	5	6	3	7			20,7	7,8	3,9	7,1	8,2

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения комплексного органоминерального удобрения - тукосмеси, содержащей фосфатное сырье, отходы угледобычи и обогащения, вермикулит, отличающийся тем, что смешивают 3 вес.ч. фосфатного сырья, представляющего собой отсеvy природных фосфоритов класса 0-10 мм, с 1 вес.ч. бурых углей класса 0-3 мм, подвергают термической обработке, измельчают в центробежно-эллиптической мельнице типа АС до класса менее 0,1 мм, затем смешивают полученную смесь с вермикулитом и мелкозернистым бурым углем, прошедшими термическую обработку во вращающейся барабанной печи и охлажденными, добавляют глауконит и смешивают ингредиенты.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что дополнительно добавляют 40% водную суспензию, получаемую смешиванием мелкозернистого бурого угля и внутренних вскрышных пород угледобычи в соотношении 1:1, добавлением калийсодержащего материала, представляющего собой карналлит, или сильвинит, или бикарбонат калия, в соотношении смесь:материал, равном 1:1, измельчением до класса менее 0,1 мм и разубоживанием при температуре 40-60°C.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что 3 вес.ч. природных фосфоритов класса 0-10 мм, образу-

щихся в процессе их добычи и подготовки к технологическому переделу, смешивают с 1 вес.ч. бурых углей класса 0-3 мм и подвергают термической обработке при 250-900°C в течение 20-25 мин, охлаждают и измельчают в центробежно-эллиптической мельнице до класса менее 0,1 мм.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что 3 вес.ч. вермикулита класса 0-3 мм смешивают с 1 вес.ч. мелкозернистого бурого угля класса 0-3 мм, подвергают термической обработке при 250-900°C в течение 20-25 мин и охлаждают.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что температура термической обработки фосфатного сырья и вермикулита с бурым углем должна быть не более 900°C.

6. Способ по п.2, отличающийся тем, что дополнительно используют 20% водный раствор патоки, азотсодержащее удобрение и подвергают смешиванию в смесителе охлажденные ингредиенты при следующем соотношении: фосфат:вермикулит:40% водная суспензия:20% водный раствор патоки:глауконит:азотсодержащее удобрение, равном (0,65-0,7):(0,08-0,12):(0,05-0,07):(0,05-0,07):(0,07-0,1):(0,02-0,04).

