(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103261121 B
(45)授权公告日 2016.05.04

(21)申请号 201180059305.4
(22)申请日 2011.11.04
(30)优先权数据
2010905406 2010.12.08 AU
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.06.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/AU2011/001416 2011.11.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/075521 EN 2012.06.14
(73)专利权人 美萨矿物有限公司
地址 澳大利亚西澳大利亚州
(72)发明人 C·B·沃德
(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
代理人 程伟 周玉梅
(51)Int.Cl.
C05D 9/00(2006.01)
C05F 11/00(2006.01)
C22B 3/04(2006.01)
C22B 47/00(2006.01)
(56)对比文件
CN 101815691 A,2010.08.25, 说明书第11-41段.
CN 1194963 A,1998.10.07, 权利要求1.
WO 2004035507 A1,2004.04.29, 摘要,说明书第2页第4-12行,第3页第9-14行,第8页第9-13行,第8页第22行-第9页第3行,所有权利要求.
EP 1655275 A2,2006.05.10, 说明书第63,77-79,116段.
CN 1385404 A,2002.12.18,
US 4464193 A,1984.08.07,
US 3892553 A,1975.07.01,
WO 2005012582 A1,2005.02.10,
CN 1884220 A,2006.12.27,
US 4525197 A,1985.06.25,
审查员 郭丽娜

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

改进的微量营养素肥料及其生产方法

(57)摘要

一种改进的微量营养素肥料及这种改进的微量营养素肥料的生产方法,所述改进的微量营养素肥料包括来自用于回收锰或硫酸锰产品的二氧化硫浸出工序的浸出尾矿,所述改进的微量营养素肥料的生产方法包括将浸出尾矿与含有适当水平的硫离子的矿石或废物共混的步骤,所述硫离子将给予特定土壤类型所需比率的锰浸出。

CN 103261121 B

1.一种改进的微量营养素肥料，其包括来自用于回收锰或硫酸锰产品的二氧化硫浸出工序的浸出尾矿以及硫化物硫源，其中硫化物硫用于还原至少部分以+4价态存在的任何锰。

2.根据权利要求1所述的改进的微量营养素肥料，其中所述硫化物硫源是黄铁矿矿石或来自硫化物矿石浮选循环的废物流中的一者或两者。

3.根据权利要求1或2所述的改进的微量营养素肥料，其中硫化物硫的存在量取决于已经存在的硫离子的水平以及用于特定肥料应用的所需锰浸出的比率而变化。

4.根据权利要求1或2所述的改进的微量营养素肥料，其中所述改进的微量营养素肥料进一步包括分散剂以维持不溶解的微量营养素呈细碎固体的形式。

5.根据权利要求1或2所述的改进的微量营养素肥料，其中所述改进的微量营养素肥料还进一步包括杀生物剂。

6.根据权利要求1或2所述的改进的微量营养素肥料，其中存在于所述浸出尾矿中的所述微量营养素包含锰、铁、钙、钾和硫中的任一种或多种。

7.根据权利要求1或2所述的改进的微量营养素肥料，其中所述浸出尾矿的初始微量营养素含量包含≤10重量%的锰、≤20重量%的铁、≤10重量%的钙和至多1重量%的钾。

8.根据权利要求1或2所述的改进的微量营养素肥料，其中所述肥料的所述微量营养素含量为5-15重量%的锰、10-15重量%的铁、8-12重量%的硫和1重量%的钾。

9.根据权利要求1或2所述的改进的微量营养素肥料，其中将浸出尾矿脱水以减少其含水量。

10.根据权利要求9所述的改进的微量营养素肥料，其中经脱水的浸出尾矿具有小于10重量%的含水量。

11.根据权利要求1或2所述的改进的微量营养素肥料，其中所述改进的微量营养素肥料以水悬浮体的形式提供。

12.根据权利要求1或2所述的改进的微量营养素肥料，其中所述改进的微量营养素肥料以颗粒化的形式提供。

13.一种改进的微量营养素肥料的生产方法，所述方法包括用来自旨在回收锰或硫酸锰产品的浸出工序的浸出尾矿以及硫化物硫源使水相饱和的步骤，其中所述硫化物硫用于还原至少部分以+4价态存在的任何锰。

14.根据权利要求13所述的方法，其中将分散剂添加至水相以维持不溶解的改进的微量营养素肥料呈细碎固体的形式。

15.根据权利要求13或14所述的方法，其中将杀生物剂添加至所述肥料。

16.根据权利要求13或14所述的方法，其中所述肥料以颗粒化的形式制备。

17.根据权利要求16所述的方法，其中所述颗粒化步骤包括：初步干燥浸出尾矿和硫化物硫源，将浸出尾矿和硫化物硫源与木素硫酸钠和表面活性剂混合，挤出并随后干燥所得颗粒。

18.根据权利要求13或14所述的方法，其中存在于浸出尾矿中的所述微量营养素包含锰、钙、钾、铁和硫中的任一种或多种。

19.根据权利要求13或14所述的方法，其中浸出尾矿的初始微量营养素含量包含≤10重量%的锰、≤20重量%的铁、≤10重量%的钙和至多1重量%的钾。

20.根据权利要求13或14所述的方法，其中所述肥料的所述微量营养素含量为5-15重量%的锰、10-15重量%的铁、8-12重量%的硫和1重量%的钾。

21.根据权利要求13或14所述的方法，其中首先将浸出尾矿和硫化物硫源的共混物脱水以减少其含水量。

22.根据权利要求21所述的方法，其中经脱水的浸出尾矿具有小于10重量%的含水量。

23.一种以颗粒形式的改进的微量营养素肥料的制备方法，所述方法包括：

a)搅拌经喷雾干燥的具有平均粒子尺寸小于75微米的浸出尾矿和硫化物硫源的共混物；

b)将经搅拌的原料粒子与水成粒剂接触以附聚浸出尾矿粒子；以及

c)回收具有平均粒子尺寸至少为250微米的颗粒浸出尾矿组合物。

24.根据权利要求23所述的方法，其中所述改进的微量营养素肥料以浓缩悬浮体的形式制备。

25.根据权利要求24所述的方法，其中悬浮的肥料的生产方法以间歇工序进行。

26.根据权利要求25所述的方法，其中以间歇工序进行悬浮的肥料的生产方法，所述方法包括如下步骤：

a)将浸出尾矿和硫化物硫源的共混物脱水以减少其含水量；

b)将浸出尾矿和硫化物硫源的经脱水的共混物装载至研磨机；

c)研磨经脱水的浸出尾矿共混物；

d)利用搅拌使经研磨的浸出尾矿共混物水合；

e)将分散剂添加至经水合的浸出尾矿共混物；以及

f)使得经水合的浸出尾矿共混物沉降。

改进的微量营养素肥料及其生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种改进的微量营养素肥料及其生产方法。更具体地，微量营养素至少部分包括得自二氧化硫浸出工序的锰浸出尾矿(leach tailing)和硫化物硫源，且至少部分由得自二氧化硫浸出工序的锰浸出尾矿和硫化物硫源制得。

背景技术

[0002] 在多数选矿过程中，由于从进料流去除或回收一种或多种目标金属，结果产生废物流。通常，废物流循环回进料流，或者在将其堆放或处置前加以处理以回收可能具有商业价值的额外元素。废物例如尾矿的堆放或处置，能使选矿操作产生极高的税费。这样，对这种尾矿所设的任何有用的目的有可能使任何这种操作产生显著的利润。

[0003] 上述的一个实施例是如国际专利申请PCT/AU03/01295(WO04/033738)中所述的申请人的用于氧化锰的二氧化硫浸出的工序。在二氧化硫中浸出低级至中级的二氧化锰矿石、接着用硫酸锰提取锰作为至电解沉积厂的进料以电解沉积电解二氧化锰或电解锰金属的若干提纯步骤的工序产生尾矿。此浸出尾矿包含大量微量营养素，包括以不溶于水形式的锰、铁、钙、硫和钾。同许多这类浸出尾矿相似，此浸出尾矿目前没有被利用，并需要昂贵的堆存(impoundment)。

[0004] 此浸出尾矿的特定组合物取决于经受二氧化硫浸出的锰矿石的类型和成分。通常，如国际专利申请PCT/AU03/01295(WO04/033738)所述，从氧化锰矿石(得自Western Australia的Ant Hill)的二氧化硫浸出而获得的浸出尾矿由约5-10重量%的锰、约15-20重量%的铁、约5-10重量%的钙、约5-10重量%的硫和约1重量%的钾构成。

[0005] 在国际专利申请PCT/AU03/01295(WO04/033738)中所述的工序使用与可得的铁成平衡比的剩余的锰矿石以使通过该工序浸出的所有铁保持在三价铁态。没有通过二氧化硫浸出的剩余的氧化锰在过量的强还原剂(二氧化硫和硫酸)的存在下还原至另外较低的价态。因此，当特定添加剂与固体废物材料接触时，锰以可浸出的形式可得。另外，浸出尾矿还包括其他化合物，例如得自富浸液(包含硫酸锰)的提纯中的黄钾铁矾(jarositing)和针铁矿(goethiting)步骤的铁、钙、钾等的氧化物和/或氢氧化物或硫酸盐。

[0006] 现在，提供目前使用于农业的锰、铁、钙、硫等化合物作为水溶性盐。这样，这些化合物往往在施用后非常快速地通过土壤浸出，并随后快速地失效，这些化合物昂贵，需要定期重新施用。然而，得自浸出尾矿的微量营养素元素以缓慢流通的形式存在，并随后较长时间保留在土壤中。

[0007] 本发明的微量营养素肥料和方法的一个目的是实质上克服上述现有技术中的问题，或至少提供对这些问题有用的替代物。

[0008] 本申请人的在前国际专利申请PCT/AU2008/001362(WO2009/039560)记载了微量营养素肥料及其生产方法，所述微量营养素肥料包括从用于回收锰或硫酸锰产品的二氧化硫浸出工序得到的浸出尾矿。在国际专利申请PCT/AU2008/001362(WO2009/039560)公开的内容基础上并在此之外，申请人意外地发现可以获得的另外的优点。

[0009] 在先讨论的背景技术仅旨在促进理解本发明。应当理解，上述讨论不是承认或认可提及的任何材料为在本申请的优先权日时澳大利亚的公知常识的部分。

[0010] 除非上下文另外要求，否则在整个说明书中词语“包括”或例如“包含”的变体将被理解为暗示包括所述整体或整体的组，但不排除任何其他整体或整体的组。类似地，词语“优选地”或例如“优选的”的变体将被理解为暗示所述整体或整体的组是合意的，但不是本发明工作所必需的。

[0011] 除非另外说明，本文所述的所有百分比为全部组合物的重量百分比。

发明内容

[0012] 根据本发明，提供一种改进的微量营养素肥料，其包括来自用于回收锰或硫酸锰产品的二氧化硫浸出工序的浸出尾矿以及硫化物硫源，其中所述硫化物硫用于还原至少部分以+4价态存在的任何锰。

[0013] 所述硫化物硫源可以优选黄铁矿矿石或来自硫化矿浮选循环的废物流中的一者或两者。硫化物硫的存在量优选取决于已经存在的硫离子的水平以及用于特定肥料应用的所需锰浸出的比率而变化。

[0014] 优选地，所述微量营养素肥料进一步包括分散剂，以维持不溶解的微量营养素呈细碎固体的形式。

[0015] 还优选地，所述微量营养素肥料还进一步包括杀生物剂。

[0016] 另外优选地，存在于所述浸出尾矿中的微量营养素包含锰、铁、钙、钾和硫中的任一种或多种。

[0017] 优选地，所述浸出尾矿的初始微量营养素含量包含约≤10重量%的锰、≤20重量%的铁、≤10重量%的钙和至多约1重量%的钾。

[0018] 本发明的一种形式中，所述肥料的所述微量营养素含量为约5-15重量%的锰、10-15重量%的铁、8-12重量%的硫和1重量%的钾。

[0019] 优选地，所述锰浸出尾矿脱水以减少其含水量。

[0020] 还优选地，所述脱水的浸出尾矿具有小于约10重量%的含水量。

[0021] 本发明的一个形式中，所述微量营养素肥料以水悬浮体的形式提供。在本发明的另一个形式中，所述微量营养素肥料以颗粒化形式提供。

[0022] 在本发明的一个形式中，颗粒化步骤包括：初步干燥锰浸出尾矿，将其与木素硫酸钠和表面活性剂混合，挤出并随后干燥所得的颗粒。

[0023] 根据本发明，进一步提供用于生产改进的微量营养素肥料的方法，所述方法包括用尾矿以及硫化物硫源使水相饱和的步骤，所述尾矿来自旨在回收锰或硫酸锰产品的浸出工序，其中所述硫化物硫用于还原至少部分以+4价态存在的任何锰。

[0024] 优选地，将分散剂添加至水相以维持不溶解的微量营养素的细碎固体的形式。

[0025] 还优选地，杀生物剂可以添加至所述肥料。

[0026] 所述肥料可以以颗粒化的形式制备。此颗粒化步骤可以包括：初步干燥锰浸出尾矿和硫化物硫源，将其与木素硫酸钠和表面活性剂混合，挤出并随后干燥所得的颗粒

[0027] 还优选地，存在于所述浸出尾矿中的微量营养素包含锰、钙、钾、铁和硫中的任一种或多种。

[0028] 优选地，浸出尾矿的初始微量营养素含量包含约≤10重量%的锰、≤20重量%的铁、≤10重量%的钙和至多约1重量%的钾。

[0029] 本发明的一种形式中，所述肥料的所述微量营养素含量为约5-15重量%的锰、10-15重量%的铁、8-12重量%的硫和1重量%的钾。

[0030] 优选地，锰浸出尾矿和硫化物硫源的共混物首先脱水以减少其含水量。

[0031] 还优选地，所述脱水的浸出尾矿具有小于约10重量%的含水量。

[0032] 根据本发明，进一步提供颗粒形式的改进的微量营养素肥料的制备方法，所述方法包括：

[0033] a)搅拌经喷雾干燥的具有平均粒子尺寸小于75微米的浸出尾矿和硫化物硫源的共混物；

[0034] b)将经搅拌的原料粒子与水颗粒化剂接触以附聚浸出尾矿粒子；以及

[0035] c)回收具有平均粒子尺寸至少为250微米的颗粒浸出尾矿组合物。

[0036] 所述微量营养素肥料可以以浓缩悬浮体的形式制备。

[0037] 在本发明的一个形式中，以间歇工序进行生产悬浮的肥料的方法。

[0038] 在本发明的另一形式中，以间歇工序进行生产悬浮的肥料的方法包括如下步骤：

[0039] 将锰浸出尾矿和硫化物硫源的经水合的共混物装载至研磨机；

[0040] 研磨所述经脱水的浸出尾矿共混物；

[0041] 利用搅拌使所述经研磨的浸出尾矿共混物水合；

[0042] 将分散剂添加至所述经水合的浸出尾矿共混物；以及

[0043] 使得所述经水合的浸出尾矿共混物沉降。

具体实施方式

[0044] 描述一种改进的微量营养素肥料和该微量营养素肥料的生产方法，所述方法包括用尾矿使水相饱和的步骤，所述尾矿来自旨在回收锰或硫酸锰产品的浸出工序。这种浸出工序描述在申请人自己的国际专利申请PCT/AU03/01295(WO04/033738)中，其全部内容以引用的方式并入本文。

[0045] 存在于浸出尾矿中的微量营养素包含锰、钙、钾、铁和硫中的任一种或多种。例如，浸出尾矿的一种初始微量营养素含量包含约≤10重量%的锰、≤10重量%的铁、≤10重量%的钙和至多约1重量%的钾。

[0046] 所得的肥料的微量营养素含量以重量%计为5-15重量%的锰、10-15重量%的铁、8-12重量%的硫和约1重量%的钾。

[0047] 锰浸出尾矿首先与至多50重量%的硫化物硫源共混，例如黄铁矿矿石或包含硫化物的废物流(取决于存在的硫离子的水平)，随后脱水以减少其水含量至小于约10重量%的水平。

[0048] 硫化物硫源的具体量通过特定或选定的土壤类型的锰浸出的所需比率确定。硫化物硫源的水平相对于锰浸出尾矿的水平越高，所得微量营养素肥料预期浸出/生物可利用得越快。

[0049] 优选提供被研磨至尺寸小于106μm的黄铁矿矿石或硫化物废物流。

[0050] 根据本发明的一个方面，提供颗粒形式的改进的微量营养素肥料的制备方法，所

述方法包括：

[0051] a)搅拌经喷雾干燥的具有平均粒子尺寸小于75微米的浸出尾矿和硫化物硫源的共混物；

[0052] b)将经搅拌的原料粒子与水颗粒化剂接触以附聚浸出尾矿粒子；以及

[0053] c)回收具有平均粒子尺寸至少为250微米的颗粒浸出尾矿组合物。

[0054] 经喷雾干燥的粉末状的原料共混物材料应理解为具有平均粒子尺寸小于约75微米的那些，但可能有具有至多约250微米的粒子尺寸的部分粒子。生产的颗粒具有约2毫米±0.3毫米的平均粒子尺寸。优选的产品是这样的产品，其中尺寸过大的颗粒的比例(例如具有超过2毫米的粒子尺寸的颗粒)以及尺寸过小的颗粒和/或不变的原料粒子的比例减少。因此，在优选的实施方案中，筛分颗粒浸出尾矿组合物以去除尺寸过大的产品(具有超过2毫米粒子的粒子尺寸)和/或尺寸过小的产品(具有小于250微米的粒子尺寸)。优选地，将由此获得尺寸过大的产品粉碎并筛分，将具有所需粒子尺寸的粒子添加至产品，尺寸过小的粒子或作为原料被回收。

[0055] 本发明的方法可以在适用于混合干燥的微粒材料并已被调适成使得流体颗粒化剂可以被喷洒在搅拌的原料粒子上或添加至搅拌的原料粒子的任何混合装置中进行。可以使用常规颗粒化设备。混合装置可以选择为连续操作或间歇操作。

[0056] 本发明提供一种浸出尾矿组合物的颗粒化的方法并生产所需粒子尺寸范围内的颗粒，该颗粒在流动中显示出意料不到的改进，并且比初始的经喷雾干燥的浸出尾矿的灰尘更少。

[0057] 现在通过参考作为本发明方法的实施例的经脱水或经喷雾干燥的浸出尾矿共混物的颗粒化来更详细地描述本发明的方法。

[0058] 经喷雾干燥的浸出尾矿共混物原料在混合器中搅拌，并在环境温度下与占原料的至多约25重量%的量的液体颗粒化剂的喷雾(例如后文实施例2中所使用的)，优选液体水还有任选的蒸汽接触。

[0059] 当以间歇工序进行该方法时，继续搅拌直到颗粒化完成。随后将颗粒产品排放，并任选地筛分以去除如本文前述的尺寸过大/尺寸过小的粒子。

[0060] 当所述方法以连续工序进行时，在混合装置内的停留时间仅需要足以使得在原料粒子和水颗粒化剂之间带来所需程度的接触那么长，因此可以是非常短的，大约几秒钟的数量级。随后优选地将颗粒产品排放至干燥器，优选流化床干燥器，在其中排出水。当使用流化床干燥器时，适合的进气口温度为至少130°C，优选150°C，在干燥器中适合的停留时间为约10至30分钟。认为干燥器中较高的温度可以有助于最后颗粒浸出尾矿组合物的强度，即升高干燥器温度使颗粒硬化。

[0061] 通过对工序变量(例如添加的颗粒化剂的比率和量、混合器的旋转速度、产品在混合器内的停留时间和喷雾的布局使得颗粒化剂与待颗粒化的原料粒子实现最大接触)的适当调节，可以从混合器排放含有高比例的所需粒子尺寸的颗粒的颗粒产品。如果需要窄粒子尺寸分布用于经颗粒化的产品，例如通过筛分可以去除小尺寸和/或尺寸过大的粒子。

[0062] 当使浸出尾矿共混组合物颗粒化时，颗粒化步骤在环境温度下适当地进行。

[0063] 根据本发明的方法的经颗粒化的微量营养素肥料由自由流动的颗粒构成，其中至多约90重量%的所述自由流动的颗粒穿过2毫米筛，小于约0.5重量%的所述自由流动的颗粒

穿过0.1毫米筛。因此，本发明的特征是根据本发明的颗粒化工序(使用例如浸出尾矿原料)产生经颗粒化的微量营养素肥料，所述经颗粒化的微量营养素肥料比经喷雾干燥的浸出尾矿更易流动。

[0064] 可以将来自搅拌器的颗粒产品中任何尺寸过大的材料粉碎，并随后与添加至产品的合适尺寸的粒子和与新鲜原料循环至混合器的尺寸过小的粒子进行筛分。尺寸过小的材料可以直接与新鲜原料循环。

[0065] 颗粒化剂的适当添加量为浸出尾矿原料的至多约25重量%，优选使用量为原料的10至20重量%，更优选15至20重量%(参见下文实施例2)。更大的量可能造成过大的颗粒形成，并在颗粒化过程中在混合器壁上积累沉积物。

[0066] 本发明的改进的微量营养素肥料也可以以浓缩悬浮体的形式提供。为了制备这种浓缩悬浮体，通常将喷雾干燥浸出尾矿和硫化物硫源添加至含有分散剂的水中，优选地与表面活化润湿剂和常规非离子分散剂(参见后文实施例1)一起添加。使用高剪切混合形成分散体。分散体随后通过若干已知的湿磨方法中的任一种碾磨，使得分散的固体平均粒度低于10微米，更典型地在约3至10微米的范围内。所得产物称为碾磨基(millbase)，并可以用例如防冻剂、增稠剂、防沉剂和/或杀生物剂的添加剂改进。对于可接受的浓缩悬浮体，其不应随着时间显示出高增稠度、高沉降度或高聚集体生长。这些物理性能可以通过视觉观察评估。

[0067] 浓缩悬浮体优选具有良好的粘度和储藏稳定性。通常以顶部沉降或脱水收缩沉积或“粘化(claying)”(即在底部形成粘性层的趋势)和“渗出(bleeding)”(即分散体在没有必要显示均衡沉降的情况下分离的趋势)的等级评估储藏稳定性。浓缩悬浮体再分散(redisperse)的能力也是重要的。这些性能也可以通过视觉评估。

[0068] 如后文实施例1所描述的，仅某些分散剂适合用于本发明的方法中。当单独使用时，一些分散剂使浆料预混料的粘度不适合于碾磨，因此优选将分散剂与另一快速作用并公知的分散剂例如硅酸镁铝组合。

[0069] 用于颗粒化的现有技术工艺是已知的。用于颗粒化的工序的综述可以在Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology，第三版(21)第77-105页中找到。

[0070] 附聚工艺通常用于各种除草剂、杀真菌剂和肥料组合物的制备中，其中各个成分具有可变的粒子尺寸并在存储时易于快速沉降。通过添加作为附聚剂的水来完成附聚，但产品在其纸箱/容器中存储时具有结块(cake)的倾向，所以提出了使用例如阴离子表面活性剂和抗结块剂的添加剂。

[0071] 如国际专利申请PCT/AU03/01295(WO04/033738)中所描述的得自浸出工序的浸出尾矿经喷雾干燥。经喷雾干燥的浸出尾矿的显微镜检查显示，示出的粒子形状为破碎的微球体。该材料具有差的流动特征，当施用于土壤时，灰尘可能在清空大量材料时释放。

[0072] 本发明的方法根本上解决了经喷雾干燥的浸出尾矿的这种固有的缺点，并提供具有改进了流速并显著提高了体密度的颗粒产品，这都使得处理和存储更容易。另外，根据本发明的颗粒产品适用于与其他大量营养素肥料(例如磷酸氢一铵(MAP)和磷酸氢二铵(DAP))和其他组合物混合，例如在肥料共混物的制造中。

[0073] 本发明提供通过搅拌和添加颗粒化剂使经喷雾干燥的粉末状的浸出尾矿材料颗粒化的工序。本发明还提供高体密度无尘的颗粒浸出尾矿共混组合物，其与进料材料相比

具有改进的流动能力。

[0074] 在通过参考农药制剂描述了本发明的同时，显而易见的是在可分散性和可悬浮性上的改进将使本发明可用于其他应用中。现在将参考如下非限制性的实施例和附图进一步描述本发明。

[0075] 现在将参考如下两个非限制性的实施例描述本发明的方法和组合物：

[0076] 实施例1：

[0077] 将与适量黄铁矿矿石或硫化物浮选废物共混(可设想至多50%的共混，取决于硫离子的存在水平)的99kg浸出尾矿加料至球磨机中以减少粒子尺寸至P_{75}15μm，所述浸出尾矿通常包含20重量%的水。逐渐将10kg水添加至球磨机以保持浆料含水。随后将浆料转移至容器中，并彻底搅拌。将作为分散剂的1kg硅酸镁铝添加至浆料并彻底搅拌。随后添加110g获自BASF Myacide AS的杀生物剂，并不断搅拌。随后将浆料(浓缩悬浮体)用20kg x5HDPE容器包装。

[0078] 24小时后检查浓缩悬浮体的悬浮体中的分离百分比，以悬浮体的顶部清澈液体的体积%表示。随后将浓缩悬浮体在室温存储若干天，并再次评估。结果显示在如下表1中：

[0079] 表1

[0080]

时间	24小时	7天	14天	30天
顶部清澈液体(%)	0	3	5	7

[0081] 浓缩悬浮体在配制后也立即使用标准分析程序分析其微量营养素含量，包括Mn、Fe、Ca和S。发现其包含5.2%的Mn、10.1%的Fe、10.5%的Ca、5.5%的S和1%的K。

[0082] 实施例2：

[0083] 将通常含有20重量%水的100kg的浸出尾矿共混物干燥至适当的小于约10重量%界限的含水量用于挤出，并随后与10kg木素硫酸钠(助挤剂)和2.4kg Supragil MNS-425(表面活性剂)混合。随后，此混合物使用标准挤出机挤出。干燥挤出的颗粒使得最大含水量为2%。

[0084] 使用标准分析程序分析经颗粒化的微量营养素肥料的微量营养素含量，包括Mn、Fe、Ca和S。发现其含有8.0%的Mn、12.0%的Fe、15%的Ca、7.0%的S和1%的K。

[0085] 实施例3：

[0086] 将通常含有20重量%水的100kg浸出尾矿共混物干燥至适当的小于2%界限的含水量用于压制和颗粒化。所得的经颗粒化的材料筛分出颗粒的所需粒子尺寸，优选2±0.3毫米。随后将这些颗粒用每kg颗粒1g的Biofix220涂布。Biofix220作为抗结块剂。

[0087] 使用标准分析程序分析经颗粒化的微量营养素肥料的微量营养素含量，包括Mn、Fe、Ca和S。发现其含有9.5%的Mn、13%的Fe、16.5%的Ca、7.5%的S和1%的K。

[0088] 实施例4

[0089] 在室温下对具有初始组成为5%的Mn、10%的Fe、10%的S和5%的Ca和1%的K的锰浸出尾矿和黄铁矿矿石的共混物进行滚瓶测试(Bottle roll test)。将该材料研磨至<100微米，并与等质量的40g/L的H_2SO_4溶液和成浆料(slurried)达7天以快速模拟当材料添加至缺锰土壤时会发生的情况的浸出测试。

[0090] 这种快速模拟的土壤浸出测试显示，在2天后40%的Mn、5%的Fe和20%的S浸出，而7

天后该测试显示>70%的Mn、～25%的Fe和～50%的S浸出，由此该废物共混物将是非常容易接受的缓慢释放微量营养素肥料。

[0091] 可设想本发明的微量营养素肥料将具有作为沿沟(in-furrow)微量营养素肥料的特定应用。更特别地，与单独使用各个组分相比，本发明的微肥料(microfertiliser)预期增加植物生长，刺激植物中的生长、植物活力和/或影响作物产量。

[0092] 进一步设想本发明的微量营养素肥料也可以具有抗真菌效果。此效果可以是杀真菌效果或抑制真菌效果。应理解发明的微量营养素肥料组合物因硫的存在可以具有抗寄生真菌的活性。

[0093] 为了将此组合物施用至植物或植物的环境，此组合物可以用作浓缩物，或可以配制成组合物，所述组合物包括有效量的本发明的组合物与合适的惰性稀释剂、载体材料和/或表面活性剂。优选地，可以从上文所述的浓缩悬浮体制备的组合物为水溶液形式。术语“有效量”理解为提供施肥效果和/或抗真菌效果的组合物(和/或其各个组分)的量。

[0094] 施用的比率和时机将取决于本领域技术人员已知的若干因素，例如物种类型、主要土壤和气候条件。

[0095] 还可以设想在浸出尾矿的最终组合物中与其他微量营养素元素组合，例如但不限于，铜、硼和钼。这些微量营养素元素可以作为具有生物可浸出性能的可溶性无机化合物(例如硫酸铜、硫酸锌和四硼酸钠或钼酸钠)或螯合物(例如EDTA铜)或其他金属配合物或不溶性化合物(例如氧化铜和氧化锌)添加。具体位置的特定要求将决定是否需要这些添加，是否添加的硫化矿或废物源来自硫化铜沉积、硫化锌沉积、硫化铁沉积或硫化镍沉积。

[0096] 本发明的组合物可以施用于土壤、植物、种子或其他待保护的区域。优选地，本发明以沿沟形式(as in-furrow)施用至土壤。组合物可以以任何形式施用，例如扑粉(dusting powder)、可湿性粉末、颗粒或浓缩悬浮体，优选颗粒或浓缩悬浮体。

[0097] 扑粉可以通过将浸出尾矿与一个或多个细碎的固体载体和/或稀释剂混合来配制，例如天然粘土、高岭土，叶蜡石、膨润土、氧化铝、蒙脱石、硅藻土、白垩、硅藻土(daiatomaceous earth)、磷酸钙、碳酸钙和碳酸镁、硫、石灰、面粉、滑石和其他有机和无机固体载体。

[0098] 通过挤出、压制/颗粒化工序或者盘型再生法(pan process)形成颗粒。也可以包括其他添加剂，例如乳化剂、润湿剂或分散剂。

[0099] 这些不论颗粒形式或浓缩悬浮体的制剂通常要求经受长期存储，在这种存储后，如果需要，能够用水稀释以形成含水制剂，其保持均匀达充足时间以使其能被常规喷雾设备施用。浓缩物可以含有1-75重量%的活性成分。当稀释至形成含水制剂时，这种制剂可以含有变化量的活性成分，这取决于其使用的目的。

[0100] 在叶敷的情况下，由于它们多毛或蜡状的表面，当最终组合物被施用至植物时可能难以润湿，最终组合物也可以有利地包括其他农用化学品工业公知的添加剂，例如表面活性剂、润湿剂、散布剂(spreader)和粘着剂。合适润湿剂的实例包括：硅酮表面活性剂；非离子表面活性剂，例如烷基乙氧基化物；阴离子表面活性剂，例如磷酸酯盐；和两性或阳离子表面活性剂，例如脂肪酸酰胺基烷基内铵盐。

[0101] 如上所述，提出将本发明的微量营养素肥料以沿沟应用的方式施用，但也可以施用至植物的叶子。微量营养素肥料可以有利地施用在许多类型的农作物和园艺作物上，包

括但不限于，谷类、豆类、芸苔，葫芦，根菜，糖用甜菜，葡萄，柑橘和其他水果树和无核水果。更特别地，将从该肥料受益的作物包括但不限于，豌豆、油菜、胡萝卜、春大麦、鳄梨、柑橘、芒果、咖啡、落叶乔木作物、葡萄、草莓和其他浆果作物、大豆、蚕豆和其他销售豆类，玉米、番茄、黄瓜(cucurbitis)和其他黄瓜属物种，莴苣、马铃薯、糖用甜菜、胡椒、甘蔗、蛇麻草、烟草、菠萝、椰子树和其他商用和观赏性棕榈树，橡胶和其他观赏植物。

[0102] 本发明包括使用来自二氧化硫浸出工序的浸出尾矿，其包含微量营养素元素例如缓慢释放但可浸出形式的锰、铁、钙、硫和钾。这种组合的使用将在缺乏上述微量营养素的土壤中显示出协同效应。硫物种(硫酸盐和硫化物)的存在也可以显示出杀真菌效果。

[0103] 基于本发明的得自浸出尾矿的微量营养素肥料和硫化物硫源将提供比单独的可溶性锰、铁或钙的化合物长期更大的生长有效响应。

[0104] 得自与包含黄铁矿的废物共混的浸出尾矿的微量营养素的浓缩悬浮体和颗粒包含微量营养素元素，例如非常缓慢可浸出形式的锰、铁、钙、硫和钾。这些微量营养素元素通过化学和潜在的细菌作用将缓慢释放至土壤，并由此相比于施用可溶性形式的这些微量营养素将在土壤中保留更长时间。

[0105] 硫的存在也将使植物不易出现真菌，例如白粉菌。由此，本发明提供用于将单个产品施用至植物的方法，所述单个产品是有效的杀真菌剂，也是长期效果有效的微量营养素肥料。

[0106] 如以上描述可以看出，本发明提供得自锰浸出尾矿的新的水悬浮体或颗粒微量营养素肥料的制备方法，所述尾矿得自旨在回收锰或硫酸锰产品的二氧化硫浸出工序和硫化物硫源。另外，该方法旨在从锰浸出尾矿回收目前利用不足的有商业价值的微粒化金属元素以生产适用于农业应用的悬浮体或颗粒类型的肥料。

[0107] 对本领域技术人员来说显而易见的修改和改变被认为落入本发明的范围内。