

脲甲醛-石膏-膨润土基大豆缓释肥的研制及其养分释放性能评价

马春雪¹, 邓跃全¹, 董发勤², 李娜¹, 李丽君¹

(1. 西南科技大学 材料学院, 四川 绵阳 621010; 2. 固体废物处理与资源化省部共建教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要:以脲醛-半水石膏-膨润土新型的有机-无机复合缓释材料作为粘结剂, 依据大豆的生长需求, 采用挤压混合反应-振动筛分-圆盘造粒一体化制备技术, 制备出4种低甲醛脲醛-石膏-膨润土基大豆专用的缓释肥料, 即缓释氮肥、包膜缓释氮肥、缓释复合肥和包膜缓释肥; 采用石英砂连续淋溶法测定缓释肥的养分释放速率, 并与常规肥料进行对比, 评价大豆缓释肥料N、P、K、S元素的养分释放特性。结果表明: 相比常规肥料, 大豆缓释肥的养分释放速率缓慢、周期长、缓释性能好, 其中包膜缓释肥的缓释性能最好。

关键词:脲醛; 石膏; 膨润土; 大豆缓释肥; 释放性能

中图分类号: S14-33 文献标识码: A 文章编号: 1000-9841(2013)02-0220-04

Preparation of Urea-formaldehyde-gypsum-bentonite Based Specialty Slow-release Fertilizers for Soybean and Evaluation of Nutrient Release Characteristics

MA Chun-xue¹, DENG Yue-quan¹, DONG Fa-qin², LI Na¹, LI Li-jun¹

(1. School of Materials, Southwest University of Science Technology, Mianyang 621010, China; 2. The Ministry of Education Key Laboratory of Solid Waste Disposal and Resource Built by Province and the Ministry of Education, Mianyang 621010, China)

Abstract: The aim of the study was to prepare soybean specific slow-release fertilizers for soybean with the low formaldehyde urea-formaldehyde-gypsum-bentonite as the organic-inorganic binder by an integral preparation technology of extrusion mixing reaction, vibration screener and disc granulation, and nutrients release characteristics were determined by the method of continuous leaching in quartz sand and compared with an conventional fertilizer to evaluate the release characteristics of N, P, K and S in soybeans slow release fertilizers. The results showed that nutrients release of slow-release fertilizers prepared were slower and longer and release characteristics of the coated slow release fertilizers was the best.

Key words: Urea-formaldehyde; Gypsum; Bentonite; Specialty slow-release fertilizers for soybean; Release characteristics

大豆是我国主要的油料作物, 且富含蛋白质, 具有根瘤固氮功能, 如果基肥施氮量不适, 不仅会抑制根瘤固氮, 还会造成大豆前期生长过旺, 生育后期氮营养不足, 致使产量和品质降低^[1-4]。磷肥能增加大豆中干物质的积累量, 但磷肥量过高干物质积累量反而降低, 另外, 适当的钾肥用量也能促进大豆对氮肥和磷肥的吸收^[5-10]。现依据大豆的需肥特征, 合理配比速效氮肥硫酸铵和缓释氮肥尿素石膏, 同时可适量配比添加磷、钾肥, 以低甲醛脲醛-石膏复合材料为粘结剂, 再与膨润土复配形成的缓释体系为基础, 通过挤压混合反应, 振动筛分, 圆盘造粒一体化制备技术获得低甲醛脲醛-石膏-膨润土基大豆缓释肥料, 再用聚乙烯醇缩甲醛包膜, 制备出包膜缓释肥料; 采用石英砂连续淋溶法测定其养分释放速率, 绘制养分释放规律的淋溶曲线, 并与常规复合肥进行对比, 评价缓释肥料的养分释放特性。

1 材料与方法

1.1 材料

试验仪器主要有: DHG-9070A 电热恒温鼓风干燥箱, 上海齐欣科学仪器有限公司; HX-300 精装挤压机, 上海新麦机械设备制造有限公司; AL104 电子分析天平, 梅特勒-托利多仪器上海有限公司; UV-9000 型双光束紫外可见分光光度计, 上海元析仪器有限公司; DL-1 电子万用炉, 中兴伟业仪器有限公司; 蒸馏装置一套; 玻璃坩埚式滤器; 真空抽滤装置; 瓷坩埚; 其它常用分析仪器。

供试试剂主要有: 硝酸、高氯酸、浓硫酸、HCl 溶液 0.093 47 mol·L⁻¹、甲基红—溴甲酚氯指示液、硼酸、NaOH 400 g·L⁻¹、EDTA 40 g·L⁻¹、钒钼酸铵试剂(用偏钒酸铵 1.12 g 和钼酸铵 27 g 配置成 1 L 溶液)、五氧化二磷标准溶液 1 mg·mL⁻¹、四苯硼酸沉淀剂 15 g·L⁻¹、四苯硼酸钠洗涤液 1.5 g·L⁻¹ 和 BaCl₂ 0.5 mol·L⁻¹。

收稿日期: 2012-12-10

基金项目: 教育部固体废物处理与资源化重点实验室开发基金(10zxgk05)。

第一作者简介: 马春雪(1992-), 女, 学士, 主要从事工业分析的研究。E-mail: machunxue0201@163.com。

通讯作者: 邓跃全(1965-), 男, 教授, 主要从事新型缓释肥料及生态涂料研究。E-mail: dengyuequan@126.com。

1.2 方法

1.2.1 低甲醛高缓释氮脲醛的制备 将物质的量比为 1: (0.6 ~ 0.8) 称量的尿素和甲醛一次性混合加入三口烧瓶, 开始加热并搅拌, 当温度升至 25℃ 时停止加热, 待尿素完全溶解后, 用甲酸调 pH 至 4.0 ~ 5.0, 达到浑浊点后, 用氢氧化钠溶液调其 pH 至 5.0 ~ 6.0, 反应一段时间后, 温度缓慢降至 40℃, 用氢氧化钠溶液调其 pH 至 7.0 ~ 8.0, 降温出料, 即制备得到低甲醛高氮脲醛。

1.2.2 脲醛-石膏-膨润土缓释材料的制备 称取质量比 1: (0.3 ~ 1.5) 的脲醛树脂和半水石膏进行混合, 分别将不同质量比的脲醛和半水石膏混合、造粒, 并水浸 48 h, 依据水浸后颗粒的脱层或裂痕程度, 确定脲醛和半水石膏的最佳混合配比; 再将最佳配比混合制备的脲醛-半水石膏粘结剂与膨润土以 3:1 的质量比混合制备出脲醛树脂-石膏-膨润土缓释材料。

1.2.3 低甲醛脲醛-石膏-膨润土基大豆缓释肥料的制备 (1) 缓释氮肥和包膜缓释氮肥的制备: 分别称取 30.8 重量份的硫酸铵, 69.2 重量份的尿素石膏, 混合均匀, 向此混合物料加入其重量 15% 脲醛树脂-石膏-膨润土复/混缓释材料, 通过反复挤压 5 ~ 10 次, 使其充分混合反应, 再经振动破碎、筛分, 圆盘造粒制得表面光洁, 致密度高, 粒径为 3 ~ 6 mm 的低甲醛脲醛-石膏-膨润土基大豆缓释氮肥, 再用聚乙烯醇缩甲醛包膜, 即可制得包膜缓释氮肥。

(2) 缓释复合肥和包膜缓释复合肥的制备: 分别称取 8.2 重量份的硫酸铵, 20.4 重量份的尿素石膏, 59.1 重量份的过磷酸钙(磷含量 11.3%), 12.3 重量份的氯化钾(钾含量 46.5%), 混合均匀, 向此混合物料加入其重量 15% 脲醛树脂-石膏-膨润土复/混缓释材料, 通过反复挤压 5 ~ 10 次, 使其充分混合反应, 再经振动破碎、筛分, 圆盘造粒制得表面光洁, 致密度高, 粒径为 3 ~ 6 mm 的低甲醛脲醛-石膏-膨润土基大豆缓释复合肥, 再用聚乙烯醇缩甲醛包膜, 即可制得包膜缓释复合肥。

1.2.4 养分含量的测定方法 氮含量的测定采用蒸馏后滴定法^[11]; 磷含量的测定采用分光光度法^[12], 依据标准绘制 P_2O_5 的标准曲线为 $y = 2.0139x - 0.0037$, $R = 0.99946$; 钾含量的测定采用重量法^[13]; 硫含量的测定采用硫酸钡重量法^[14]。

1.2.5 养分释放性能的测定方法 采用石英砂连续淋溶法进行测定, 取直径 3 cm、高 20 cm 的玻璃淋洗管, 用 200 目的尼龙滤布封底, 淋洗管内分为 3 层, 上下两层各为 50 g 细砂(过 0.25 ~ 1.00 mm 筛, 180℃ 烘干), 中间一层为基质肥料, 上面覆盖两层

滤纸以防加水时扰乱砂层。第一次先加 20 mL 蒸馏水使砂柱接近饱和, 再用蒸馏水连续淋溶, 调节流量为 $10\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, 收集淋洗液, 每 10 mL 更换一次收集瓶, 将淋溶液定容至 50 mL, 依次准确吸取 10, 3, 20, 20 mL 定容后的淋溶液, 分别用以测定淋溶液中氮、磷、钾及硫的含量, 同时以常规复合肥的石英砂连续淋溶试验作对照, 每个试样重复 3 次。

2 结果与讨论

2.1 低甲醛脲醛的制备

在温度为 25℃, pH 为 5.0 左右, 物质的量比为 1: (0.6 ~ 0.8) 的条件下合成的低甲醛脲醛具有缓释氮含量高、粘结强度符合肥料要求的特点, 制备工艺在常温下、40 ~ 50 min 内即可完成, 不需加热, 具有良好的节能效果。

2.2 脲醛树脂-石膏-膨润土缓释材料的制备

脲醛树脂和半水石膏混合造粒后水浸 48 h, 水浸结果显示 1:0.3 配比的严重脱层, 1: (0.5 ~ 0.9) 配比的也出现不同程度的裂痕和脱层, 为保证材料的抗水和保肥功能, 选定 1:1.2 的材料配比, 再与膨润土以 3:1 的质量比混合制备脲醛-石膏-膨润土缓释材料, 造粒后采用 SEM 图观察脲醛-石膏粘结剂和脲醛-石膏-膨润土缓释材料的表层致密度(图 1, 图 2), 可见其表层致密且无孔洞, 证明其具有良好的抗水性能。

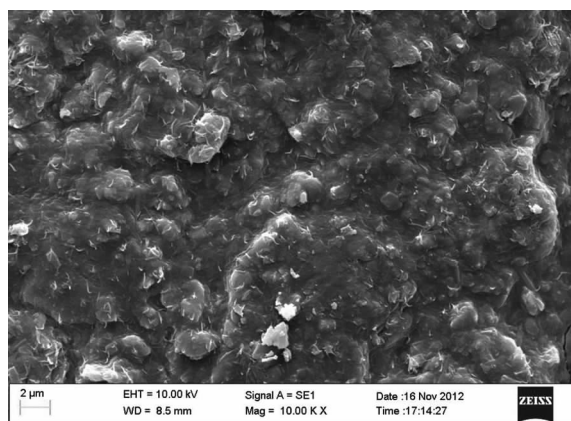


图 1 脲醛-石膏粘结剂的 SEM 图

Fig.1 SEM of the urea formaldehyde-gypsum binder

脲醛树脂-石膏-膨润土复/混缓释材料是有机-无机粘结剂的结合体, 能有效控制复合肥的养分释放; 制备粘结剂的石膏为半水石膏, 具有吸水性, 膨润土也有优良的吸水性, 将二者的吸水量与硫酸铵和尿素石膏物料的含水量匹配, 可使整个制备工艺中不再加入水, 也不需要专门对硫酸铵、尿素石膏物料进行烘干, 从而省去干燥物料而带来的设备投入和能量消耗, 也具有良好的节能效果。

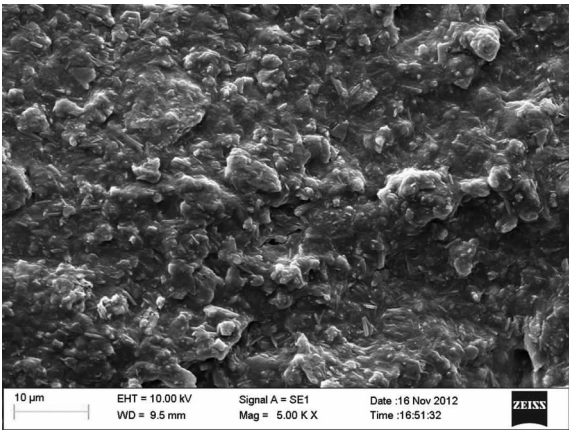


图2 脲醛-石膏-膨润土缓释材料的SEM图

Fig. 2 SEM of the urea formaldehyde-gypsum-bentonite slow-release material

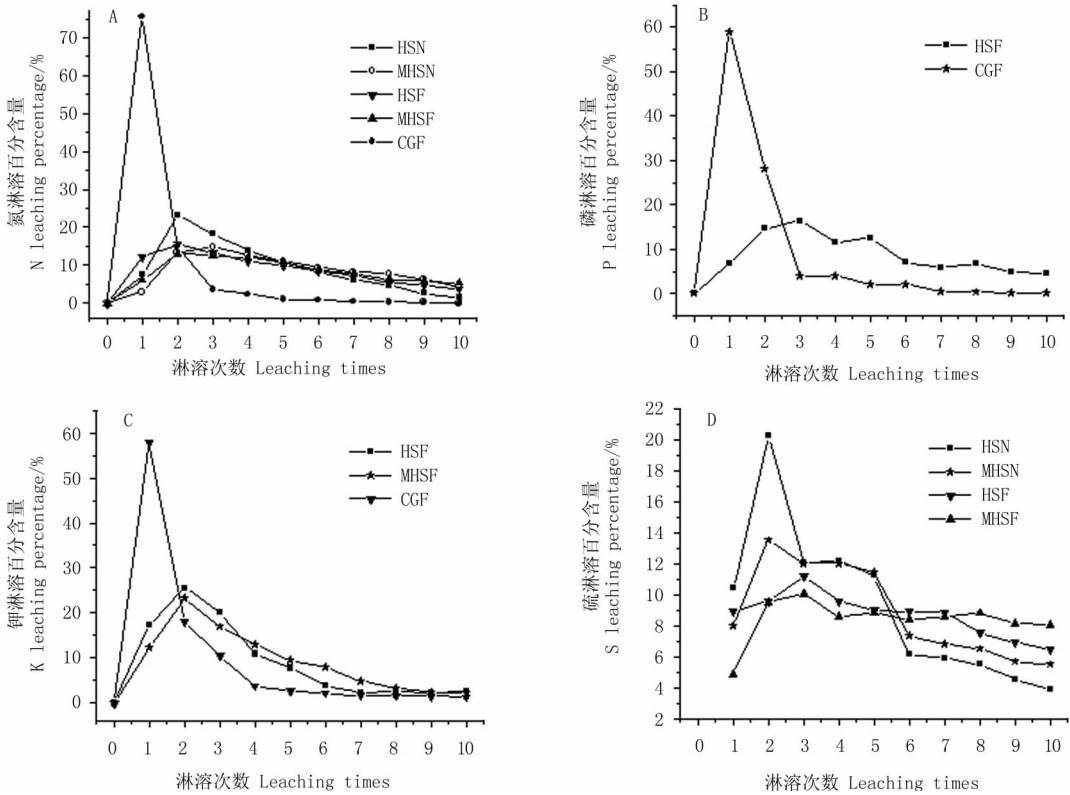
2.3 低甲醛-石膏-膨润土基大豆缓释肥料的制备

由于该缓释体系极易形成粘团,不能通过一次

挤压或一次圆盘而完成造粒,脲醛树脂和石膏一经混合,必须在2 h内使用,因此,采用先通过挤压混合反应使物料混合均匀、反应完全,再经振动筛分,最后圆盘造粒这种一体化制备技术制备低甲醛脲醛-石膏-膨润土基缓释肥料,再用聚乙烯醇缩甲醛(PVF)制得包膜缓释肥料。分别获得了低甲醛脲醛树脂-石膏-膨润土基大豆缓释氮肥(含氮16.21%,含硫1.54%)、包膜缓释氮肥(含氮13.23%,含硫1.07%)、缓释复合肥(含氮3.26%,含磷4.64%,含钾5.37%,含硫0.43%)、包膜缓释复合肥(含氮3.64%,含磷4.54%,含钾5.25%,含硫0.45%)。

2.4 养分释放速率的评价

从氮、磷、钾和硫4种营养元素的淋溶曲线(图3)可以更加直观地看出各种肥料的养分释放特征。



HSN-缓释氮肥;MHSN-包膜缓释氮肥;HSF-缓释复合肥;MHSF-包膜缓释复合肥;CGF-常规复合肥

HSN-Slow-release nitrogen fertilizer; MHSN-Coated slow-release nitrogen fertilizer; HSF-Slow-release compound fertilizer; MHSF-Coated slow-release compound fertilizer; CGF-Conventional compound fertilizer

图3 氮、磷、钾和硫4种营养元素的淋溶曲线

Fig. 3 Leaching curves of the four nutrients of nitrogen,phosphorus,potassium and sulfur

从图3中可以看出,常规肥的养分释放速率曲线前端高、后端低、变化快、坡度大,第1次淋溶养分释放率均较高,说明养分很快被水溶出,且随后的几次浸泡中养分释放率大幅下降,3次淋溶后几乎趋近于零,说明常规复合肥释放周期短,缓释效果

差,很有可能造成大豆前期烧苗,后期营养缺乏的现象;相比常规肥,缓释肥的养分释放速率曲线变化缓慢,坡度小,释放含量虽有所下降,但释放周期较长,能持久供给作物养分。另外,相比没有包膜的缓释肥,包膜缓释肥养分释放曲线的峰高较低,

而且高峰位置后移,后期释放率曲线较高,而且比较平稳,说明包膜可以更好地缓释肥料养分。图 3B 中没有包膜缓释复合肥的磷素淋溶曲线,是因为包膜复合肥的磷素并没有被淋出,图 3D 中没有常规肥的硫素淋溶曲线,因为常规肥不含可溶性硫素。

3 结 论

该缓释肥料体系易形成粘团,不能通过一次挤压或一次圆盘而完成造粒,脲醛和石膏一经混合,必须在 2 h 内使用,因此采用挤压混合反应-振动筛分-圆盘造粒一体化制备工艺制备脲醛树脂-石膏-膨润土基大豆缓释肥料具有针对性;4 种缓释肥料以脲醛-石膏-膨润土缓释材料为有机-无机复合粘结剂,可使肥料颗粒的整体释放速度降低,而达到氮、磷、钾、硫养分元素的缓释效果,较之常规复合肥,缓释效果明显;依据大豆的需肥特征,合理配比缓释氮肥(尿素石膏)、速效氮肥(硫酸铵)、磷肥和钾肥的含量,使其与作物养分需求相匹配,可以有效提高肥料的利用率,减少肥料资源浪费;以石膏(天然石膏、工业石膏)和膨润土为主要原料,制得的缓释肥料富含可溶性的 SO_4^{2-} ,同时也为工业石膏和低品位矿藏的综合利用提供有效途径。

参考文献

[1] 孙超,王海艳,刘元英. 优化施肥对大豆群体质量的影响[J]. 东北农业大学学报,2012,43(8):110-113. (Sun C, Wang H Y, Liu Y Y. Effect of optimized fertilization on population quality of soybean[J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2012, 43(8):110-113.)

[2] 倪洪兴,王占禄,刘武兵. 开放条件下我国大豆产业发展[J]. 农业经济问题,2012(8):7-12. (Ni H X, Wang Z L, Liu W B. Development of soybean industry under the open condition in our country[J]. Agricultural Economic Problems, 2012, (8):7-12.)

[3] 朱宝国,张春峰,于忠和,等. 控释尿素与普通尿素混施对大豆农艺性状及产量和品质的影响[J]. 大豆科学,2012,31(2):281-283. (Zhu B G, Zhang C F, Yu Z H, et al. Effect of controlled release urea and common urea blending application on agronomic characters, yield and quality of soybean[J]. Soybean Science, 2012, 31(2):281-283.)

[4] 李小为. 大豆生长中土壤与肥料的功能和作用[J]. 大豆通报, 2004(4):20-21. (Li X W. Function and role of soil and fertilizer in soybean growth[J]. Soybean Bulletin, 2004(4):20-21.)

[5] 朱宝国,于忠和,贾会彬,等. 不同种类肥料对大豆生理特性和品质的影响[J]. 黑龙江农业科学,2011(10):36-37. (Zhu B

G, Yu Z H, Jia H B, et al. Effect of different kinds of fertilizer on soybean physiological characteristics and quality[J]. Heilongjiang Agricultural Sciences, 2011(10):36-37.)

[6] 王政,高瑞凤,李文香,等. 氮磷钾肥配施对大豆干物质积累及产量的影响[J]. 大豆科学,2008,27(4):288-292. (Wang Z, Gao R F, Li W X, et al. Effect of nitrogen, phosphorus and potassium fertilizer combined application on dry matter accumulation and yield of soybean[J]. Soybean Science, 2008, 27(4):288-292.)

[7] 王政,高瑞凤,姜涛,等. 氮磷钾肥配施对大豆产量的影响研究[J]. 青岛农业大学学报(自然科学版),2008,25(2):131-134. (Wang Z, Gao R F, Jiang T, et al. Study on the effect of nitrogen, phosphorus and potassium fertilizer combined use for yield of soybean[J]. Journal of Qingdao Agricultural University (Natural Science), 2008, 25(2):131-134.)

[8] 孙广林,夏永胜,张中原. 关于大豆配方施肥的研究与应用[J]. 土壤通报,2007,38(3):527-520. (Sun G L, Xia Y S, Zhang Z Y. Recommended fertilization for soybean and its application[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2007, 38(3):527-520.)

[9] 张秋英,刘晓冰,金剑,等. 缓释、控释肥料对大豆植株养分吸收及产量的影响[J]. 中国生态农业学报,2002,10(4):48-50. (Zhang Q Y, Liu X B, Jin J, et al. Effect of slow or controlled release fertilizer on nutrients absorption and yield in soybean plant[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2002, 10(4):48-50.)

[10] 杜长玉,胡亚祥,胡兴国,等. 不同肥料对大豆连作效果的研究[J]. 内蒙古农业科技,2006(3):20-21. (Du C Y, Hu Y X, Hu X G, et al. Research on the effect of different fertilizer for soybean continuous cropping[J]. Inner Mongolia Agricultural Science and Technology, 2006, (3):20-21.)

[11] GB/T 17767-2010,有机-无机复混肥料的测定方法 第1部分:总氮含量[S]. 北京:中国标准出版社,2010. (GB/T 17767-2010, Determination of organic-inorganic compound fertilizers-Part 1: Total nitrogen content [S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.)

[12] GB/T 17767-2010,有机-无机复混肥料的测定方法 第2部分:总磷含量[S]. 北京:中国标准出版社,2010. (GB/T 17767-2010, Determination of organic-inorganic compound fertilizers-Part 2: Total phosphorus content[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.)

[13] GB/T 17767-2010,有机-无机复混肥料的测定方法 第3部分:总钾含量[S]. 北京:中国标准出版社,2010. (GB/T 17767-2010, Determination of organic-inorganic compound fertilizers-Part 3: Total potassium content [S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.)

[14] GB/T 19203-2003,复混肥料中钙、镁、硫含量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003. (GB/T 19203-2003, Determination of Calcium, magnesium and sulfur contents in compound fertilizers [S]. Beijing: Standards Press of China, 2003.)