

淀粉基粘结剂在垃圾堆肥加工颗粒有机复混肥中的应用研究

李彦富^{1,2}, 徐鹏翔¹, 李国学¹, 李春萍¹, 罗一鸣¹, 李玉春²

(1. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100094; 2. 北京市垃圾渣土管理处, 北京 100067)

摘要: 通过分析淀粉基造粒粘结剂的贮藏稳定性和对种子发芽率指数(GI)的影响,研究了粘结剂对不同肥料的造粒性能和养分缓释作用的影响。结果表明,淀粉基粘结剂的稳定性好,贮藏期可达两个月以上;粘结剂的粘结性强,成膜性好,一定浓度下对GI影响较小。尿素的加入对化学肥料的成粒性能影响较大,对于N、P、K化学复合肥料造粒,应考虑尿素的加入量对粘结剂和成粒性能的影响;有机质能够促进有机复混肥成粒,改善肥料性能,粘度为30 mP·s的粘结剂适合于垃圾堆肥和草炭混合物的加工有机复混肥造粒。粘结剂对肥料养分具有明显的缓释作用,同时在颗粒复混肥造粒中适量加入草炭,可以增强粘结剂对有机复混肥养分的缓释作用。

关键词: 淀粉粘结剂;垃圾堆肥;造粒;肥料;缓释作用

中图分类号: S143.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)01-0778-05

Application of a New Type Starch-based Granulation Adhesive on Granular Slow-release Fertilizers Made from MSW Compost

LI Yan-fu^{1,2}, XU Peng-xiang¹, LI Guo-xue¹, LI Chun-ping¹, LUO Yi-ming¹, LI Yu-chun²

(1.College of Resource and Environment Science, China Agricultural University, Beijing 100094, China; 2.Beijing Solid Waste Administration Department, Beijing 100067, China)

Abstract: With the increasing restriction to apply mineral binder bonds to organic compound fertilizer, corn starch is utilized to synthesize a series of organic binding agent for substituting mineral binder bond at organic compound fertilizer application. The usage of starch-based adhesive in MSW compost was studied. The storage stability and bio-toxicity of starch-based adhesive, the granulation property of the adhesive for different type fertilizers and its slow-release effects on nutrients were analyzed at the same time. The adhesive had better viscosity, good film property and no bio-toxicity, and its storage period was up to 2 months. Urea had obvious effects on the granulation of chemical fertilizer, so, for the granulation of mixed NPK fertilizers, the effects of urea doses on adhesive and granulation property should be calculated. Organic matter can accelerate the granulation of mixed fertilizers and improve the fertilizer property, the adhesive of 30 mP·s was fit for the granulation of organic-inorganic compound fertilizers made from MSW compost and peat. Adhesive showed obvious slow-release function on fertilizer nutrients, and the organic matter added into the granular compound fertilizer could strengthen the slow-release effects of adhesive on fertilizer nutrients.

Keywords: starch adhesive; MSW compost; granulation; fertilizer; slow-release effect

化肥对于提高农作物产量,增加农业收入具有十分重要的作用。但是,大量使用化肥造成的面源污染,如水体富营养化和大气温室效应,已对环境造成极大

危害,而且对作物的产量、质量亦产生了不利影响。究其原因,主要是化肥的速溶性使其供肥前期过高而后期不足,难以适应作物各生育阶段的不同需求。因此,对尿素、磷铵、氯化钾等速溶性化肥进行养分控释处理,减缓其释放速率,就成为现代化肥技术的一个重要发展方向^[1]。近几年,基质型缓释肥料又有了新的进展。将肥料养分与可降低其溶解性的物质混合,通过键合、胶结等作用,制成养分缓慢释放的肥料。尤其是

收稿日期:2007-04-16

基金项目:北京市市政管委和北京市人民政府顾问团:北京市绿色奥运城市垃圾污染控制战略研究

作者简介:李彦富(1973—),男,黑龙江人,在读硕士研究生,研究方向为废弃物处理与资源化。E-mail:731230@sohu.com

通讯作者:李国学 E-mail:ligx@cau.edu.cn

有机高分子聚合物、改性纤维素和木质素、改性草炭和风化煤类、有机质等与化肥键合、胶结,改变养分的释放速率,制成缓/控释肥料^[2]。新型淀粉粘结剂不仅粘结性强、环境友好,而且添加量少、成膜性好,对肥料养分具有明显的缓释作用,可用来生产基质性复混肥;另外,淀粉基有机复混肥还能改善土壤性质,对重金属离子具有一定的吸附作用^[3,4]。腐熟的垃圾堆肥有一定含量有机质,通常在20%~30%,低于一般畜禽粪便为原料的堆肥,而且成分比较复杂,因此利用垃圾堆肥进行有机复混肥造粒通常比较困难,需要另外添加或者补充有机质以便提高垃圾堆肥的养分含量。

本文首先对自制淀粉基造粒粘结剂的性能进行了分析,研究了粘结剂对不同肥料的造粒性能,对添加草炭提高垃圾堆肥有机质后造粒形成的有机复混肥以及养分的缓释作用也进行了探讨,从而为基质性缓释复混肥的研制提供了一种新的研究方法。

1 材料与方 法

1.1 试验材料与设备

1.1.1 试验材料

粘结剂合成材料:工业级玉米淀粉;H₂O₂、NaOH、FeSO₄·硼砂、Na₂S₂O₃·5H₂O 和 TBP(以上均为分析纯)。

造粒材料:自制改性氧化淀粉粘结剂;尿素(N=46%),磷酸二铵(N=18%,P₂O₅=46%),硫酸钾(K₂O=

50%);垃圾堆肥(北京市南宫堆肥厂粒径≤5 mm的腐熟堆肥,过60目的筛下物);草炭作为垃圾堆肥有机质的补充来源(市售,产自吉林省)。垃圾堆肥和草炭混合比例为1:1。垃圾堆肥与草炭的原料性质见表1。

1.1.2 试验设备

本试验所用设备及规格型号见表2。

1.2 试验方法

1.2.1 粘结剂的合成

新型淀粉粘结剂的合成步骤如下:①调浆。向反应釜中加入适量温水,加入淀粉和催化剂FeSO₄,搅拌成均匀的浆料;②氧化。缓慢加入适量30% H₂O₂,并加入少量NaOH溶液,连续搅拌使淀粉充分氧化;③糊化。加入适量30%的NaOH溶液,使氧化淀粉充分糊化;④交联、还原、消泡。加入络合剂硼砂、还原剂Na₂S₂O₃和消泡剂TBP,继续搅拌片刻后定容并冷却至室温即得成品。整个反应在水浴中进行。

1.2.2 肥料造粒方法

将计量好的肥料混合后置于圆盘造粒机中,启动造粒机,调节造粒机转速和圆盘倾角^[5,6];待肥料充分混匀后,用喷雾器将粘结剂喷入复混肥料,造粒7~10 min;停止造粒机,将颗粒从圆盘中取出,置于烘箱中烘干,温度要低于75℃;将烘干后的颗粒过筛、分级,测定抗压强度,分析其颗粒性能。

1.2.3 养分释放分析方法

表1 城市垃圾堆肥及草炭的基本性质

Table 1 The primary attributes of municipal solid waste and peat

测定项目	有机质/%	全氮/N%	全磷/P ₂ O ₅ %	全钾/K ₂ O%	电导率/EC×10 ⁴ μS·cm ⁻¹	pH	发芽率指数 GI/%
垃圾堆肥	17.27	0.75	0.40	0.91	0.536	7.56	65.5
草炭	62.54	2.30	0.35	1.02	0.264	5.91	—

表2 试验所需设备

Table 2 The equipments needed in the experimnet

序号	设备名称	型号规格	备注
1	电子调速电动搅拌机	JB-50	
2	恒温水浴	1 000 W 小型三用水箱	
3	旋转粘度计	NDJ-1	
4	智能光照恒温培养箱	GZP-250B	
5	粉碎机	FY130, 1.5 KW	
6	圆盘造粒机	直径 500 mm	自制
7	压力喷雾器	PZ-120	
8	电热恒温鼓风干燥箱	DGX-9243BC (101-3B)	
9	标准分级筛	筛孔直径 1~10 mm 一套	
10	抗压强度测定仪	KC-2A	
11	电子天平	MP1100B	
12	电导仪	DDB-303A	

称取 50 g 肥料颗粒 (2~3 mm) 或粉状肥料放在烧杯里,按 1:20 肥水比加入去离子水,在 19 °C 室温下依设定的时间测定溶液的电导率,观测肥料养分的释放性能^[7,8]。

2 结果与分析

2.1 淀粉粘结剂的性能分析

2.1.1 贮藏稳定性

粘结剂的稳定性是衡量粘结剂性能的重要因素之一,加入抗氧化剂硫代硫酸钠可提高氧化淀粉粘结剂的稳定性^[9]。以本实验室筛选出的 4 种性能较好的粘结剂^[10],在室温 19 °C 下测定其储藏稳定性。其结果如图 1 所示 (YHJ0.5 (30) 表示氧化剂用量为 0.5 mL,氧化时间为 30 min)。

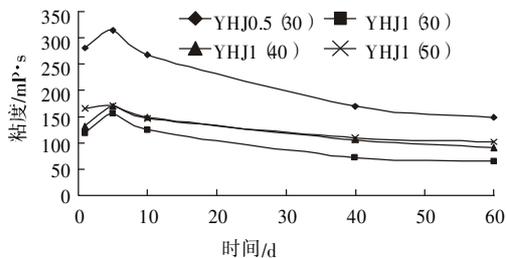


图 1 粘结剂的稳定性

Figure 1 The stability of the adhesive

由图 1 可知,粘结剂的粘度在前 10 d 内有先增加后减少的趋势,20 d 后基本趋于稳定。从粘度指标看,4 种粘结剂的贮藏期均可达两个月左右。

2.1.2 生物毒性

粘结剂的生物毒性可用发芽率指数 GI 来表示。发芽率指数 (GI) 由下式确定:

$$GI (\%) = \frac{\text{粘结剂溶液的种子发芽率} \times \text{种子根长} \times 100}{\text{蒸馏水的种子发芽率} \times \text{种子根长}}$$

该粘结剂的发芽率指数见表 3。

从理论上讲,GI<100%时,就可以认为具有生物毒性;GI>100%时,可以认为对植物生长有促进作用。

表 3 不同浓度条件下粘结剂的发芽率指数 GI (%)

Table 3 Germination index of adhesive with different concentrations

粘结剂的浓度/%	1	10	50	80	100
发芽率指数 /GI	115.2	114.5	110.6	108.9	89.2

注:将未经稀释的粘结剂的浓度视为 100%。

用。由上表知,当粘结剂的浓度为 100% 时,成膜性好,通气性差,影响种子根系的呼吸作用,GI 为 89.2%,对植物生长有抑制作用;当粘结剂的浓度为 80% 时,GI 为 108.9%,对植物生长有促进作用。而在肥料造粒中所用粘结剂的实际浓度远低于 80%,可见,该粘结剂不仅没有生物毒性,而且由于在粘结剂合成过程中添加了交联剂硼砂,使其含有微量元素硼,该粘结剂还可促进植物生长^[11]。

2.2 粘结剂的造粒性能分析

2.2.1 粘结剂对化学肥料成粒性能的影响

通过用系列粘度不同粘结剂对化学肥料造粒的结果表明:用粘度为 25~27 mP·s 左右的粘结剂对化学复合肥料造粒的成粒率高,颗粒性能较好^[12,13]。用粘度为 25 mP·s 的粘结剂分别对经 1 mm 筛分后的磷酸二铵 (P),硫酸钾 (K),磷酸二铵、硫酸钾混合物 (PK),尿素、磷酸二铵、硫酸钾混合物 (NPK) 造粒。其物料比例为 PK -P:K = 1:1;NPK -N:P:K = 3:2:1。19 °C 室温下用标准分级筛测颗粒的粒度、用 KC-2A 测定仪测每种颗粒的抗压强度 (颗粒直径方向上所受的力)^[14]。其颗粒性能如表 4 所示。

由表 4 可知,P 的成粒率、粒度、抗压强度均较高,造粒效果好;K 的成粒率、粒度较低,且小于 1 mm 的颗粒比例大,抗压强度低,说明 K 不易成粒;PK 混合物成粒效果最好,不仅成粒率高,而且抗压强度也大;虽然 NPK 的成粒率也较高,但大于 5 mm 的颗粒比例较大,抗压强度较小。通过与 PK 成粒性能比较,说明尿素的加入对复合肥料的成粒性能影响较大,所以,对于 NPK 复合肥料造粒时应考虑尿素的加入量。

表 4 粘结剂对不同化学肥料造粒颗粒性能的影响

Table 4 Comparison of granulation property among different chemical fertilizers granulated by adhesive

肥料类型	指 标				
	成粒率/%	粒度(1~4.75 mm)/%	< 1 mm/%	> 5 mm/%	抗压强度/N
P	87.4	82.9	12.6	4.4	19.3
K	73.4	63.7	26.6	9.7	7.4
PK	97.3	88.0	2.7	9.3	21.5
NPK	88.4	72.9	11.6	15.4	6.1

注:粒度指颗粒直径在 1~4.75 mm 或 3.35~5.60 mm 之间的颗粒占总颗粒的百分比^[15]。

对粘结剂和成粒性能的影响。

2.2.2 粘结剂对有机复混肥成粒性能的影响

取尿素、磷酸二铵、硫酸钾、垃圾堆肥和草炭混合原料 (NPKMSW) 各 250 g, 过 1 mm 筛, 用已合成的粘结剂稀释成不同粘度的粘结剂, 分别对有机复混肥料进行造粒, 19 °C 室温下测颗粒的粒度和每种颗粒的抗压强度^[4], 其结果如表 5 所示。

表 5 不同粘度的粘结剂对有机复混肥料成粒效果的影响

Table 5 Effects of different adhesives with different viscosity on granulation of mixed organic-inorganic fertilizers

项目	粘度/mP·s				
	10	20	30	40	50
用量/mL	250	250	250	250	250
喷雾效果	雾状	雾状	雾状	雾状	雾状
成粒率/%	90.1	91.6	93.7	93.0	93.7
颗粒粒度/%	80.3	81.2	82.6	79.9	79.0
抗压强度/N	3.6	5.5	6.7	6.3	7.0

由表 5 可知, 粘度不同的系列粘结剂造粒成粒率都在 90% 以上, 当粘度大于 30 mP·s 时, 成粒率保持在 93% 附近, 变化幅度不大; 抗压强度随粘结剂粘度的增加呈增加趋势, 当粘度大于 30 mP·s 时, 颗粒抗压强度大于 6 N; 颗粒粒度随着粘度的增大先增加后减低。因此, 有机复混肥料造粒时应将粘结剂稀释成 30 mP·s 左右, 既能减低成本, 又能取得最佳造粒效果。与化学复合肥料相比, 有机复混肥的造粒成粒率和粒度均提高, 说明有机质能够促进肥料成粒, 改善肥料性能。

2.3 颗粒肥料的缓释性能

2.3.1 粘结剂对 NPK 养分释放性能的影响

称取 50 g 颗粒 NPK 和 50 g 粉状 NPK, 分别置于 1 L 烧杯中, 加入 1 L 等量的去离子水, 定期测定溶液的电导率, 其结果如图 2 所示。

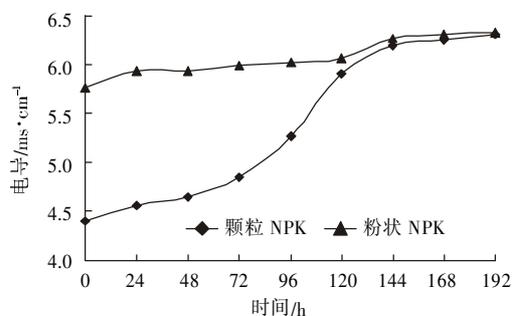


图 2 颗粒 NPK 复混肥与粉状 NPK 复混肥电导率变化比较图
Figure 2 Comparison of electrical conductivity between granulated NPK compound fertilizer and mixed powdery NPK fertilizer

由图 2 可知, 在整个试验过程中, 粉状 NPK 和颗粒 NPK 的电导率均呈逐渐增大趋势, 但粉状 NPK 的电导率变化幅度很小, 颗粒 NPK 的电导率变化幅度较大; 48 h 后, 颗粒 NPK 的电导率迅速增大, 到 144 h 后增大趋势减弱。由此可知, 粉状 NPK 的养分在短时间内已迅速释放, 而颗粒 NPK 的养分经历了一个由缓慢释放到迅速释放, 再到缓慢释放的过程, 释放曲线呈明显的“S”形, 说明淀粉粘结剂对颗粒复合肥具有明显的缓释作用, 其养分在整个试验过程中的释放性能比较稳定。

2.3.2 粘结剂对有机复混肥养分释放性能的影响

称取 50 g 颗粒 NPK MSW 和 50 g 粉状 NPK MSW, 分别置于 1 L 烧杯中, 加入 1 L 等量的去离子水, 定期测定溶液的电导率, 其结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 在整个试验过程中, 粉状 NPK MSW 和颗粒 NPK MSW 的电导率均呈逐渐增大趋势, 但粉状 NPK MSW 的电导率变化幅度很小, 颗粒 NPK MSW 的电导率变化幅度较大; 48 h 后, 颗粒 NPK MSW 的电导率呈逐渐增大趋势, 到 144 h 后增大趋势减弱。由此可知, 粉状 NPK MSW 的养分在短时间内已迅速释放, 而颗粒 NPK MSW 的养分经历了一个由缓慢释放到加速释放, 再到缓慢释放的过程, 其养分释放曲线也呈“S”形, 但与颗粒 NPK 相比, 变化趋势较为平缓, 说明淀粉粘结剂对颗粒有机复混肥具有明显的缓释作用。与颗粒 NP 相比, 颗粒 NPK MSW 的养分在整个试验过程中的释放性能不仅稳定, 而且释放速度较慢。

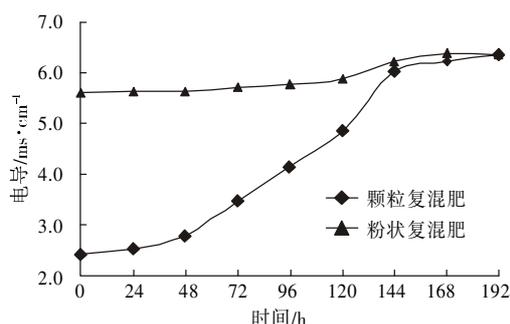


图 3 颗粒有机复混肥与粉状有机复混肥电导率率变化比较图
Figure 3 Comparison of electrical conductivity between granulated organic compound fertilizer and mixed powdery organic-inorganic fertilizer

2.3.3 NPK 与 NPKMSW 养分释放性能比较

粘结剂相同的肥料因其组成成分不同, 其养分释放特性也不同。不同类型的颗粒肥料的电导率变化趋势如图 4 所示。

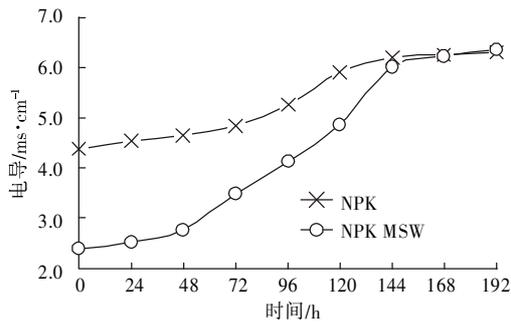


图4 不同类型的颗粒肥料电导率变化趋势对比图

Figure 4 Comparison of electrical conductivity among different types of granulated fertilizers

由图4可知,在整个试验过程中,NPK的电导率随着时间的延长逐渐增大,电导率变化幅度较小,说明NP的养分在前期释放较多,其养分释放较快;而NPK MSW的电导率变化幅度较大,说明NPK MSW的养分释放缓慢而稳定。由以上讨论可知,粘结剂对组成成分不同的颗粒肥料均有缓释作用,但对有机复混肥的缓释作用尤其明显;由此可得出:颗粒复合肥中有机质的加入,增强了粘结剂对肥料养分的缓释作用。

3 结论

(1) 新型淀粉粘结剂的稳定性好,贮藏期可达两个月以上;粘结剂的粘结性强,成膜性好,无生物毒性,由于含有少量微量元素,可促进植物的生长。

(2) 尿素的加入对化学复合肥料的成粒性能影响较大,在NPK造粒时应考虑尿素的加入量对粘结剂和成粒性能的影响;与化学复合肥料相比,有机复混肥的造粒成粒率和粒度均提高,说明有机质能够促进肥料成粒,改善肥料性能;粘度为 $30 \text{ mP}\cdot\text{s}$ 的粘结剂适合于有机复混肥造粒。

(3) 颗粒NPK和颗粒NPK MSW在整个养分释放试验过程中都经历了一个由缓慢释放到加速释放,再

到缓慢释放的过程,释放曲线呈“S”形,说明粘结剂对肥料养分具有明显的缓释作用。与颗粒NPK相比,颗粒NPK MSW的养分释放曲线变化趋势较为平缓,说明垃圾堆肥和草炭混合制成颗粒复混肥,有利于粘结剂对复混肥肥料养分的缓释作用。

参考文献:

- [1] 廖宗文,等.肥料养分控释的技术、机理和质量评价[J].土壤通报,2003,34(2):106-110.
- [2] 赵秉强,等.我国新型肥料发展战略研究[J].植物营养与肥料学报,2004,10(5):536-545.
- [3] Kweon D-K, Choi J-K, Kim E-K, et al. Adsorption of divalent metal ions by succinylated and oxidized corn starches [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 46:171-177.
- [4] 侯翠红,张宝林,王光龙.吸附性矿物在复混肥生产中的应用研究[J].化工矿物与加工,2002(1):13-15.
- [5] 方天翰.复混肥料生产技术手册[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [6] 武志杰,陈利军.缓释/控释肥料:原理与应用[M].北京:科学出版社,2003.
- [7] Christianson C.B. Factors affecting N release of urea from reactive layer coated urea [J]. *Fert Res*, 1988, 16: 273-284.
- [8] Salman O A. Polymer coating on urea pills to reduce dissolution rate [J]. *J Agric Food Anal*, 1988, 13: 793-802.
- [9] 朱敏,李仲谨.氧化玉米淀粉的研制及稳定性的探究[J].化学与粘合,2004,(6):327-329.
- [10] 徐鹏翔,等.氧化淀粉粘结剂的合成及其在新型肥料中的应用[J].中国胶粘剂,2006,15(8):20-23.
- [11] Jiao Xiao-Yan, Wang Gang, Cheng Bin, et al. Effects of different boron concen foliar generalities of mung bean[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2003, 23(3):456-462.
- [12] 徐鹏翔,李国学,陈丽君.改性淀粉黏结剂在复混肥料造粒中的应用研究[J].磷肥与复肥,2006,21(6):18-21.
- [13] Bardin M, Knight P C, Seville J P K. On control of particle size distribution in granulation using high-shear mixers[J]. *Powder Technology*, 2004, 140:169-175.
- [14] Robinsong R L, Hollenbeck R G. Manufacture of spherical acetaminophen pellets: comparison of rotary processing with multiple-step extrusion and spheronization [J]. *Pharm Tech*, 1991, 15: 48-56.
- [15] GB18877-2002.有机-无机复混肥料[S].