

粘土矿物与肥料的相互作用及其 应用途径的研究^①

赵美芝 邵宗臣

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘要 本文采用了四种不同类型的粘土矿物, 在粘土用量和肥料配方相同的条件下, 研究了粘土矿物的原土及其改性粘土与肥料的相互作用对复混肥成粒率和养分释放的影响。结果表明, 各种粘土矿物因其组成、结构和性质各异, 对复混肥的团聚作用有明显的影响。采用亲水性的表面活性剂 1 号和疏水性的表面活性剂 2 号使粘土改性, 不仅能强化复混肥的团聚作用, 且能有效地控制其养分的释放, 尤其是表面活性剂 2 号能使养分的释放具有明显的缓释作用。

关键词 粘土矿物; 复混肥; 团聚作用; 养分释放; 表面活性剂

我国粘土矿物资源种类多、分布广、储量大, 现已探明各类粘土矿物储量达 24 亿吨。其中膨润土的储量约为 16 亿吨^[1,2]。粘土矿物在工业上的应用不仅涉及面广, 而且历史悠久, 例如以高岭土为主的陶瓷工业已经有几千年的历史。随着化肥工业中复混肥的迅速崛起, 使用逐渐普遍, 用量也不断增大, 目前在复混肥中主要作粘结剂、载体和调理剂^[3,4]。其使用原则, 或因地制宜, 或价格杠杆, 或盲目跟随, 而对粘土矿物与肥料的相互作用则缺乏深入的研究。我们的目的是在几十年来对粘土矿物的研究基础上, 针对当前肥料工业, 特别是复混肥工业中存在的返料过多以及生产缓释肥料紧缺的价廉质优的包膜材料问题, 通过粘土矿物与肥料的相互作用的研究, 首先从理论上了解其相互作用的机理, 为复混肥工业摆脱目前的困境提供科学依据, 并对我国丰富的粘土资源的进一步开发利用开拓新的途径。

1 材料和方法

1.1 样品来源及处理

本研究采用了 1:1 型粘土矿物高岭土(K1.)采自江苏苏州; 2:1 型粘土矿物: 膨润土(Bent.)采自江苏句容; 两种凹凸棒粘土(Attp.)采自江苏六合, 供试样品的基本性质见表 1。处理方法(1)粘土原土: 粉碎过 300 目的矿粉;(2)改性粘土: 将原矿过 300 目的矿粉, 浸泡在一定浓度的表面活性剂 2 号溶液中, 48 小时后离心分离, 然后在 60 ℃下烘干, 过 60 目备用。

1.2 方法

1. 样品的基本性质, 按地质矿产部科学技术司, 1984 年颁布的“膨润土矿物化性能测试暂行统一方法”测定^[5]。

2. 肥料按氮:磷:钾 12:16:17 的比例配方, 加入一定比例的粘土原土或用表面活性剂 2 号改性粘土, 在圆盘造粒机上增湿(喷水或表面活性剂 1 号溶液)造粒并用调理剂处理以防

① 中国科学院重点项目(KZ 952-S1—223)资助。

结块。

3. 成品复混肥颗粒在60℃下烘干,经筛分后计算出有效成粒率。

4. 养分释放试验:称取一定量的复混肥颗粒放在烧杯里,按一定肥水比加入蒸馏水,按设定的时间测定溶液的电导,以电导对时间作图,观测养分的释放。

表1 供试验粘土矿物的基本性质

粘土名称	产地	pH (H ₂ O)	胶质价 [*] (mV/15g)	膨胀容 (mL/g)	吸湿率 (%)	含水量 (%)
Kl.	江苏 苏州	8.66	48.0	4.5	0.92	1.05
Bent.	江苏 句容	7.90	54.0	10.0	12.86	12.65
Attp.-1	江苏 六合	8.50	44.0	4.5	11.88	10.84
Attp.-2	江苏 六合	8.46	40.0	6.0	11.80	10.63

*粘土与水按比例混合后,加适量氧化镁,使其凝聚形成的凝胶体的体积,称为胶质价。

1.3 造粒试验设计:

1. 原土喷水造粒;2. 原土喷表面活性剂1号溶液造粒;3. 改性粘土喷水造粒;4. 改性粘土喷表面活性剂1号溶液造粒。

2 结果和讨论

2.1 粘土矿物的类型对相互作用的影响

表2 粘土矿物改性前后对复混肥成粒率的影响

粘土名称	处理 [*]	成粒率(%)		2~5mm 的净增率(%)		
		1~5mm	2~5mm	(2~1)	(3~1)	(4~1)
Kl.	1	83.10	29.92			
	2	87.17	58.34	28.42	37.38	
	3	90.46	67.30			
	4	90.53	77.23		47.31	
Bent.	1	67.17	30.10			
	2	77.20	47.76	17.66	51.97	
	3	85.21	82.07			
	4	18.40	18.18		—	
Attp.-1	1	77.03	26.24	48.95		
	2	89.45	75.19		23.99	
	3	86.63	50.23			
	4	90.33	82.25		56.01	
Attp.-2	1	91.45	71.58	9.70		
	2	86.87	82.28		4.72	
	3	74.07	76.30			
	4	91.81	83.80		12.22	

4种粘土改性前后喷水或喷表面活性剂1号溶液造粒,结果见表2,由表2可见,直径1~5mm的复混肥颗粒,在我们的试验条件下,不同粘土的原土及各种处理作粘结剂造粒,除Bent.处理4.在两种表面活性剂的共同作用下,因大于5mm的颗粒急剧增加,使返料率增加,成粒率显著降低外,其余从目前的设备成粒率看基本符合要求。由于1~5mm的成品商业外观不整齐,现许多厂家将成品的要求定为2~5mm。由表2可见,由于矿物类型各异,例如1:1型的Kl.由于其吸水量和吸附性能都较低,影响团聚作用;2:1型的Bent.则由于其

较高的膨胀容, 使其在水中的分散性较好也不利于团聚作用; 而 Attp. -1 型则由于其矿物组成中含有大量的白云石, 使其成粒率也不理想。因此在喷水造粒的情况下只有介于上述 3 种矿物性质之间的 Attp. -2 型的有效成粒率较高, 达到 71.58%。处理 2 中的表面活性剂 1 号是一种亲水性的聚合物, 它既可与粘土矿物进行离子交换, 同时当聚合物吸水溶胀时, 大量养分离子又可进入其结构微孔内, 而随着盐溶液浓度的增加, 表面张力随之降低, 从而有利于团聚作用, 因而处理 2 中 2~5mm 的成粒率都有显著提高, 其增幅从 10~49% 不等, 平均提高 26.2%, 尤其是 Attp. -1 和 Attp. -2 两种粘土, 其有效成粒率分别达到 75% 和 82%, 这可能与其结构内具有一系列截面积为 $3.7 \times 6.0 \text{ nm}^2$ 的内部充填着沸石水和阳离子的孔道有关。处理 3 中的表面活性剂 2 号, 是一种疏水性的有机化合物, 改性后的粘土由于吸水量降低以及粘土所含水份为表面活性剂 2 号中的亲水基团锁住, 对成粒不利, 为要达到有效成粒的条件, 只有加大喷水量, 使溶解更多的肥料盐, 从而通过进一步降低表面张力, 促使其团聚成粒, 其喷水量见表 3。由表 3 可见, 处理 3 比处理 1 喷水量增加了 18~50%。在这种机理的作用下, 其有效成粒率亦有大幅度的增高, 其中以 Bent. 最高, 可达 82%, 比原土提高 52%, 其次为 KI. 提高 37.4%, 平均提高 29.5%。处理 4 在上述两种机理的共同作用下, 其有效成粒率增幅最大, 其中以 Attp. -1 增加最多, 为 56.01%, 其次为 KI., 增加 47.31%, 平均为 38.5%。成为有效成粒率最高的最佳处理。但对 Bent. 要慎用, 因为在两种机制的双重作用下, 团聚作用急剧增加, 致使大于 5mm 的颗粒大大增加, 使得有效成粒率反而较原土有明显下降。

综上所述, 我们可以根据各种不同的处理选择最佳的粘土品种作粘结剂, 以达到提高有效成粒率、降低返料、最终降低成本、提高经济效益的目的。有资料表明^[6,7], 若每吨返料在系统中循环一周以 20 元计, 则对 5 万吨/年高浓度复混肥厂而言, 一般返料在 40% 左右, 那么由降低返料带来的直接经济效益为 $20 \times 2.77 = 55.54$ 万元。同时降低返料可相应提高系统的生产能力, 增加企业的经济效益。此外在上述的粘土中加入疏水性有机化合物, 亦可防止复混肥结块, 大大改善了复混肥的物理性状, 为储存、运输和使用提供了极大的方便。

2.2 不同类型的粘土矿物改性前后对养分释放机理的影响

2.2.1 粘土矿物的类型对养分释放的影响

如前所述, 各种不同类型粘土矿物, 由于其矿物组成、结构和性质的差异, 用作复混肥造

表 3 粘土改性后造粒中的喷液量^{*}

粘土矿物	喷液量(%)				处理
	1	2	3	4	
KI.	5.94	7.64	8.92	7.01	
Bent.	8.09	7.64	11.15	10.52	
Attp. -1	7.55	7.64	8.92	8.18	
Attp. -2	7.64	7.64	10.04	8.81	

*喷液量(%)=喷液量/肥料 * 100

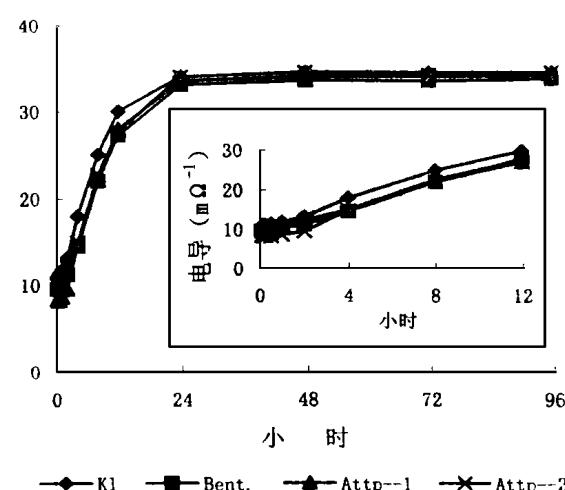


图 1 不同粘土喷水造粒对复混肥养分释放的影响

粒粘结剂时,对复混肥有效成粒率的影响有着明显的差异。当我们测定其颗粒在水中的养分释放时,我们发现其释放速率亦有明显的不同,结果见图1。由图可见,1:1型 KI. 由于其吸附性能远小于2:1型的 Bent. 和两种 Appt., 故养分的释放亦比2:1型粘土作粘结剂的复混肥的颗粒释放快。3种2:1型矿物由于其矿物组成和结构上的差异,在释放的前4小时(图1中方框图),其释放速率略有差异,但4小时之后则由2:1型矿物的共性所支配,差异极微。

2.2.2 表面活性剂1号对养分释放的影响

该试验是采用矿物原土作粘结剂,分别喷水和表面活性剂1号溶液进行造粒,结果见图2(a,b,c,d)。由图可见,喷表面活性剂1号溶液的颗粒养分释放都比喷水的慢,尤其是在释

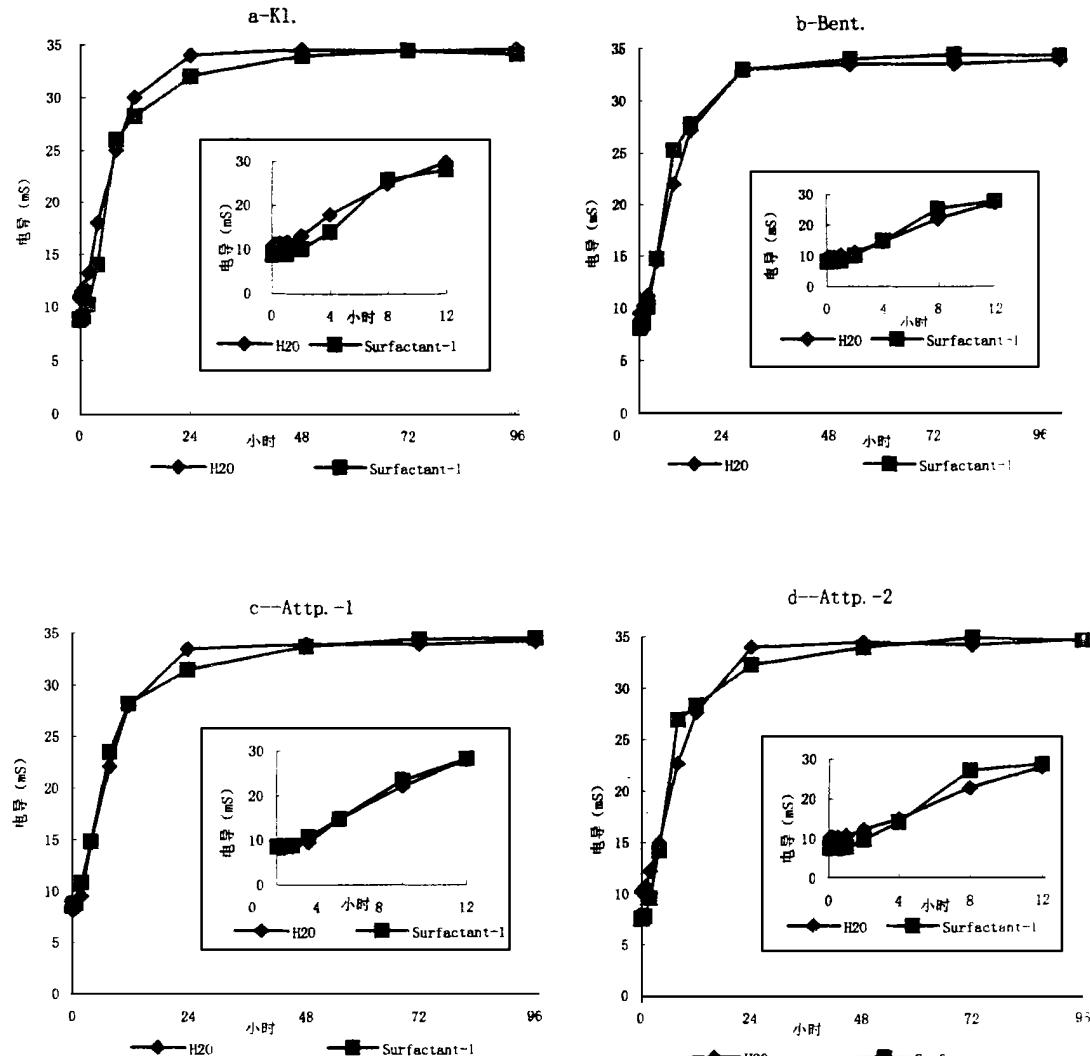


图 2 不同粘土矿物喷水和表面活性剂1号造粒对复混肥养分释放的影响

放初期,由于养分溶液与聚合物形成水合物,当聚合物溶胀时,大量养分离子进入聚合物结构中,亲水性聚合物所具有的微孔能让小分子(如 NO_3^- 和 NO_4^+)通过水合胶体扩散,这种扩

散通常是靠浓度差和布朗分子运动进行,故扩散之初肥料的释放比喷水造粒的慢^[8], (图 2a~d 中的方框图)而随着时间的推移,浓度差变小,二者趋于接近。其次由于矿物的类型、结构和组成的差异在释放上亦有不同。例如图 1 中 1:1 的 K1, 作粘结剂的复混肥颗粒, 由于其吸附性能远小于其他 3 种 2:1 型矿物, 故有利于释放, 两种喷液的释放差异亦较明显。

2.2.3 表面活性剂 2 号对养分释放的影响

本试验是采用表面活性剂 2 号使粘土改性, 然后比较粘土改性前后喷水造粒的颗粒在水中的养分释放, 以观测其表面活性剂 2 号对复混肥颗粒养分释放的效果, 结果见图 3(a、b、c、d)。由图可见, 表面活性剂 2 号对养分释放有很明显的控制作用, 而且不受矿物类型的

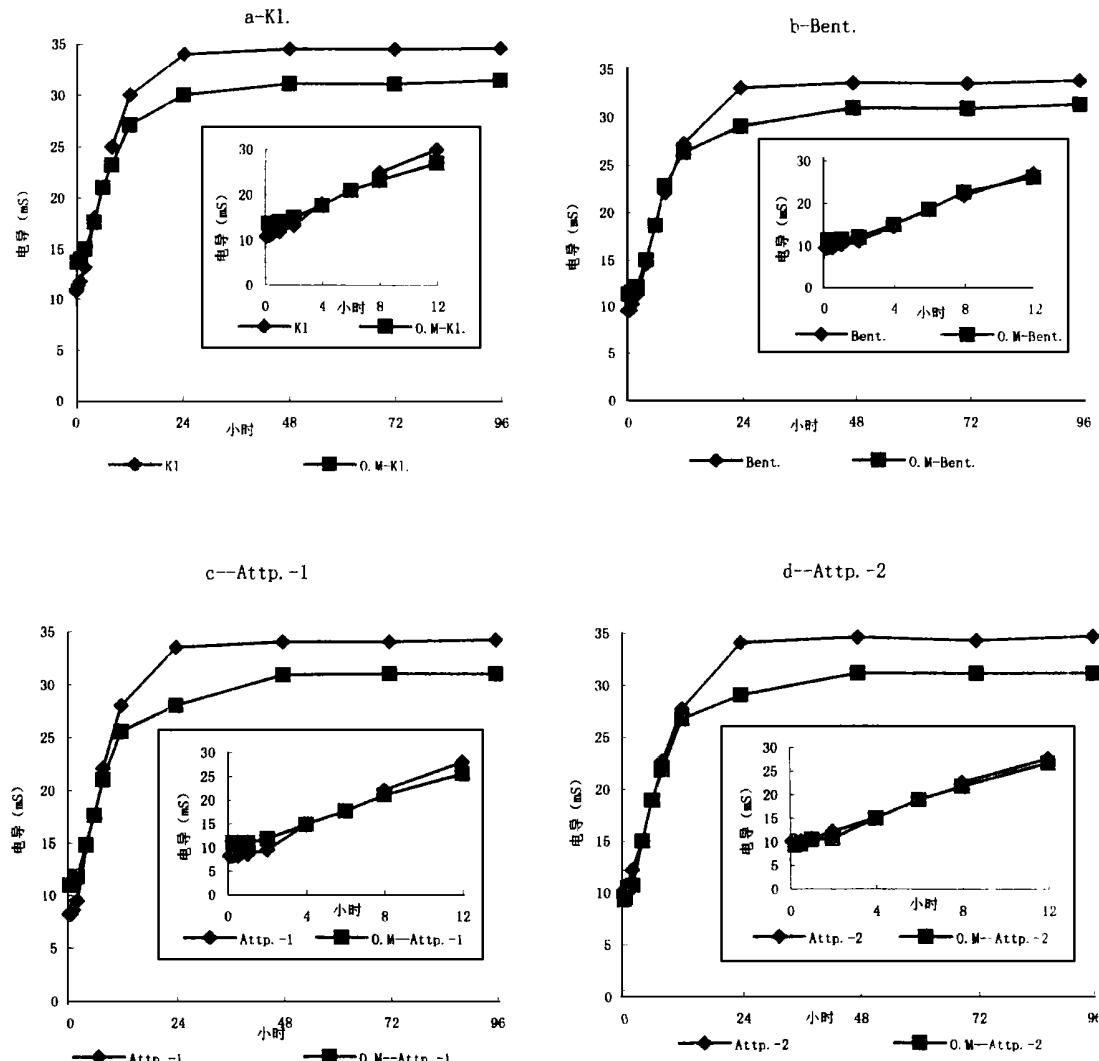


图 3 不同粘土矿物改性前后喷水造粒对复混肥养分释放的影响

限制, 这是由于表面活性剂 2 号是一种疏水性物质, 在增湿造粒的过程中, 在颗粒表面形成一层疏水膜, 从而达到控释养分的目的。此外由图还可见, 在释放开始的前 4 小时, 改性粘
(下转第 56 页)

3 小结

来自铜尾矿库内的铜尾矿和含铜废水对周围的农田土壤造成污染, 污染的程度不仅与农田和尾矿库的距离有关, 还与是否直接利用尾矿库的废水灌溉有关。受到铜污染的农田土壤中脲酶的活性受到很大的影响, 土壤中有效铜的含量与脲酶的活性表现出极显著的负相关, 但是过氧化氢酶和蔗糖酶的活性与土壤中有效铜的含量并无相关性, 因此对于铜尾矿库周围的农田来说, 可以利用土壤中脲酶的活性来指示该农田土壤是否受到铜的污染以及受污染的相对程度。

参 考 文 献

- 1 关荫松等编著. 土壤酶及其研究方法. 北京: 农业出版社, 1986
- 2 孙庆业等. 铜陵铜尾矿理化性质的变化对植被重建的影响. 农村生态环境, 1998, 14(1): 21~23, 60
- 3 陈世勇等. 铜的 Cu(DDTC)₂ 一次萃取分光光度测定. 土壤肥料, 1996(2): 38~42
- 4 周礼恺编著. 土壤酶学. 北京: 科学出版社, 1987
- 5 史长青. 重金属污染对水稻土壤酶活性的影响. 土壤通报, 1995, 26(1): 34~35



(上接第 22 页)

土的复混肥颗粒的养分释放稍快于原土复混肥颗粒的现象, (图 3a~d 中的方框图)这可能是由于粘附在颗粒表面的一些养分离子, 由于改性粘土对其吸附性能大大减弱, 从而有利于释放之故。

3 结论

1. 不同类型的粘土矿物, 因其组成、结构和性质各异, 对复混肥的团聚作用有显著的影响。
2. 亲水性聚合物表面活性剂 1 号不仅能加强复混肥的团聚作用, ,
3. 2 号对养分有显著的缓释作用,

- 1 . . , 1980
- 2 . . 1990, (1): 73~74
- 3 . . 1996, (2): 5~6
- 4 . . () . 1997, (4): 49~50
- 5 . . , 1984
- 6 . . 1989, (1): 18~20
- 7 . . (). 1989, (2): 58~62
- 8 Robert L. Mikkelsen(). 1996, (4): 73—74, 40