

玻璃肥料的研究与应用进展

丁洪^{1,2*}, 张玉树¹, 郑祥洲¹, 张晶¹, 李卫华¹, 陈德立²

(1. 福建省农业科学院土壤肥料研究所, 福建 福州 350013;

2. 澳大利亚墨尔本大学畜牧与农业科学学院, 维多利亚 墨尔本 3010)

摘要:综述了国内外玻璃肥料的发展过程、生产工艺、品种类型、肥料特性以及在农业上的应用效果等方面内容。分析了玻璃肥料发展中存在的问题,并展望未来的发展前景。

关键词:玻璃肥料; 生产工艺; 肥料特性; 应用效果; 发展前景

中图分类号: S143.7+3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0014-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.03.004

A review on development and application of glassy fertilizer

DING Hong^{1,2*}, ZHANG Yu-shu¹, ZHENG Xiang-zhou¹, ZHANG Jing¹, LI Wei-hua¹, CHEN De-li²

(1. Institute of Soil and Fertilizer, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350013, China;

2. Faculty of Veterinary and Agricultural Sciences, the University of Melbourne, Victoria 3010, Australia)

Abstract: The development process, producing technology, types and characteristics of the glassy fertilizers, as well as its application in agriculture at home and abroad are reviewed in this paper. Some problems existing in the fertilizer are pointed out. The developing prospect of glassy fertilizer in the future also is proposed.

Key words: glass fertilizer; development process; producing technology; fertilizer property; development prospect

玻璃的出现可追溯到公元前 3500 年的沿海北叙利亚、米索不达米亚或古埃及,迄今已有五六千年历史。根据玻璃的特性、用途和成分等不同可分成多种品种类型。普通玻璃按其主成分可分为硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等。硅酸盐玻璃基本成分为 SiO_2 , 以 Na、Ca 玻璃为主,其成本低、易成型、适宜大规模生产,产量占实用玻璃的 90%。硼酸盐玻璃以 B_2O_3 为主要成分,熔融温度低。磷酸盐玻璃以 P_2O_5 为主要成分,钾玻璃为 K_2SiO_3 、 CaSiO_3 和 SiO_2 的固熔体。普通玻璃制造过程中还通常加入一些金属氧化物 CuO 、 CdO 、 CO_2O_3 、 Ni_2O_3 和 MnO_2 等制成有色玻璃。可见,在不同玻璃品种中含有各种大、中和微量元素,这些玻璃产品能在长时间内持续地释放其组成的多种养分元素供应植物需要的养分量^[1]。可见,玻璃工业的发展为玻璃肥料创制提供了基础。

玻璃肥料是一种以玻璃为基质,含有植物所需的大、中量元素,同时结合微量元素的一种新型控释肥料^[2]。其特点是:①玻璃中养分水溶性很小,可防止养分释放过快,在农田中释放时间可达 1~2 年;②玻璃中养分甚至在高浓度下对生物无毒害作

用;③玻璃肥料养分比化学肥料养分更经济;④玻璃肥料可提供作物所需的多种养分元素^[1]。近年来,由于过量施用化肥带来资源浪费和环境污染等问题,科研人员开始致力于缓控释肥研究,而玻璃作为缓控释肥的基质/载体也得到重视,国内外开展了大量研究,其研究进展已有一些报道^[2-4]。本文中结合国内外玻璃肥料的最新发展、存在的问题及其应用前景等方面内容做一综述。

1 玻璃肥料的发展过程

玻璃肥料研究始于 20 世纪三四十年代。Games 等^[5]在 1937 年就申请了玻璃棉农业应用的美国专利,可用作土壤覆盖、肥料和调理剂。Metcalf 等^[6]也认为玻璃因能控制溶解性可作为一种肥料应用,因为在玻璃结构中含有除氮、水和有机质外所有植物所需的必需元素。磷酸盐玻璃因其养分的缓释性用作肥料早在 1945 年就得以应用^[7]。到了 50 年代,前苏联、美、德等国在玻璃载体中加入 Fe、Mn、Cu、Zn、Mo、B 等微量元素,使玻璃肥料有了根本性改善,由大、中量元素发展成微量元素肥料^[4]。当时,我国对玻璃肥料也开展了一些初步研究与应

用^[8],但技术方法简单。此后70多年来,发达国家的科研人员一直在不断地研究、探索,并在技术、方法和理论上都有较大发展。而我国直到80年代末90年代初才又开始关注相关研究工作。进入21世纪后,由于长期大量施用化学肥料带来了一系列资

源与环境问题而兴起缓控释肥料研究,使得玻璃肥料又得到重视,同时出现了不少专利产品(见表1)。但玻璃肥料产业化生产以及在农业上应用的报道仍很少,在我国相关研究基本上处于技术和产品开发的积累阶段。

表1 国内外玻璃肥料的发明专利

序号	发明人	专利/标题名称	国别	专利号	公开年份
1	A. A. Thornton	植物生长所要的养分组成	美国	GB756332 A	1956
2	Frithie Gloss	聚磷酸钾玻璃肥料制备方法	美国	US2988439 A	1961
3	G. J. Roberts	含金属微量元素的磷酸盐玻璃	美国	US3930833 A	1976
4	Standard Tel. Ltd	玻璃态控释肥料构成	英国	GB1512637A	1978
5	Cyril F. Drake	控释肥料	美国	US4123248 A	1978
6	Seidl Alois	发泡玻璃缓释肥料生产	德国	DE2738803 A1	1979
7	Jacques Duchateau	玻璃状肥料组成	法国	US4334908 A	1982
8	Kaplan Aron Yu	钾磷酸盐玻璃颗粒复合肥料	前苏联	SU1087498A1	1984
9	Isaev Iskander KH	长效磷酸盐玻璃颗粒肥	前苏联	SU1742276A1	1987
10	石振鑫	利用粉煤灰生产微量元素肥料及方法	中国	CN1043691 A	1990
11	王承遇	稀土元素和微量元素玻璃肥料	中国	CN1051344 A	1991
12	Onda Akio	柠檬酸溶性肥料的生产	日本	JPH03295884 A	1991
13	邱志光	长效无机复合微量元素肥料及制法	中国	CN1078711 A	1993
14	Takahashi Tatsuto	K ₂ O-CaO-SiO ₂ 晶体材料和缓释钾肥	日本	JP2000264763A	2000
15	Franco Ambri	玻璃基质复合肥	意大利	EP1088806 A1	2001
16	G. O. Karapetyan	长效玻璃肥料	俄罗斯	WO2001016020 A2	2001
17	赵善茂	一种功能型玻璃肥及其制造方法	中国	CN1302786 A	2001
18	Kobayashi Norio	长效玻璃肥料及其制造方法	日本	JP2002003287A	2002
19	Franco Ambri	微量元素肥料的制备方法	意大利	US2004250582A1	2004
20	李启甲	利用冶炼钢铁废渣制备缓释性玻璃钾肥	中国	CN1583675 A	2005
21	A. A. Nebot	控制释放的玻璃状肥料产品	西班牙	WO2006125836 A1	2006
22	Sequi Paolo	玻璃基质复合肥料生产过程与应用	意大利	WO2007132497A2	2007
23	Mauro Faneschi	玻璃基质复合肥的生产与应用工艺	德国	WO 2007132497 A3	2008
24	Nisha Biswas	无氮的缓释磷、钾、硫化物玻璃的创制	印度	US7645314 B2	2010
25	刘志刚	一种缓释玻璃肥料及其制备方法	中国	CN101863698 A	2010
26	李胜春	一种缓释玻璃肥料及其制备方法	中国	CN101863698A	2010
27	郑庆云	一种具杀菌效果磷酸盐缓释肥及制备方法	中国	CN102190510A	2011
28	刘荣辉	一种稀土元素缓释玻璃肥料及其制备方法	中国	CN102120708A	2011
29	丁洪	玻璃基质型缓释复合肥料及其制备方法	中国	CN102093127 B	2011
30	Minoru Yasuda	一种熔融的磷钾肥料及其制备过程	巴西	WO2013063667 A1	2013
31	丁少坤	一种特种微量元素肥料及其制备方法	中国	CN102126873A	2013
32	陈俊律	一种能缓释化肥的玻璃轻石及其制备方法	中国	CN103319264A	2013
33	李坤	一种发泡玻璃负载磷氮缓释放肥料方法	中国	CN103819263 A	2014
34	王金山	废玻璃炼制玻璃化肥技术	中国	CN104761296 A	2015

2 玻璃肥料生产工艺

玻璃肥料制备分烧结法和熔融法2种^[4]。烧结法以碎玻璃为载体,与含有养分的无机化合物粉碎

后混合,经850~950℃烧结而成。烧结阶段温度较低,可节约能源,但碎玻璃也有需经过熔融的,因为一些高熔点的养分元素不能与玻璃烧结在一起,得不到要求的释放量。熔融法是用坩埚窑或池窑将玻

璃肥料配合料经高温熔化成玻璃熔体,淬冷、干燥、粉碎成颗粒。熔化阶段温度要达到 $1\ 200 \sim 1\ 300\text{ }^{\circ}\text{C}$,熔融法虽然温度比烧法要高,但可以利用多种廉价的矿物原料和岩石,玻璃成分范围比较宽,养分元素能以离子状态存在于玻璃骨架间,玻璃与水作用时,这些离子以一定速率释放。熔融法和烧法的差异是以不同温度来区分,其基本原理都是通过高温加工处理的物理化学过程。但不同物料处理所需的温度也不同,其加工制作工艺的温度变幅范围较大,严格意义来讲难以截然区分熔融法和烧法。这 2 种方法的最大区别主要在于前者所用材料为碎玻璃(或废旧玻璃)为载体,而后者所用材料为来源广泛的混合材料(如矿石原料、构成玻璃成分的氧化物或/和矿渣、废渣煤灰、炉渣以及废玻璃等废料)所形成的载体^[9]。而国外文献把玻璃肥料的高温熔融技术称为熔融淬火技术(melt-quenching technique)^[10]。

此外,也有采用其他工艺方法生产玻璃肥料。李坤等(见表 1 中专利 33,下同)采用一种发泡玻璃负载氮磷缓释肥料方法。以废弃玻璃为主要原料,添加起孔剂(碳酸盐)在高温下烧结,形成海绵状膨化玻璃。然后将含有磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、钾盐和水溶性有机高分子溶液涂覆于发泡玻璃的孔径表面,形成稳定的氮磷缓释介质。Yuan 等^[11]利用 KOH、CaO 和非晶 SiO_2 作为起始混合原料,在球磨机内通过机械化学方法合成缓释玻璃钾肥,球磨过程使 K^+ 和 Ca^{2+} 进入 SiO_2 网络结构中形成 K-Si-Ca-O 体系。钾的溶出率取决于 SiO_2 添加量和球磨转动速率。

3 玻璃肥料的品种类型

采用不同玻璃品种或原始材料、添加不同养分以及不同制作工艺过程,生产的玻璃肥料品种也不同。从植物营养学角度,按照养分的组成和功能可以将玻璃肥料大体分为微量元素和稀土元素、中微量元素、单质大量元素、大量元素复合肥以及多功能玻璃肥料等品种,其中微量元素和中量元素也常包含在其他肥料品种之中。因此,这些肥料类型之间所含的养分元素往往彼此相互重叠,区分的目的只是表明玻璃肥料制作和应用所设定的主要目标不同。

3.1 微量元素和稀土元素玻璃肥料

玻璃肥料大多为微量元素玻璃肥料,其微量元素易控制也易见效,国内外已有不少产品问世。土

壤缺乏微量元素影响植物生长发育,施用化学微肥又易导致过量产生毒害。因此,把微量元素制成玻璃微肥缓慢释放解决了这一矛盾。玻璃微肥中既有含 1 种微量元素的(见表 1 中专利 31),也有含 2 种或多种微量元素的品种^[12]。土壤稀土元素过量也会产生毒害,把稀土元素加入玻璃肥料中制成稀土玻璃肥料也能达到供给平衡的目的。王乘遇等^[13]以磷硅酸盐玻璃为基础成分,加入少量混合稀土元素熔制而成。刘荣辉等(见表 1 中专利 28)以玻璃基质为载体通过高温熔融生产出稀土元素总含量为 0.5%~5.0% 的稀土玻璃肥料。也可以同时加入稀土元素和微量元素加工成含微量元素和稀土元素的玻璃肥料(见表 1 中专利 11)。

3.2 中、微量元素玻璃肥料

钙镁元素可以从矿石原料中直接获得,也是玻璃的组成成分。不论是硅酸盐玻璃还是磷酸盐玻璃中通常含有钙镁氧化物,因此在制作微量元素玻璃肥料中含有钙、镁和微量元素。但从植物养分角度考虑,在玻璃肥料结构与功能设计上所采用的玻璃基质或原材料可能有所选择。赵善茂等(见表 1 中专利 17)将煤与磷石膏、蛇纹石、石灰石、石英砂、白云石矿石以及含锌、铜、锰、钼、铁、锡等微量元素的矿石一起输入液态排渣锅炉中,高温燃烧后得到无规则网络体熔融玻璃料浆,经水淬骤冷、干燥、研磨得到所需产品。

3.3 长效/缓释玻璃钾肥和玻璃磷肥

最早是直接利用钾长石、磷灰石矿物生产玻璃肥料^[6],但这类肥料在此后的研究中得到进一步发展。Ivanenko 等^[7]通过玻璃不同组成的设计,经过高温熔融加工成缓释玻璃磷肥。该肥料在 2% 柠檬酸溶液中,其磷素从几天到 4 年时间内接近完全溶解,这可为植物对磷的需求而调节肥料中磷的释放。贺祯等^[9]采用以 $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃为基础组成,以矿渣和 K_2CO_3 为主要原料,通过调整 K_2O 、RO (R = CaO, MgO 等) 和 SiO_2 含量以控制肥料的溶解速度,可制备出较为理想的缓释性钾肥。Yuan 等^[11]通过机械化学方法使 KOH 和 CaO 的 K^+ 和 Ca^{2+} 进入 SiO_2 网络中形成 K-Si-Ca-O 体系也能形成缓释玻璃钾肥。

3.4 玻璃复合肥料

玻璃中通常含有磷钾钙镁等元素,因此出现大量的玻璃复合肥料品种。Yasuda(见表 1 中专利 30)通过熔融淬火法生产出弱酸溶性含 P_2O_5 、 K_2O 、MgO 和 CaO 的复合肥料。Ambri 等(见表 1 中专利 15)

以玻璃为基质用 P_2O_5 部分或全部替代 SiO_2 , 以 K_2O 部分或全部替代 Na_2O , 制成玻璃基质复合肥料。Sequi 等(见表 1 中专利 22) 研制 P_2O_5 含量占 2% ~ 45%, K_2O 占 2% ~ 45%, 以及含中量元素钙镁硫和微量元素玻璃复合肥料。Biswas 等(见表 1 中专利 24) 研制出缓释型磷、钾、硫高含量玻璃肥料。但由于材料与工艺原因, 目前含氮玻璃复合肥料品种尚少见。PNrez - Medina 等^[14] 采用 $NH_4H_2PO_4$ 、 $KHSO_4$ 、 KNO_3 和 $NaNO_3$ 在氧化铝坩埚中 310 ~ 450°C 温度下均匀地、持续地加热 1 h 形成硝酸盐、硫酸盐和磷酸盐玻璃($RNO_3 - KHSO_4 - P_2O_5$), 加工成一种缓释型 NPKS 三元素复合肥料。丁洪等(见表 1 中专利 29) 利用石灰氮生产工艺, 在电石和氮气反应过程自行产生的高温下添加玻璃粉末和磷酸钾肥, 生产出含有 NPK 的玻璃复合肥料。

3.5 多功能玻璃肥料

多功能玻璃肥料的种类也在不断增加, 其应用领域不断拓宽。磷酸盐抗菌玻璃肥料的基本组成: 50% ~ 70% P_2O_5 、15% ~ 30% CaO 、2% ~ 15% Al_2O_3 、2% ~ 10% ZnO 、5.2% ~ 15% R_2O 、0.5% ~ 2.5% Ag_2O ^[15]。房媛媛等^[16] 以磷酸盐系统玻璃为基质添加微量元素及抗菌成分(Cu 、 Ag 离子化合物), 具有明显的杀菌作用。杀菌玻璃肥可用于海洋防藻、园艺盆景以及农业水培条件下抑制杂菌滋生和净化作用。另外, 在玻璃肥料中还可以添加功能性材料制作功能性玻璃肥料。赵善茂等^[17] 添加锗和硒元素, 研制出富含锗和硒的玻璃肥料, 施入土壤后被植物吸收而增加植物体中锗和硒的含量, 生产保健功能性农产品。

4 玻璃肥料特性

4.1 玻璃肥料的植物营养特性

与传统化学肥料相比, 玻璃肥料的养分有其特殊性。从释放养分元素来看, 玻璃肥料能释放多种植物所需的养分元素。由于很多玻璃肥料采用了 $P_2O_5 - CaO - MgO - K_2O$ 体系为基础成分, 玻璃肥料既可以释放微量元素, 也可以释放大、中量元素。从养分释放特性来看, 玻璃肥料养分释放速率较慢, 有利于保持在土壤中, 具有长效性和持久性; 对微量元素可长时间有效供给, 而对大、中量元素在土壤中起一定的补充作用。从农业应用角度来看, 由于作物对大、中量元素的需求量大, 玻璃肥料释放的养分量不能满足农作物需要, 生产实践中还需要搭配速效氮磷钾肥^[18]。

4.2 玻璃肥料的养分释放特性

玻璃肥料养分释放特性与玻璃结构和烧结材料性质有关(图 1^[21]), 对养分离子固定性越强则释放能力越低, 同时养分释放也受土壤外界因子影响。主要包括玻璃网格中阳离子的大小和特性、养分元素的氧化状态、溶液 pH、淋溶液组成、溶解时间、环境温度、玻璃肥料颗粒大小等^[1, 19]。玻璃结构、离子交换特性和玻璃/溶液相互作用及其水解动力学对养分释放起决定性作用。玻璃肥料在水中的溶解度很低, 溶解速率单价离子 > 二价离子 > 多价离子, 而在酸性溶液中其溶解度大大提高。 $K_2O - RO - SiO_2$ 系统玻璃缓释性钾肥中 K^+ 、 Mg^{2+} 的溶解程度大小顺序依次为: 盐酸 > 柠檬酸 > 柠檬酸铵^[20]。玻璃基质肥料应用时混合加入有机物成分也大大提高其养分释放率, 加入葡萄酒糟后 2% 柠檬酸提取的 P、K、Fe 和 Zn 分别增加 7.1%、4.8%、8.5% 和 5.5%, 加入柑橘加工副产品 Ca 释放率增加 5.3%, 加入酒糟和堆肥 Fe 释放率增加 12% ~ 18%^[21]。

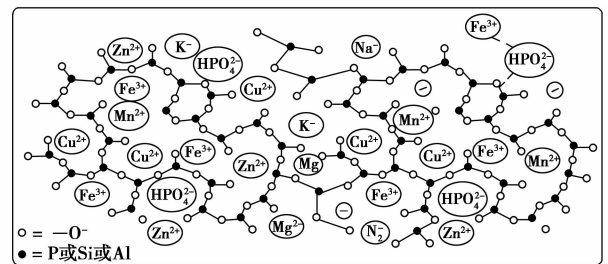


图 1 含有不同植物养分的玻璃肥料网状结构

玻璃基质的养分化合物是由玻璃基质的 P_2O_5 部分和全部替代 SiO_2 形成的氧化物, 以及玻璃基质的 K_2O 部分和全部替代 Na 以及 1 种或多种微量元素而形成的调节性氧化物所构成, 因此 K_2O/P_2O_5 比例变化将影响到该肥料的化学持久性、密度和硬度等物理特性^[1]。在 $SiO_2 - P_2O_5 - K_2O - MgO - CaO - Fe_2O_3$ 系统的玻璃缓释肥料中添加铁后将玻璃结构产生影响, 随着铁的含量增加易形成与磷酸盐相似的化学稳定的 $P-O-Fe^{3+}$ 和 $P-O-Fe^{2+}$ 键, 降低玻璃的溶解性^[22]。Sulowska 等^[10] 在 $SiO_2 - P_2O_5 - K_2O - CaO - MgO - CuO$ 系统中研究发现, 随着磷含量增加玻璃结构中铜的酸溶解性也增加, 这是由于 $P-O-Cu$ 结合态的形成。不过, 在此系统中添加 CuO 和 P_2O_5 后, Cu^{2+} 替代了玻璃结构中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 容易与磷结合形成相对更稳定的 $P-O-Cu$ 键, 降低硅磷酸玻璃中 $P-O$ 次网络的聚合度而增加 $Si-O$ 次网络的聚合度。因此, 相比 $SiO_2 - P_2O_5 - K_2O - CaO -$

MgO 系统降低了玻璃成分在土壤溶液中的溶解度^[23]。另外, Waclawska 等^[24]还研究了 $K_2O-MgO-CaO-P_2O_5-SiO_2$ 体系玻璃作为缓释肥料在土壤溶液中化学反应的机理。磷硅酸盐玻璃在土壤环境中逐渐地破坏其内部结构, 在玻璃表面形成一层亚稳定固体产物, 然后洗出其表面层的组成成分, 从而释放出其养分。

4.3 玻璃肥料组分、结构设计和构建

玻璃品种的结构差异其本身就影响到玻璃的稳定性和玻璃成分释放性能, 玻璃肥料成分的添加、替代也改变了其稳定性与释放性能。因此, 玻璃肥料的定向设计对玻璃肥料的性质具有决定性作用。Ivanenko 等^[7]对磷酸盐玻璃肥料中一些成分含量按一定比例有规律地进行设计, 加工成型, 然后测定磷酸盐玻璃在不同温度和 pH 下磷的释放时间和释放量。探讨玻璃肥料设计与养分释放之间的相互关系, 以期达到可以设计出根据植物对磷养分需求来调节释放磷素速率的玻璃肥料的目的。许秀成等^[25]基于玻璃体无规则网络学说, 建立了包含 P_2O_5 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MnO 、 CuO 、 ZnO 、 NiO 、 MoO_2 、 CoO 和 TiO_2 低化学稳定性复杂组分的玻璃体结构模型, 推导出扩展的玻璃结构因子 $(Ob/Yb)_x$ 及其计算式。这对高效利用低品位磷矿、选矿尾矿、难溶性钾矿和低品位磷钾矿制造能为农作物吸收的玻璃体肥料具有一定的理论意义和应用价值。目前, 对于玻璃肥料的定向设计研究仍非常有限, 但已有的研究结果为设计养分缓释玻璃肥料提供了依据。

5 玻璃肥料释放的养分成分测定方法

玻璃肥料养分释放一般采用柠檬酸溶液溶解来测定。浸提液中化学成分含量的测定采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES), 其玻璃肥料结构的变化采用扫描式电子显微镜和 X 光微区分析进行分析^[24]。玻璃肥料养分释放测定也可采用颗粒重量损失法^[13,26], 选用 HCl、柠檬酸和水的浸提液, 然后测定不同时段组分元素从玻璃颗粒中溶解的重量损失量, 不同形态养分元素浸提量因不同浸提液处理而不同。

6 玻璃肥料的农业应用效果

玻璃肥料的农业应用是决定其产品市场前景的最终环节。目前国内外有关玻璃肥料实际应用研究的报道还较少, 已有的试验报道主要还是微量元素

玻璃肥料品种的应用。

倪晋山等^[27]在水培条件下, 对水稻、小米、玉米、甘薯、芜菁、番茄、蚕豆、大豆和油菜等作物上研究了微量元素玻璃肥料的生物效应。结果是在有的作物上表现出较好的效果, 有的作物上效果不明显。然而, 水培试验环境毕竟与土壤环境不同, 其实际效应也可能存在差异。尹思洁等^[28]研究表明, 平菇栽培底物配方在用过磷酸钙、尿素等化学肥料基础上施用玻璃肥料比施用棉籽皮的增产 5% ~ 21%。在甜菜上施用 37.5 kg/hm^2 以玻璃为载体 B_2O_3 含量为 35.2% 的长效微肥比未施的田块增产 188%^[29]。Torrisi 等^[30]利用含铁玻璃基质肥料在石灰性和碱性土壤上柑橘树做缺铁试验, 该肥料可以长期供给铁减轻缺绿症, 而与施用螯合铁处理相比柑橘产量和品质没有明显差异, 但肥料环境友好, 可以减少化学螯合铁的应用, 使工业废弃物得到再利用。Bandyopadhyay 等^[12]在水稻上施用缓释玻璃微肥比未施微肥处理稻谷增产 10% ~ 55%, 比施常规微肥处理增产达到 17%。在马铃薯上也显示出较好的增产效应, 提高块茎的维生素 C 含量。

玻璃肥料大、中量元素的农学效应研究尚少。玻璃肥料 ($K_2O-CaO-P_2O_5$) 的组分溶出量与其 K_2O/P_2O_5 比例变化呈反比, 这是控制其化学稳定性的主要因素。其处理的水稻生长和生物量与施用化学肥料处理相当, 并认为磷酸盐玻璃作为一种养分缓释肥料是具有易生产、环境安全和能广泛应用的肥料品种^[31]。

7 玻璃肥料发展中存在的问题

虽然玻璃肥料经过长时间的发展, 但大多仍停留在研制和小型生产之中, 农业生产上实际应用的品种不多, 也不为大众所熟悉。玻璃肥料属于一种缓释肥料, 不过在缓控释肥料的品种分类中没有将玻璃肥料归类于其中^[32]。玻璃肥料的发展与应用本身也存在不少问题。

(1) 玻璃肥料构建的基础理论研究尚需加强, 玻璃肥料品种的研发还存在一定的盲目性和随机性, 缺乏系统的理论和构建模型有针对性地指导其设计与生产。因此, 在产品上还存在不稳定性。

(2) 由于玻璃肥料的特性所决定, 其养分释放与利用受制于土壤环境和作物的特性。然而, 玻璃肥料品种在不同类型的土壤和作物使用上的分类其针对性还不够系统。缺乏普遍性和特殊性分类指导, 致使在农业应用上还存在效果的不稳定性。

(3)由于玻璃肥料的缓释作用,特别是当前含氮玻璃肥料缺乏,使得其在养分的供给上不能及时满足作物生产的需要,尚需与大量元素速效肥料配合使用。目前尚缺乏玻璃缓释肥料与常规肥料配合施用的施肥技术措施和标准。

(4)玻璃肥料工业(工艺)研发的专利与产品报道较多,而产品在实际应用中施用效果的研究报道尚少,限制了玻璃肥料被认知和推广应用。

8 玻璃肥料发展前景

玻璃肥料是一种新型的缓控释肥料,长期施用对环境友好,同时还有一定的改良土壤作用。在未来资源和环境的双重压力下,决定了缓控释肥料是肥料未来的发展方向,因此玻璃肥料必定有其更好的未来发展前景。一方面随着玻璃工业科技发展不断地给玻璃肥料工业带来新的技术方法,促进其快速发展;另一方面通过深入研究对玻璃肥料进行改性和设计出更为理想的品种。另外,确定玻璃肥料今后的正确发展方向也是促进其市场前景的主要因素。

(1)进一步深入开展玻璃肥料的基础理论研究,通过材料学、矿物学、物理化学、加工工艺学以及农学多学科相结合,在其理论体系的指导下有目的地设计肥料品种。根据其养分控释机理,协调玻璃肥料在土壤中养分的控制与释放效率,大、中量元素玻璃肥料对植物养分需求有较好的释放功能,微量元素和稀土元素玻璃肥料更具协调性和长效性。

(2)根据不同土壤和作物设计生产不同养分含量的玻璃肥料品种,比如在易缺铁锰的石灰性和碱性土壤中有针对性地开发铁锰微量元素肥料,在高温多雨地区开发出控效期更长的微量元素品种。含有大、中量元素特别是含氮玻璃复合肥料具有普适性,可应用于多种土壤和作物,大力发展和广泛地应用具有显著提高养分利用效率之功效。

(3)根据行业发展的需要开发多功能玻璃肥料,在供给植物养分的同时还具有杀菌、防霉和除臭等功能,应用于农业无土栽培、园艺观赏植物和盆景等。还可以开发含有有益微量元素玻璃肥料,提高农产品的品质,促进人体和动物健康。

(4)大力开展玻璃肥料在农业上应用的农学效应研究,尤其是玻璃肥料肥效的长期定位试验,全面地考察分析玻璃肥料对土壤性质、养分供给规律、养分利用率、产品质量以及环境效应,为玻璃基质肥料的推广应用提供理论和实践依据。

参考文献

- [1] Chaturvedi R K, Pyare R, Majhi M R. Role of low solubility glasses as a source of plant nutrients—A review paper based on an effort to protect fertility of land (soil) against chemical fertilizer effects [J]. *Caribbean Journal of Science and Technology*, 2014, 2: 457–463.
- [2] Hazra G, Das T. A review on controlled release advanced glassy fertilizer [J]. *Global Journal of Science Frontier Research: B Chemistry*, 2014, 14(4): 33–44.
- [3] 贺祯, 张春林, 蒲改平, 等. 缓释玻璃肥料的应用进展 [J]. *陕西科技大学学报*, 2004, 22(5): 175–178.
- [4] 王承遇, 陶瑛. 稀土和微量元素玻璃肥料 [J]. *玻璃与搪瓷*, 2007, 35(4): 39–43, 48.
- [5] Games S, Thomas J H. Agricultural application of glass wool; US, 2192939A [P]. 1940–03–12.
- [6] Metcalf R W, Cade A B. Feldspar [M]. *Minerals yearbook 1944* by Pehrson E W eds, 1946: 1423–1433.
- [7] Ivanenko V, Karapetyan G, Lipovskii A, et al. Principal studies on phosphate glasses for fertilizers [J]. *Landbauforschung Völkenrode*, 2007, 57: 323–332.
- [8] 吴家欣, 范震先, 巫振群. 玻璃肥料 [M]. 北京: 建筑工程出版社, 1958.
- [9] 贺祯, 赵彦钊, 殷海荣, 等. 利用矿渣制备缓释性钾肥的研究 [J]. *中国陶瓷*, 2005, 41(3): 49–51.
- [10] Sułowska J, Waclawska I. Structural role of Cu in the soil active glasses [J]. *Processing and Application of Ceramics*, 2012, 6(2): 77–82.
- [11] Yuan W, Solihin, Zhang Q, et al. Mechanochemical formation of K-Si-Ca-O compound as a slow-release fertilizer [J]. *Powder Technology*, 2014, 260: 22–26.
- [12] Bandyopadhyay S, Ghosh K, Varadachari C. Multimicronutrient slow-release fertilizer of zinc, iron, manganese, and copper [J]. *International Journal of Chemical Engineering*, Volume 2014, Article ID 327153, 7 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/327153>.
- [13] 王承遇, 陶瑛, 姜妍彦. 含稀土元素玻璃肥料的研制及在农业中的应用 [J]. *硅酸盐通报*, 1995, (2): 54–58.
- [14] PÑrez-Medina J C, Gorokhovskiy A V, Escalante-García J I, et al. Synthesis and characterisation of nitrate sulphate phosphate glasses [J]. *Glass Technology*, 2005, 46(2): 183–186.
- [15] 徐美君, 王铁铮. 21世纪的玻璃在环保领域的开发应用—表面改性玻璃在环保领域的研发 [J]. *玻璃*, 2009, (11): 40–45.
- [16] 房媛媛, 周艳艳, 龚寒琴, 等. 缓释抗菌磷酸盐玻璃肥料的研制 [J]. *长春理工大学学报: 自然科学版*, 2015, 38(4): 78–81.
- [17] 赵善茂, 张钊, 肖大壮. 富锗和硒玻璃肥料的生产方法: CN, 2001049636A1 [P]. 2001–07–12.
- [18] 徐美君, 杜念娟. 磷酸盐玻璃国内外发展概况 [J]. *建材世界*, 2009, 30(3): 53–57.

DNA 损伤、染色体损伤等现象,而且可使免疫功能降低,同时餐饮油烟也是引发肿瘤的可疑因素。Yin 等^[10]的研究结果表明,餐饮油烟中含有的一些有害物质对染色体有损伤现象,是引发肺癌的潜在因素。周美龄^[11]的研究结果表明,餐饮油烟中含有的大量脂溶性化合物会经呼吸道进入人体,在此过程中可能会产生肝毒性物质导致肝细胞损伤并影响能量代谢机制。张腾等^[12]的研究结果表明,各餐饮源油烟 PM_{2.5} 值比大气背景值高出数十倍,其中烧烤的油烟 PM_{2.5} 值更是可达 5 659 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。不仅如此,餐饮油烟排放到室外后,会形成更有害、更复杂的光化学烟雾^[13],这些烟雾有的被人们呼吸所吸收,有的则黏附在城市建筑的表面,其中大部分继续悬浮在大气中,降低了大气环境质量,是又一环境公害。

2 餐饮油烟净化技术

国外饮食中煎炸处理较少,所以厨房排放的油烟浓度相对较低。在大型饭店,主要采用热氧化焚烧工艺,即采用热氧化反应,将油烟转化成 CO_2 和 H_2O ;中小型饭店主要采用催化剂净化法,即通过催化氧化燃烧将油滴转化为 CO_2 和 H_2O ,从而达到消除污染和异味的目的^[14]。

目前国内家庭厨房广泛使用的抽油烟机,其工作原理为先采用机械过滤法除去大颗粒的水滴、油滴,再通过叶轮的旋转,一方面为离心力产生惯性分离,另一方面则通过过滤作用对油烟进行净化^[15]。

但是这种方式的净化作用有限,在抽油烟机排放口仍然可以看到明显的烟雾,污染了大气环境^[16]。

现如今餐饮油烟净化的主要技术有如下几种:机械式净化、静电式净化、吸附式净化、过滤式净化、洗涤式净化、生物降解法、复合式净化法和催化燃烧法。

2.1 机械式净化

机械式净化法主要有惯性分离、旋风分离和过滤等。其主要优点是设备简单、运行费用低、压降小,但对于小尺寸的颗粒物去除率很低^[17],一般适用于预处理的情况下进行清洗,或与其他方法组合使用的复合处理。该方法的基本工艺流程见图 1。

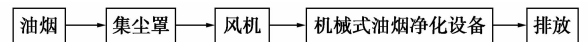


图 1 机械式净化法工艺流程图

2.2 静电式净化

静电净化设备是利用高压电场作用下电子和烟尘粒子碰撞,使烟尘颗粒带电,从而在电场力作用下使带电粒子在除尘区域被捕获,以达到净化分离的目的。其特点是设备占地面积小且净化效率高,但是由于日常维护清洗时会产生二次污染,应用受到了一定的限制。该方法的基本工艺流程见图 2。

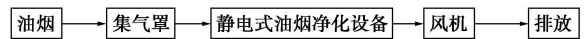


图 2 静电式净化法工艺流程图

(上接第 19 页)

[19] Fyfe W S, Kronberg B I, Leonardos O H. Phosphate release from synthetic glasses and inhibition of phosphate fixation on ferric hydroxide[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1978, 24(4): 455-464.

[20] 贺祯,殷海荣,王薇,等. pH 值对缓释性钾肥溶出性能的影响研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2010, 28(4): 1-4.

[21] Trinchera A, Allegra M, Rea E, et al. Organo-mineral fertilisers from glass-matrix and organic biomasses: A new way to release nutrients. A novel approach to fertilisation based on plant demand[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2011, 91(13): 2386-2393.

[22] Wacławski I, Szumera M, Stoch P, et al. Structural role of Fe in the soil active glasses[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2011, 79: 728-732.

[23] Sułowska J, Wacławski I, Olejniczak Z. Structural studies of copper-containing multicomponent glasses from the $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-CaO-MgO}$ system[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2013, 65: 44-49.

[24] Wacławski I, Szumera M. Review: Reactivity of silicate-phosphate glasses in soil environment[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 468: 246-253.

[25] 许秀成,侯翠红,王好斌,等. 低化学稳定性复杂组分含磷铝硅酸盐玻璃体结构—含磷铝硅酸盐玻璃体结构模型与肥料开发[J]. *中国科学:化学*, 2010, 40(7): 922-926.

[26] Azooz M A, ElBatal H A, ElBadry Ki M, et al. Preparation and application of some phosphoborosilicate glasses containing micronutrients as plant fertilizers[J]. *European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 2006, 47(6): 164-166.

[27] 倪晋山,吴少伯. 玻璃肥料肥效试验(报告二)[J]. *植物生理学通讯*, 1959, (5): 25-31.

[28] 尹思洁,马玉珠. 玻璃肥料栽培平菇的效应[J]. *辽宁农业科学*, 1994, (1): 52-53.

[29] 邢世增. 含硼长效微肥对甜菜有增产效果[J]. *中国糖料*, 1991, (3): 57.

[30] Torrisi B, Trinchera A, Rea E, et al. Effects of organo-mineral glass-matrix based fertilizers on citrus Fe chlorosis[J]. *European Journal of Agronomy*, 2013, 44: 32-37.

[31] Lee H K, Hwang S J, Kang W H. Preparation of $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ eco-glass fertilizers and effect in crop[J]. *Materials Science Forum*, 2005, 486/487: 407-410.

[32] Shaviv A. Advances in controlled release of fertilizers[J]. *Advances in Agronomy*, 2000, 71: 1-49. ■