

淀粉基粘结剂的合成及其在有机复混肥造粒中的应用

谢居清, 李国学, 刘晓霞

(中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘要:以淀粉和黄原胶为主黏料,研究了淀粉粘结剂的合成工艺、基本性能及其在有机复混肥造粒中的应用。实验结果表明,淀粉粘结剂合成适宜的工艺参数是:氧化剂 H_2O_2 、糊化剂、及黄原胶的用量分别是淀粉质量的 6%~10%、6%~8% 和 2%,适宜的氧化温度是 50~60℃。以腐熟的垃圾堆肥和化肥为原料,以 XS-2 和 XS-3 为粘结剂生产的有机复混肥,成粒率大于 90%,颗粒抗压碎力符合国家标准;其全氮、全磷、全钾 7d 内的累计溶出率分别为 80.1%、63.5% 和 65.7%,肥料的养分缓释效果显著。

关键词:淀粉粘结剂;有机复混肥;合成;造粒;缓释

中图分类号:TQ440.4;S143.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)02-0050-04

Synthesis of starch-based adhesive and its application in organic fertilizer granulation

XIE Ju-qing, LI Guo-xue, LIU Xiao-xia

(College of Resources and Environment, Chinese Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: The synthetic process of the starch adhesive and its fundamental characteristics and application in organic compound fertilizer granulation are studied by using corn starch and xanthan gum as the main binding material. The results show that the best technological parameters of starch binder are: 6% - 10% of oxidizing agent (H_2O_2), 6% - 8% of alkali, 2% of xanthan gum, all to the starch weight, and 50 - 60°C of oxidizable temperature. The granulation percentage of organic compound fertilizer which is made from well-composed garbage, chemical fertilizer and XS-2, XS-3 organic binder can be more than 90%, and the granules resist crushing forces can meet the national standard. Its accumulation release of total nitrogen, total phosphorous, total potassium can be 80.1%, 63.5% and 65.7%, respectively, which means the effect of controlled-release of nutrient is notable.

Key words: starch adhesive; organic compound fertilizer; synthesis; granulation; controlled-release

有机废物经堆肥处理可以变废为宝,减少环境污染,也可与化学肥料复混制成颗粒有机复混肥^[1-2]。造粒工序是颗粒有机复混肥生产的关键,而粘结剂又是影响有机复混肥颗粒化生产的关键因素^[3-4]。目前世界上直接以淀粉为原料或对淀粉进行变性处理所得的粘结剂产品已有 2 000 多种^[5-6],但在有机复混肥造粒上的应用研究尚鲜见报道。笔者利用天然玉米淀粉和黄原胶为主黏料合成的淀粉基有机粘结剂作为有机复混肥造粒粘结剂,以探寻淀粉粘结剂的合成及其在有机复混肥造粒上的应用。

1 实验部分

1.1 主要实验材料与设备

粘结剂合成材料:玉米淀粉,工业级;黄原胶,食

品级;硫酸亚铁、氢氧化钠、尿素、双氧水、硫代硫酸钠,均为分析纯。复混肥造粒材料:磷酸二铵、氯化钾、尿素,均为市售化肥。腐熟生活垃圾堆肥来自北京市南宫堆肥厂,粒径 < 0.5 mm。

智能光照恒温培养箱, GZP-250B, 中国南京恒裕电子仪器厂;圆盘造粒机,自制;压力喷雾器,市售。

1.2 粘结剂的合成

向反应器中加入适量 40~50℃ 的温水,将称量好的黄原胶倒入反应器中,搅拌均匀后,加入 100 g 淀粉,搅拌成均匀的浆料,再边搅拌边加入 30% 的双氧水(质量分数,下同),快速将温度升至 55~60℃,氧化 10 min。再加入 20% 的氢氧化钠溶液,搅拌混匀后加入适量的硫酸亚铁溶液,温度保持在 60℃,恒温反应 40 min。边搅拌加入计量好的 20%

收稿日期:2008-10-22

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划课题(2006BAD10B05;2007BAD89B07)

作者简介:谢居清(1968-),男,博士生;李国学(1963-),男,教授,博士生导师,主要从事废弃物处理与资源化研究,通讯联系人,010-62733498, ligx@cau.edu.cn。

硼砂溶液,反应 20 min,再加入尿素适量反应 15 min 后,加入硫代硫酸钠,反应 20 min 后在室温下冷却即可。整个反应都在水浴中进行。

1.3 复混肥的造粒

将计量好的垃圾堆肥和无机化肥混匀后放入圆盘造粒机中,开启电源,调整好圆盘的倾斜角度和转动速度,待物料充分混匀后,用高压喷壶向物料中喷入造粒粘结剂,造粒结束后将颗粒放入烘箱中烘干备用,烘干时温度要低于 75℃,防止养分的挥发损失。

1.4 产物测定

有效粒指抗压碎力 ≥ 6 N,且粒径在 2~6 mm 的颗粒肥料。返料率为有机复混肥中有效粒以外的颗粒和未成粒的物料质量占造粒总物料质量百分数。随机抽取样品颗粒 30 粒,然后测定每个颗粒的抗压碎力,取其平均值,即为其抗压碎力。

养分释放特性的分析方法:称取 3~4 cm 粒径的颗粒肥 5.0 g,然后加入 100 mL 的去离子水,将样品静置于 30℃ 的恒温培养箱中,分别于 0、24、48、72、96、120、144、168 h 取样,过滤后摇匀后再进行分析测定。全氮采用凯氏法进行测定,全磷采用钼锑钒比色法进行测定,全钾采用火焰光度法测定。

2 结果与分析

2.1 影响粘结剂黏度的因素

提高氧化反应的温度,可以明显地缩短反应时间,提高反应产物的流动性和稳定性,但粘结剂黏度随着氧化温度的增加先升高后下降。在实验中发现适宜的氧化温度为 60℃ 左右,此时粘结剂的黏度均在 100 mPa·s 以上,在该范围以外的氧化温度,会导致粘结剂的黏度迅速下降。在 20℃ 的氧化温度时,其粘结剂的黏度几乎为零,由此看出过高、过低的温度都会影响到粘结剂的黏度。

综合考虑氧化条件的难易程度、原料成本、产品性能等,选择 H_2O_2 作为氧化剂。在其他条件保持相对稳定的情况下,增加氧化剂用量可以加速氧化进程。随着氧化剂数量的增加,粘结剂的黏度呈现出下降趋势,当氧化剂的用量不超过淀粉质量的 12% 时,其黏度还是能保证复混肥造粒需求的。氧化剂用量太少,淀粉氧化不完全,产品的稳定性和流动性差,严重影响产品的贮存期;若氧化剂用量过大,则淀粉氧化过度,导致粘结剂的黏度过低,甚至失去应有的粘结能力。以双氧水为例,其用量以淀粉质量的 6%~10% 为宜。

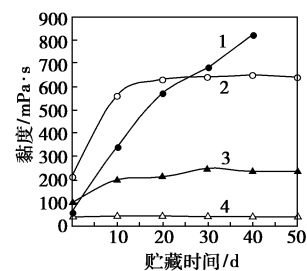
以氢氧化钠作为糊化剂,调节反应体系的 pH,保证碱性氧化条件,同时又可与淀粉中的羟基结合,破坏部分氢键,降低糊化温度,同时又可以使氧化淀粉的羧基变成钠盐,增加亲水性与溶解性。结果显示,氢氧化钠用量增加使粘结剂的黏度逐渐增加,但当其用量相于淀粉质量的 6%~8%,黏度达到 100 mPa·s 以上,再增加其用量则粘结剂的黏度则呈现出下降趋势,同时体系中易产生较多的泡沫,对后续颗粒肥造粒加工产生不利影响。而用量太少会造成淀粉糊化不充分,同样影响到颗粒肥的造粒效果。

黄原胶既是反应的主黏料,又是氧化淀粉的改性剂,可明显改善胶液的黏度和干燥速度,而且具有流动性好、抗结皮抗凝冻性强的特点。同时它又是一种水溶性非常好的高分子分散剂,可提高粘结剂的稳定性。随着黄原胶的用量增加,粘结剂的黏度逐渐增大,二者呈现出幂指数增长关系。作为颗粒肥的粘结剂黏度不能过高,同时要求雾化效果要好,当黄原胶的用量控制在淀粉质量的 2% 以下,粘结剂的黏度均在 250 mPa·s 以下,满足颗粒肥造粒的要求。

2.2 粘结剂的基本性能分析

2.2.1 贮藏稳定性

粘结剂的稳定性是衡量粘结剂性能的基本指标之一,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^[7]。通过综合性能评价筛选出 XS 系列粘结剂 4 种,在室温下测定其贮藏稳定性。XS-1、XS-2 和 XS-3 粘结剂主黏料选用玉米淀粉和黄原胶,XS-4 粘结剂选用玉米淀粉作主黏料;XS-1 粘结剂的氧化剂用量为淀粉质量的 5%,而 XS-2 和 XS-3 粘结剂的氧化剂用量 7%,XS-2 的氧化时间 40 min,XS-3 氧化时间 50 min,其他条件基本一致,按上述工艺进行粘结剂的合成。图 1 可看出 XS-1、XS-2、XS-3 有机粘结剂的黏度随着贮藏时间延长



1—XS-1;2—XS-2;3—XS-3;4—XS-4

图 1 XS 型系列粘结剂的黏度与贮藏时间的关系

均有程度不同提高,其中 XS-1 的黏度增加最为显著,在第 40 d 左右的时候,黏度达到 850 mPa·s,已成为凝胶状态,不适于造粒,这种类型的粘结剂应尽早使用,不宜长时间保存。而 XS-4 粘结剂的黏度较低,在贮藏期内变化不大,其黏度值一直维持在 40 mPa·s 左右,而 XS-2、XS-3 在贮藏过程中,在前 10 d 内有着较大幅度的增加,而后趋于稳定状态,保存期可达 2 个月。

2.2.2 生物毒性

粘结剂的生物毒性可用发芽率指数 GI(%) 来判定,从理论上讲 $GI < 100\%$ 就可判定具有生物毒性^[1]。由表 1 可以看出,4 种 XS 有机粘结剂原液的 GI 值均小于 100%,表明其对植物生长发育具有抑制作用。当粘结剂含量为 10% 时,4 种粘结剂的 GI 值均大于 95%,而 XS-3 粘结剂的 GI 值高于 100%,基本没有生物毒性,而当粘结剂的用量 $\leq 1\%$ 时,4 种粘结剂的 GI 值均大于 100%,表明其具有促进种子萌发的作用。

表 1 不同浓度条件下 XS 粘结剂的发芽率指数 GI/%

粘结剂质量分数/%	0.1	1.0	10	100
XS-1	113.7	113.2	96.1	82.3
XS-2	108.9	109.0	95.8	77.6
XS-3	115.2	114.5	102.6	89.4
XS-4	106.0	103.6	95.4	75.3

2.3 不同粘结剂对有机复混肥有效粒径及返料率的影响

国家复混肥标准 GB 18877—2002 规定,有机复混肥颗粒以 2~6 mm 粒径范围内为达标粒径颗粒。若仅从达标颗粒含量和返料率评价粘结剂的造粒性能,将无法分清小于 2 mm 和大于 6 mm 颗粒对返料率的影响情况。在实际生产中,产生的大于 6 mm 的颗粒需经破损筛分后才能再进行生产,而小于 2 mm 的细粒可直接返料利用。所以在评价不同粘结剂的造粒性能时,应从达标颗粒含量、返料率和大于 6 mm 颗粒含量来综合评价(见表 2)。XS-2 和 XS-3 成粒率高,颗粒大小均匀、整齐,符合造粒的粒径要求。

表 2 不同粘结剂所造有机复混肥颗粒的评价指标

处理	达标颗粒含量/%	返料率/%	粒径大于 6 mm 颗粒含量/%
XS-1	33.6	66.4	13.6
XS-2	60.9	39.1	
XS-3	77.1	22.9	0.3
XS-4	57.6	42.4	

2.4 XS 型有机粘结剂对颗粒抗压碎力的影响

经过测试 4 种粘结剂成粒的平均抗压碎力均大于 6 N,符合国家标准(GB 1887—2002)规定。分不同粒径段进行了颗粒抗压碎力测定,结果如表 3 所示。总的来看,肥料颗粒的粒径在 1~4 mm 范围内,抗压碎力随着粒径增大有逐渐增大的趋势,粒径在 3~4 mm 的颗粒肥,其抗压碎力最大,粒径大于 4 mm 的又呈现出下降趋势。其原因可能是有机粘结剂的分子结构中含有大量分枝,团粒过程中对有机复混肥物料的作用主要靠分子间力、分枝渗透及其亲和力。除 XS-4 所形成的 1~2 mm 颗粒不符合国家标准外,其他颗粒均符合国家标准。其中 XS-2 和 XS-3 粘结剂所形成的颗粒抗压碎力较大,这即与 XS-2 和 XS-3 粘结剂的黏度大,粘结力强有关,也与二者雾化效果好,布胶均匀有一定的相关性,从而使物料与粘结剂均匀接触,形成的颗粒大小均匀,抗压碎力强;而 XS-4 黏度低,形成的颗粒团聚力小,颗粒不紧密,抗压碎力小。

表 3 不同粘结剂所造有机复混肥颗粒的平均抗压碎力

粘结剂	抗压碎力/N				
	1~2 mm	2~3 mm	3~4 mm	4~5 mm	平均
XS-1	6.8	7.4	18.	16.2	12.1
XS-2	8.7	12.3	21.2	18.6	15.2
XS-3	8.4	17.6	27.8	22.4	19.1
XS-4	3.1	6.1	7.8	6.8	6.0

2.5 粘结剂对颗粒复混肥养分释放性能的影响

2.5.1 不同颗粒有机复混肥氮素的累计释放

利用 XS-2 和 XS-3 粘结剂生产的颗粒有机复混肥,其全氮的释放规律基本相同。由图 2(a)看出在 0~24 h 内,2 种颗粒肥的全氮释放都比较快,成直线上升趋势,这可能主要是表面的尿素直接溶解造成的。XS-2 的颗粒肥一直维持到 96 h 其释放速度才逐渐放缓,到第 7 d 时溶出率达到 80.1%;而 XS-3 的颗粒肥在 24 h 后有一个缓慢释放期,这可能是水分渗透到颗粒内部的速度较慢的缘故,在 48~72 h 之间,有一个快速释放期,而后一直保持较为平缓的释放速度,其全氮溶出率与 XS-2 的颗粒肥保持 15% 的差距,直到第 7 d 溶出率才达到 65.0%。使用粘结剂造粒以后,氮素溶解析出的比较慢,达到缓释的要求,对于保肥提高肥效有着积极的作用。与此同时也发现,使用不同的粘结剂,可以获得氮素养分释放规律不同的颗粒肥。

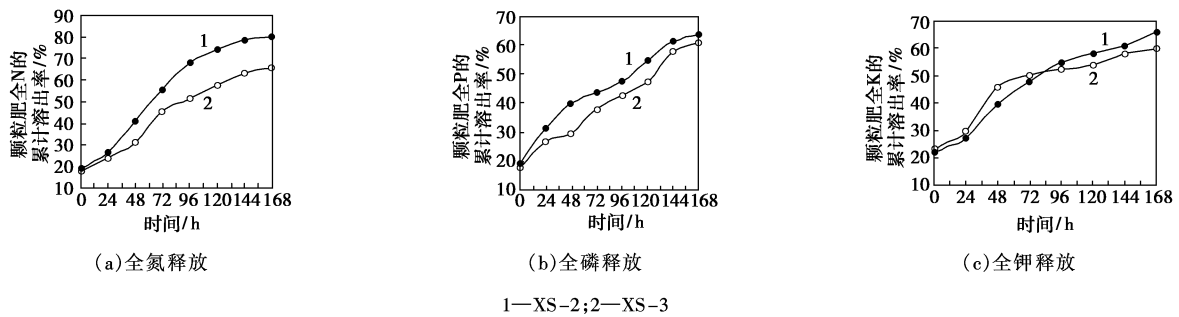


图2 不同颗粒肥全氮、全磷、全钾随时间的累计释放

2.5.2 不同颗粒有机复混肥磷的累计释放

由图2(b)看出,2种颗粒肥在7d内,磷的累计溶出率均小于70%。在0~24h内,2种颗粒肥磷的溶出率成直线上升趋势,而在24~168h内,利用XS-2粘结剂制成的有机颗粒复混肥,其磷的溶出率一直保持着较快的溶出速度,其累计溶出率达到63.5%。但对于XS-3粘结剂制成的有机颗粒复混肥,在24~48h内,其溶出率变化比较缓慢,磷的溶出量较少,而后才呈现出较快的溶出速率,到第7d,总溶出率才达到60.8%。这样较低的溶出速率和缓慢的释放速度,有利于植物对磷的吸收利用,降低磷的土壤固定。同时施入的有机肥也起到改良土壤、培肥地力、减少土壤磷固定的作用。

2.5.3 不同颗粒有机复混肥全钾的累计释放

图2(c)显示2种颗粒肥对钾同样缓释作用显著,7d内的累计溶出率最高才达65.7%。XS-3的颗粒肥在前72h,其溶出速率较快,累计溶出达49.8%,而后在72~168h间,溶出速率逐渐放缓,累计溶出59.8%。而XS-2的颗粒肥在0~96h内,钾的溶出速度较快,成直线上升趋势,累计溶出54.7%,而后趋于平缓,到168h累计溶出65.7%。

3 结语

以淀粉和黄原胶为主黏料生产有机复混肥粘结

剂的最佳工艺参数主要有:黄原胶的质量为淀粉的2%,氧化剂(H_2O_2)为6%~10%,糊化剂NaOH为6%~8%,氧化温度为50~60℃,以及氧化时间40min。此工艺简单,成本低,无污染。在造粒用量范围内,粘结剂基本没有生物毒性,发芽率指数大于等于100%。以XS-2和XS-3粘结剂生产的颗粒肥,成粒率大于90%,颗粒大小均匀,抗压碎力大于6N,符合国家标准;其全N、全P、全K在7d内的累计溶出率最高分别为80.1%、63.5%和65.7%,具有缓释作用。

参考文献

- [1] 李国学,张福锁.固体废物堆肥化与有机复混肥生产[M].北京:化学工业出版社,2000,260-262.
- [2] 尹守东,王凤友,李玉文.城市污泥堆肥林地应用研究进展[J].东北林业大学学报,2004,32(5):58-60.
- [3] 陈荣平,李海涛.助剂对复混肥成球及其强度的影响[J].化学工业与工程技术,2001,22(5):12-13.
- [4] 窦富根,邹斌,史吉平等.二次加工的复混肥的发展趋势及造粒新技术[J].土壤肥料,1999(2):3-5.
- [5] 李颜明,刘晓霞,李国学,等.淀粉粘结剂在有机复混肥造粒中的应用[J].中国生态农业学报,2007,15(3):29-31.
- [6] Imam S H, Gordon S H, Mao Lijun, et al. Environmentally friendly wood adhesive from a renewable plant polymer: Characteristics and optimization [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73: 529-533.
- [7] 朱敏,李仲谨.氧化玉米淀粉的研制及稳定性的探究[J].化学与粘胶,2004(6):327-329. ■

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼2713室