

水泥-粉煤灰基植生固沙材料的正交优化和氮、磷、钾初期释放速率研究^{*}

曲烈, 乐俐, 杨久俊, 赵素宁

(天津城市建设学院 材料科学与工程系, 天津 300382)

摘 要: 以本实验室设计的配方来制备水泥-粉煤灰基固沙材料, 以 3~4 个月释放期的美国 Osmocote 14-14-14 为控释肥肥源, 以 PAM、自制 SAP1 和 SAP2 为吸水保水剂, 采用沙柱法对植生固沙材料的吸水剂种类、吸水剂用量、肥料用量和水灰比材料参数进行正交优化试验, 研究材料参数与 NPK 释放速率和材料抗压、抗折强度的关系。结果表明, 影响 N 释放速率的主要因素是肥料用量和吸水剂种类, 影响抗折强度的主要因素是水灰比和吸水剂种类, 优化配方是 1.5% PAM, 0.8 g Osmocote/100 g 沙和水灰比为 1.2。在水泥-粉煤灰基固沙材料中 NPK 的 28 d 初期释放量大小顺序为 K>N>P, 其原因是水泥基材料富钾和固磷特性使得增 K 减 P, 水泥基材料毛细孔多孔特征使得 N 将以气态氨和液态铵释放。N 的初期释放率受 N 的水溶肿胀和控释肥薄膜孔缝扩大速度的影响。

关键词: 植生固沙材料; 控释肥; 吸水剂; 正交试验; N 初期释放

中图分类号: S157.2; S688.4

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2010)03-0148-05

Study on the N, P, and K Initial Release Rates and Orthogonal Optimization of Cement-fly Ash-based Plant-growing Fixing-sand Materials

QU Lie, YUE Li, YANG Jiurjun, ZHAO Shurning

(Department of Materials Science and Engineering, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300382, China)

Abstract: Using 3~4 months release period Osmocote 14-14-14 made in the United States as controlled release fertilizer source, PAM, SAP1 and SAP2 as water absorbents, and cement-fly ash-based sand-fixing materials made by our laboratory formula as sand-fixing materials, types of absorbent, absorbent dosage, fertilizer usage and water cement ratio of cement-fly ash-based plant-growing fixing-sand materials were orthogonally optimized by the sand column leaching method. The relationship among the material parameters, the release rate of N, P, K, and compressive strength and flexural strength of materials was investigated. The results showed that the main factors affecting the N release rate are fertilizer usage and the type of water absorbent, and the main factors affect flexure strength are water cement ratio and water absorbent usage. The optimizing formula is 1.5% PAM, 0.8 g Osmocote/100 g sand and water cement ratio of 1.2. In cement-fly ash-based sand-fixing materials, the order of 28 days initial release of N, P, and K is K>N>P since potassium rich and fixing-phosphorus of cement-based materials made K reduced and P increased; and the porous feature of cement-based materials makes the N released by gaseous ammonia and liquid ammonia. The crack extension rate and water soluble swelling of controlled-release fertilizer outside film will affect the initial release rate of N.

Key words: plant-growing sand-fixing material; controlled-release fertilizer; absorbent agent; orthogonal experiment; N initial release

* 收稿日期: 2009-12-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(50772071)

作者简介: 曲烈(1958-), 男, 高级工程师, 硕士生导师, 主要从事环境生态材料研究。E-mail: gul@tjuci.edu.cn

黄河是中华民族的母亲河,但是黄患- 黄河水土流失问题一直困扰着黄河中下游流域的人民。“黄河斗水,泥沙居七”,黄河下游河道年平均输泥沙量多达 16 亿 t 之巨,把这些泥沙按 1.0 m × 1.0 m 垒砌成堤坝,可围绕地球赤道近 30 周。由于黄河中上游流域泥沙大量进入黄河,既造成河道淤积、河床抬高(10 cm/a)、不断被动地加高黄河大堤,使黄河成为世界上著名的地上悬河,存在着极大的灾害隐患,像一把利剑一直悬在下游人民的头上。

治理黄河上中流域的水土流失可以借鉴现有不同工程领域技术经验。比如近些年来国内学者对黄河泥沙来源区的泥土流失特点进行的生态性治理研究^[1];我国中南部交通、水利部门抗水固化土壤的成功经验^[2];西北地区沙漠化化学固沙方法的有益探索^[3-4];我国高速公路建设中的客土喷播技术经验^[5],虽然以上研究对固结黄河泥沙方法提供了有益参考,但均未针对黄河泥沙来源区泥土流失特点进行专门研究。本文提出的化学固沙+ 植物固沙的研究思路——利用水泥- 粉煤灰基材料制备水肥控释型植生固沙材料尚未见任何报道,所以应对用于固沙的水泥- 粉煤灰基材料及在该材料中控释肥的释放特征和释放机理进行深入研究。国内外对水泥基化学固沙材料进行了许多研究,但水泥基材料的凝结时间长、流动性差、抗折强度低等因素将影响其应用,故必须进一步改性。国外对于控释肥释放动力学模型、释放机理进行了许多研究^[6-7],国内杜建军等人对黏土、沙、沸石+ 土等不同介质中 N 肥的释放速率进行了研究^[8],表明当 Luxecote 肥料掺入不同介质后,在多孔吸附特征的沸石+ 土介质中 N 肥的初期释放率最低,但没有研究 P、K 肥的初期释放率及控释肥在水泥基材料中释放特征和释放机理。为此,本文采用多指标正交优化设计水泥- 粉煤灰基植生固沙材料的配方,并探索“水泥- 粉煤灰基材料”体系中,水泥基材料对控释肥 N、P、K 初期释放率的影响,以阐明在水泥- 粉煤灰基植生固沙材料中控释肥 N、P、K 的释放特征。

1 材料与方法

1.1 实验原料与仪器

水泥为 42.5 强度等级普通硅酸盐水泥,天津振兴水泥厂生产;粉煤灰为 II 级粉煤灰,天津热电厂生产。吸水剂为聚丙烯酰胺(PAM,分子量 5 百万,白色粉末,粒径 2 mm,天津科威公司提供)、高吸水树脂(SAP2,天津大江公司提供,粒径 2 mm,吸水倍率为 200 g/g)、高吸水树脂(SAP1,自制,粒径 2

mm,吸水倍率为 200 g/g)。控释肥为 Osmocote 14-14-14(奥绿,醇酸树脂包膜,美国施可得公司产)。

1.2 实验过程

1.2.1 水泥- 粉煤灰基植生固沙材料的制备 植生固沙材料制备方法按《水泥胶砂性能试验方法》进行。水泥- 粉煤灰基植生固沙材料配方为水泥:粉煤灰:石膏:CaO= 28: 66: 1: 5。W/C 根据试验要求分别取 0.9, 1.0, 1.2, 可满足喷施施工的需要。植生固沙材料配方设计见表 1。

表 1 正交实验设计

编号	A	B	C	D
1	PAM	0.8	0.9	1.0
2	SAP1	1.0	1.0	1.5
3	SAP2	1.5	1.2	2.0

注:表中行列分别为因素和水平。A- 吸水剂种类, PAM、SAP2 为商购, SAP1 为自制; B- 肥料量用量 g/100g 沙; C- 水泥基胶凝材料的水灰比; D- 吸水剂占水泥基胶凝材料中水泥的百分比(%)。

1.2.2 水泥- 粉煤灰基植生固沙材料的测定 力学性能采用竞远机械设备有限公司产 WEW-600B 型液压万能试验机,并按《胶砂力学性能试验方法》进行。NPK 释放速率测试方法: N 采用北京普析公司产 T6 新世纪型紫外可见分光光度计测定; P、K 采用火焰光度仪器测定; 微观结构分析采用日本 KEYENCE 公司产 VHX-600E 型超景深三维显微镜进行材料和肥料的微观结构分析。

1.3 正交实验设计

由前期探索实验可知,水泥- 粉煤灰基植生固沙材料对 NPK 的释放和强度的影响,肥料种类、肥料用量、吸水剂种类、吸水剂用量、W/C 等是主要影响因素,因此,选用 4 因素 3 水平的正交表 L₉(3⁴) 安排正交实验。表 1 是正交实验的因素与水平,表 2 是具体的实验方案。

1.4 实验装置及实验操作

实验方案按照正交表、NPK 释放速率测定实验装置按沙柱法进行实验,沙柱法具体操作如下:取适量细沙用蒸馏水冲洗,洗净后晾干并通过 2 mm 筛,收集筛后沙子以备使用。取统一规格的 600 ml 矿泉水瓶若干,用 2 层无纺布封口。先装入 400 g 沙粒,再取一定量蒸馏水加入沙柱,以沙柱达到水分饱和并且没有蒸馏水从滤布处渗出为标准。浇注含有控释肥和吸水剂的水泥基固沙材料,约 3~ 6 mm 厚,室温密封养护 7 d。然后加蒸馏水 150 ml, 7 d、14 d、21 d、28 d 后收集滤液并测定氮、磷、钾养分溶出量。采用紫外可见分光光度计过硫酸钾氧化法测总氮,火焰光度法测总磷和总钾。

2 结果与分析

2.1 正交实验的结果分析

将 ABCD 作为 4 因素 3 水平进行直观(极差)分析,由表 2 可知 7 号试验的功效系数 d 最小为 0.45,其组合条件为即 PAM、肥料量用量 0.8 g/100 g、水灰比 1.2、吸水剂用量为 1.5% 的水泥基胶凝材料的重量。因子与指标的关系如图 1 所示,影响 N 释放速率的主要因素是肥料用量和吸水剂用量,影响抗折强度的主要因素是水灰比和吸水剂种类。

2.2 水泥-粉煤灰基固沙材料对 NPK 的初期释放率影响

图 2a 为优化配方材料包膜肥料养分溶出累积曲线,其 N、P、K 溶出呈现不同的特征。N、P、K 肥第一周养分释放率分别为 18.24 mg/L、14.65 mg/L、

L、410.17 mg/L,28 d 养分溶出累积期间内,N 肥释放曲线呈现“S”型,P、K 肥释放曲线呈现“L”型。图 2b 为包膜肥料释放速率曲线。由曲线可以看出包膜肥料养分初期释放速率呈现复杂的“多峰”型曲线分布。N、P、K 肥料的养分上升阶段增加程度存在明显差异。N、P、K 在 28 d 内最大值分别为 53.57 mg/L、14.65 mg/L、600.96 mg/L。

图 3 为优化配方固沙材料 28 d 的 ×100、×1000 超景深显微照片。28 d 时膜内肥料水溶浓度过高,肥料由于压力作用通过膜层孔隙渗入水泥基材料中,图 3b 中的白色物质为肥料养分,由于养分中的氨根离子在碱性水环境中易生成液态铵将会填充水泥石空隙;图 3a 中的水泥石空隙被膜内溶出 N 肥所填充,导致结构致密度降低和强度下降。

表 2 正交试验结果与极差分析

序号	试验因素				养分含量/(mg·L ⁻¹)					功效系数					总功效 系数 d
	A	B	C	D	N	P	K	σ _c /MPa	σ _f /MPa	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	
1	1	1	1	1	134.58	44.89	1373.83	8.88	0.85	0.74	0.75	0.64	0.93	0.70	0.75
2	1	2	2	2	148.11	26.26	1316.63	7.80	0.90	0.82	0.44	0.62	0.81	0.74	0.67
3	1	3	3	3	174.03	59.93	2139.33	7.04	0.76	0.96	1.00	1.00	0.73	0.63	0.85
4	2	1	2	3	156.98	18.22	1544.46	8.20	0.94	0.86	0.30	0.72	0.86	0.78	0.66
5	2	2	3	1	161.67	5.83	1266.03	8.35	0.84	0.89	0.10	0.59	0.87	0.69	0.50
6	2	3	1	2	181.62	44.92	1835.11	9.13	1.21	1.00	0.75	0.86	0.95	1.00	0.91
7	3	1	3	2	154.71	5.87	825.26	8.51	0.81	0.85	0.10	0.39	0.89	0.67	0.45
8	3	2	2	3	163.63	30.86	991.91	7.67	0.82	0.90	0.51	0.46	0.80	0.68	0.65
9	3	3	1	1	161.75	25.71	1185.35	9.59	1.20	0.89	0.43	0.55	1.00	0.99	0.73
K ₁	2.26	1.86	2.30	1.98											Σ= 6.17
K ₂	2.07	1.82	2.06	2.03											
K ₃	1.84	2.49	1.80	2.16											
R	0.05	0.07	0.06	0.02											

注: (1) N、P、K、σ_c、σ_f 的功效系数分别为 d₁、d₂、d₃、d₄、d₅; (2) d= (d₁·d₂·d₃·d₄·d₅)^{1/5}; (3) N、P、K 取值越低越好,σ_c、σ_f 取值越低越好,总功效系数也是取值越低越好。

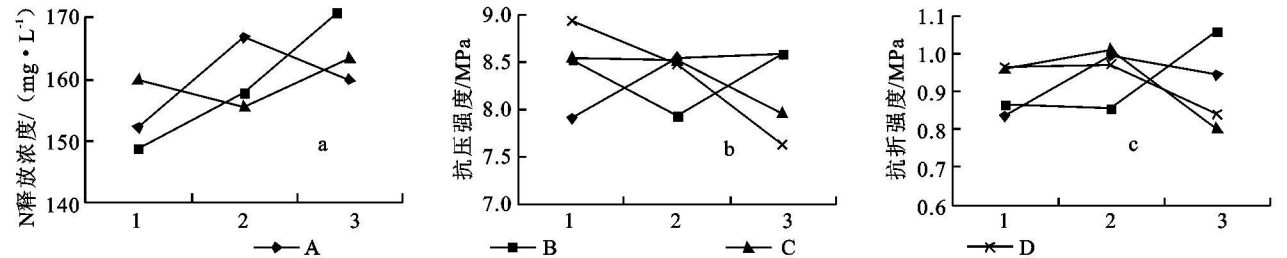


图 1 因素、水平与指标的关系

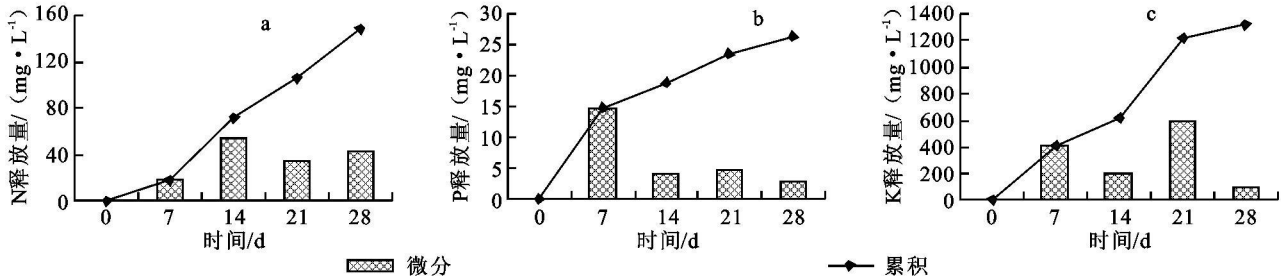


图 2 优化配方固沙材料 N、P、K 累计释放和释放率曲线

2.3 吸水剂用量和 W/C 对材料抗压、抗折强度影响

从图 1 可以看出, 影响抗压强度的主要因素是吸水剂用量和吸水剂种类, 影响抗折强度的主要因

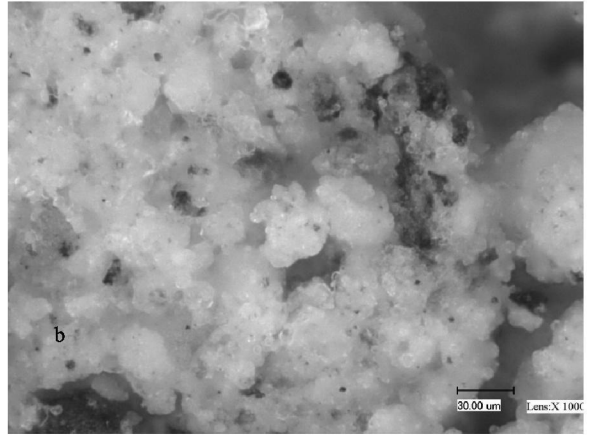
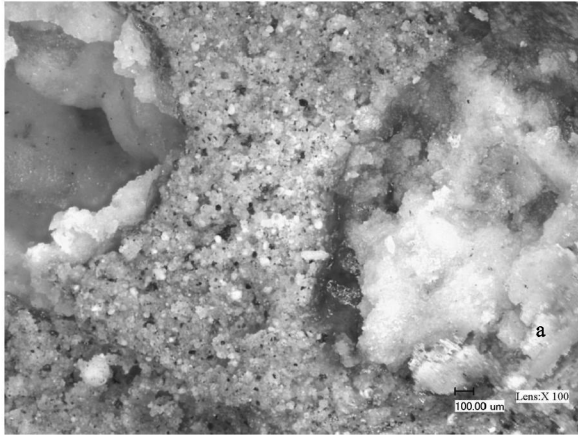


图 3 优化配方固沙材料 28 d 超景深显微照片

增加吸水剂用量后使水泥砂浆 28 d 的抗压强度显著下降, 表明加入吸水树脂后, 一方面由于它良好的吸水保水性, 在与水泥砂浆混合均匀后, 树脂会吸收水分变成凝胶并将水分储存起来, 这样即使在干燥环境中水分也不易蒸发到空气中; 另一方面, 由于它的吸水保水性使得水化时凝胶释放出水分变成空孔而导致水泥石结构疏松。随着龄期的延长, 树脂凝胶释放水分供水泥水化, 水泥凝胶结构发展, 树脂逐渐被限制在毛细孔隙中, 溶解于水的树脂颗粒絮凝在一起。在水化凝胶(包括未水化水泥颗粒)的表面形成聚合物密封层, 聚合物密封层粘结了骨料颗粒的表面及水泥水化凝胶与水泥颗粒混合物的表面。因此, 水泥石中的较大孔隙均有粘结性的树脂。当水泥砂浆受压时, 聚合物相就如同砂浆中的孔隙一样, 因此, 树脂掺量较高时使抗压强度降低。另外, 树脂属于有机高分子材料, 这种材料的弹性模量远低于水泥石的弹性模量, 使水泥砂浆的弹性模量降低。增加 W/C 将使水泥砂浆 28 d 的抗折强度显著下降, 表明加入提高 W/C, 不仅使得水泥石空隙增加, 而且界面结构疏松(对抗折强度影响更明显), 导致抗折强度下降。

3 讨论

土壤中 N、P、K 的不同转化形态与固沙材料中 N、P、K 释放特征有关。N 肥的转化实际上是连续三个反应过程: 氨基化作用、氨化作用和硝化作用。前两步是通过异养性生物进行的, 第三步基本上是由土壤中的自养性微生物来完成的。硝化作用由氨化后的 NH_4^+ 变成 NO_3^- , 这种生物氧化的作用

素是水灰比和吸水剂种类。当吸水剂用量为 1% ~ 2% 时固沙材料的抗压强度为 7.63~ 8.94 MPa。当 W/C 为 0.9~ 1.2 时固沙材料的抗折强度为 0.80~ 1.01 MPa。

叫做硝化作用。在通气良好的土壤中, 硝化作用的结果形成氢离子。因此, 当氨态氮肥和许多有机氮肥转变成硝酸盐时, 释放出的氢离子可导致土壤的酸化。土壤中磷的转化与其形态有关。土壤中的磷一般分为有机的和无机的两类。磷酸盐也可以同土粒作用形成不溶性的土粒-磷酸盐复合物。而水溶性的磷为磷酸盐离子, 土壤中磷的各种形态存在动态平衡: 有机结合态磷 \rightleftharpoons 土壤溶液磷 \rightleftharpoons 相对不溶性的磷酸铁、铝和黏粒化合物。在石灰性土壤中, 磷与钙作用, 生成磷酸二钙和磷酸八钙, 最后大部分形成稳定的羟基磷灰石。影响磷的转化因素主要是土壤 pH、 Ca^{2+} 浓度和 H_2PO_4^- 的浓度。很明显, 在碱性条件下将降低磷的这种转化, 因此磷肥以施在碱性土壤中肥效较低。土壤中钾的转化与其离子形态有关。呈离子状态硫酸钾和氯化钾施入土壤后, 一部分被植物吸收利用, 另一部分则被胶体吸附。在中性和石灰性土壤中代换出 Ca^{2+} , 分别生成 CaSO_4 和 CaCl_2 。 CaSO_4 属微溶性物质, 随水向下淋失一段距离后沉积下来, 能堵塞孔隙, 造成土壤板结。在干旱和半干旱地区, 则会增加土壤水溶性盐的含量。在中性和石灰性土壤上长期施用硫酸钾和氯化钾, 应配合施用有机肥。杜建军等人对不同介质中氮肥的溶出率进行了研究^[8], 表明 Luxecote 肥料掺入不同介质后, N 在沙、土壤+沙、土壤、土壤+沸石中的溶出率依次降低, 其原因是 N 的溶出率与介质的吸持量和吸持强度成正比。

同样, 水泥基材料内碱性水环境对 N、P、K 的释放速率有着重要影响。常见硅酸盐水泥制备植生固沙材料时, 未经改造的孔隙间碱性水环境 pH 值

高达 12.5~13.5, 植物难以生长, 故需要改造。使其既要保持水泥水化物的稳定性, 又要保持植物的可生长性。常见草生植物的 pH 值一般要求在 5~8 左右。而水泥水化物要求的最低碱度 pH 值一般不小于 11, 否则将导致混凝土强度和耐久性不良。董建伟等人^[9]研究了绿化混凝土中水泥石孔隙结构特征和孔隙中碱性水环境对肥效的影响。铵态氮肥在碱性水环境下分解为氨气, 如能被阻隔滞留有一定厚度的水泥基材料中, 将有利于肥料控释能力的增加。水泥水化时会产生大量 K^+ , 故 K 肥在碱性水环境下肥效基本不受影响。磷肥在孔隙内碱性水环境下形成缓释效应。

另外, 控释肥料本身的结构也会影响 N、P、K 的释放特征、动力学模型和释放机理。Kochba 等提出包膜肥料的养分释放是水蒸汽通过疏水性聚合膜扩散进入包膜颗粒内, 最后使膜膨胀或破裂, 从而导致包膜颗粒内饱和溶液的加速外流^[10]。包膜肥料控释机理可用渗透和扩散机理解释。渗透机理为土壤中水分通过半透膜渗透至核心, 使氮肥溶解成为饱和溶液再通过半透膜反向渗透, 缓慢释放于土壤中。扩散机理为土壤中的水分和肥料通过多孔介质孔道扩散传递。控释包膜肥料养分释放曲线呈现“L”或“S”型, 其内在原因是: 缓释肥料前期包膜较完整, 水分通过树脂膜表面微孔及裂纹进入肥料内部并迅速溶解养分, 通过扩散作用向膜外运移。此时养分释放的速率受膜表面微孔及裂纹数量影响较大, 同时养分扩散时受孔径的大小、曲折程度影响较大, 因此养分初期释放速率较低, 养分累积增加较慢; 中期由于介质中溶液的溶解或溶蚀作用及膜内饱和溶液溶胀作用, 包膜肥料表面破损或孔径增大, 养分释放速率和累积释放量迅速增大, 并在肥芯完全溶解时达到最大值; 后期由于肥料膜内固体养分完全溶解, 使得由此时起膜内养分浓度迅速降低, 养分溶出率逐渐下降且养分释放趋近于最大值。

4 结 论

(1) 影响 N 释放速率的主要因素是肥料用量和吸水剂用量, 影响抗折强度的主要因素是水灰比和

吸水剂种类。

(2) 优化配方是 1.5% PAM, 0.8 g Osmocote 14-14-14/100 g 沙和水灰比为 1.2。在水泥-粉煤灰基固沙材料中 N、P、K 28 d 初期释放量大小顺序为 $K > N > P$, 其原因是水泥基材料富钾和固磷特性使其增 K 减 P, N 肥在多孔特征水泥基材料中将以气态氮和液态铵释放。

(3) N 的初期释放率受水溶肿胀和控释肥薄膜孔隙扩大速度的影响, 即水分通过膜上微孔渗透到膜内增加了膜内渗透压力, 造成膜的膨胀, 膨胀增大了微孔, 使养分从增大的微孔中释放出来。

参考文献:

- [1] 张金屯. 黄土高原植被恢复与建设的理论和技术问题[J]. 水土保持学报, 2004, 18(5): 120-124.
- [2] 韩苏建, 郭敏霞, 李宁. 黄土地区渠道防渗固化剂初探[J]. 水土保持通报, 2005, 25(2): 60-62.
- [3] 王银梅, 韩文峰, 谔文武. 化学固沙材料在干旱沙漠地区的应用[J]. 中国地质灾害与防治学报, 2004, 15(2): 78-81.
- [4] 严亮, 杨久俊. 新型化学固沙材料的研究现状及其展望[J]. 材料导报, 2009, 23(5): 51-54.
- [5] 芮少权, 张宇, 王永海. 黄土地区公路边坡客土喷播试验研究[J]. 公路交通科技, 2007(8): 155-158.
- [6] Shaviv A, Smadar R, Zaidel E. Model of diffusion release from polymer coated granular fertilizers[J]. *Envir. Sci. & Tech.*, 2003, 37: 2251-2256.
- [7] Shaviv A, Smadar R, Zaidel E. Statistically based model for diffusion release from a population of polymer coated controlled release fertilizers[J]. *Envir. Sci. & Tech.*, 2003, 37: 2257-2261.
- [8] 杜建军, 廖宗文, 毛小云, 等. 控/缓释肥在不同介质中的氮素释放特性及其肥效评价[J]. 植物营养与肥料学报, 2003, 9(2): 165-169.
- [9] 董建伟. 绿化混凝土上植物生长所需营养元素及供给[J]. 吉林水利, 2004, 9(3): 165-169.
- [10] Kochba M, Grambash S, Avnimelech Y. Studies on slow release fertilizers: Effect of temperature, soil moisture and water vapor pressure [J]. *Soil Sci.*, 1990, 149(6): 339-343.