



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105585380 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201510974597. 4

(22) 申请日 2015. 12. 23

(71) 申请人 成都新柯力化工科技有限公司

地址 610091 四川省成都市青羊区蛟龙工业
港东海路 4 座

(72) 发明人 陈庆 孙丽枝

(51) Int. Cl.

C05G 3/00(2006. 01)

C05G 3/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种由氧化石墨烯改性的复合肥增效剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于农作物肥料领域,具体涉及一种由氧化石墨烯改性的复合肥增效剂及其制备方法。该增效剂由以下原料重量份组成:农林废弃物 70~80 份,改性剂 10~20 份,催化剂 0. 5~1 份,稳定剂 1~5 份,环糊精 5~10 份,氧化石墨烯 0. 3~0. 5 份。该增效剂是通过等离子照轰击农林废弃物表面,在其表面引入羟基、羰基、羧基等含氧官能团,再与水溶性高分子改性剂在高场强超声波的作用下发生聚合,形成一种稳定的具有三维网络结构的纳米凝胶微粒,通过氧化石墨烯和环糊精改性后,具有较强的吸附性、络合能力和保水性,可以络合土壤中的营养元素,减少肥料养分的流失,提高土壤的保水保肥能力,能显著提高复合肥的利用率。本发明复合肥增效剂具有环境友好无污染、能提高肥料利用率、改善土壤环境等优点。

1. 一种由氧化石墨烯改性的复合肥增效剂,其特征在于通过氧化石墨烯改性的,由以下原料重量份组成的具有三维网状结构的纳米凝胶微粒:

农林废弃物	70~80份,
改性剂	10~20份,
催化剂	0.5~1份,
稳定剂	1~5份,
环糊精	5~10份,
氧化石墨烯	0.3~0.5份,

其中所述的农林废弃物包括麻杆、棉杆、麦秸、芦苇杆、高粱秸、甘蔗渣中的至少一种;所述的改性剂包括聚谷氨酸钠、顺丁二烯酸酐、聚天冬氨酸、魔芋葡甘聚糖、聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮的至少一种;所述的催化剂包括过硫酸铵、过硫酸钾、亚硫酸氢钠中的任意一种;所述的稳定剂包括羧甲基纤维素钠、瓜尔豆胶、角斗胶、阿拉伯胶、海藻酸丙二醇酯、酯化淀粉中的至少一种。

2. 一种权利要求1所述的由氧化石墨烯改性的复合肥增效剂的制备方法,其特征在于该制备方法包括以下步骤:

(1)将70~80重量份的农林废弃物投入高速剪切机进行剪切处理,用水洗涤除去灰尘,在60~80℃烘干,然后用粉碎机粉碎,过150~300目筛;

(2)将步骤(1)中筛选后的农林废弃物粉末投入到密闭反应釜中,利用等离子体对其进行照射2~6min,设定放电功率为250~300W,真空度为12~15pa;

(3)将10~20重量份的改性剂与60~200重量份的水搅拌溶解,将步骤(2)中改性后的农林废弃物粉末与1~5重量份的稳定剂、0.5~1重量份的催化剂加入改性剂溶液中,放入超声波发生器中进行超声处理,设置超声反应时间15~30min,超声功率为400~600W,场强为500~1000W·cm⁻²,得到复合纳米凝胶;

(4)将步骤(3)中得到的复合纳米凝胶与5~10重量份的环糊精、0.3~0.5重量份的氧化石墨烯混合搅拌,干燥后即得一种复合肥增效剂。

3. 根据权利要求2所述的由氧化石墨烯改性的复合肥增效剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述等离子体照射中所使用的等离子体反应器,所用气体为氧气,等离子体反应器的输入功率为1000W~5000W,真空度为10~20 Pa,放电功率为100~400W,放电方式为射频放电。

4. 根据权利要求2所述的由氧化石墨烯改性的复合肥增效剂的制备方法,其特征在于:步骤(3)中所述超声波发生器超声频率为30~50KHz,场强为100~1000 W·cm⁻²,功率为200~600W。

一种由氧化石墨烯改性的复合肥增效剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于农作物肥料领域,特别涉及一种由氧化石墨烯改性的复合肥增效剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 我国是农业发展大国,耕地面积少、粮食产量低是我国农业发展面临的最大问题,目前提高粮食产量的重要的手段是施用化肥。我国是世界上最大的化肥生产和使用的国家,年化肥施用量占世界总量的35%,但化肥的利用率不到30%远低于发达国家。为了提高肥效和肥料利用率,一些新型肥料应用而生,如复合肥、缓控释肥、生物肥、水溶肥等,由于缓控释肥和生物肥的成本较高、且肥效缓慢,因此目前主要用于一些经济作物;水溶肥是一种适合水肥一体化的新型肥料,虽然可以节水节肥,但目前市场上的水溶肥均是以水溶性的肥料复配而成,性质不稳定,且易挥发和流失,影响肥效。因此,目前农业上使用的肥料最多的还是复合肥,复合肥是将氮肥、磷肥、钾肥及其他中微量元素肥根据农作物生长的实际需求进行重量配比,生产成本低,操作简单。但复合肥的利用率低,而且对土壤造成污染,使土壤出现盐碱、贫瘠、板结等现象,破坏土壤生态环境,影响农作物的品质,同时复合肥的流失会对水体造成有机污染,对我国农业的可持续发展以及人类的生存环境构成了严重威胁。因此,如何提高复合肥肥效和减少肥料流失,改善土壤环境,已成为我国农业可持续发展的重大问题。

[0003] 中国专利公开号CN104447025A 公开了一种用于掺混肥料的缓释增效剂颗粒及其制备方法和使用方法,该缓释增效剂颗粒由正丁基硫代磷酰三胺粉末、4-氨基-1,2,4三唑粉末、腐植酸铵粉末、柠檬酸铵粉末和凹凸棒土粉末、粘结剂经造粒制备而成,该增效剂主要是通过脲酶抑制剂和硝化抑制剂提高氮肥的利用率,采用柠檬酸铵和腐植酸铵作为活化剂来减少土壤对磷和钾的固定。

[0004] 中国专利公开号CN104628468A公开了一种复合/复混肥料的增效剂及其制备方法和使用方法,该肥料增效剂含有正丁基硫代磷酰三胺、1-甲氨甲酰-3-甲基吡唑和腐植酸铵三种组分。该增效剂充分利用三种组分的分子结构的极性特点,制成特定细度的粉末,能够有效包裹在复合肥料或复混肥料表面,有效延长肥效,提高利用率。

[0005] 中国专利公开号CN104108997A 公开了一种用于有机无机复合肥料的增效剂,由以下重量份的原料组成:腐植酸钾3~6份、五水偏硅酸钠10~20份、双氯芬酸钠0.3~1.5份、苯海拉明0.3~0.5份、对氯间二甲基苯酚1~3份、非离子型聚丙烯酰胺10~20份、聚丙烯酸钾10~20份、聚硅酸钾10~40份、氟胞嘧啶1~2份、硒肥10~20份;添加该增效剂的有机无机复合肥,能明显增加硒的利用率,且有效提高化肥利用率,减少化肥污染,节约资源。

[0006] 上述专利中,大多采用脲酶抑制剂和硝化抑制剂作为肥料增效剂的主要成分,稳定氮肥,提高肥效,但由于尿酶抑制剂和硝化抑制剂极易污染水体,不宜长期施用,且肥效延长期短,对磷肥和钾肥的增效效果不显著,难以提高复合肥的综合利用率。因此,需要研究开发一种全面提高氮、磷、钾肥效利用率的增效剂。

发明内容

[0007] 本发明针对上述问题,提出一种由氧化石墨烯改性的复合肥增效剂。该专用肥增效剂是由改性农林废弃物与水溶性高分子材料聚合而成的一种具有三维网状结构的纳米凝胶微粒,表面包覆环糊精和氧化石墨烯,具有较高的吸附能力、络合性和保水性,易将土壤中的N、P、K营养成分吸附、收集起来,减少肥料养分的流失,延长复合肥的肥效,提高土壤的保水保肥能力,改善土壤环境,提高复合肥的肥效利用率。

[0008] 本发明进一步的目的是提供一种由氧化石墨烯改性的复合肥增效剂的制备方法,通过等离子照轰击农林废弃物表面,在其表面引入羟基、羰基、羧基等含氧官能团,再与水溶性高分子改性剂在高场强超声波的作用下发生聚合,形成一种稳定的具有三维网络结构的纳米凝胶微粒,然后添加环糊精和氧化石墨烯进行表面包覆,具有较强的吸附络合作用和保水性,防止肥料养分的流失,提高复合肥的肥效。

[0009] 本发明的技术方案如下:

一种由氧化石墨烯改性的复合肥增效剂,其特征在于通过氧化石墨烯改性的,由以下原料重量份组成的具有三维网状结构的纳米凝胶微粒:

农林废弃物	70~80份,
改性剂	10~20份,
催化剂	0.5~1份,
稳定剂	1~5份,
环糊精	5~10份,
氧化石墨烯	0.3~0.5份,

其中,所述的农林废弃物包括麻杆、棉杆、麦秸、芦苇杆、高粱秸、甘蔗渣中的至少一种,这些农林废弃物的主要成分是纤维素、半纤维和木质素,可以作为凝胶材料,具有一定的吸附性和络合性,经过表面改性和接枝处理,形成一种具有纳米网状结构的凝胶微粒,可以吸附土壤中的肥料养分,减少养分的流失,提高土壤的保水保肥能力,改善土壤环境,提高肥料的利用率。

[0010] 所述的改性剂为水溶性高分子材料,包括聚谷氨酸钠、丁二烯酸酐、聚天冬氨酸、魔芋葡甘聚糖、聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮的至少一种;

所述的催化剂包括过硫酸铵、过硫酸钾、亚硫酸氢钠中的任意一种所述的稳定剂包括羧甲基纤维素钠、瓜尔豆胶、角斗胶、阿拉伯胶、海藻酸丙二醇酯、酯化淀粉中的至少一种。

[0011] 本发明一种由氧化石墨烯改性的复合肥增效剂的制备方法,其特征在于该制备方法包括以下步骤:

(1)将70~80重量份的农林废弃物投入高速剪切机进行剪切处理,用水洗涤除去灰尘,在60~80℃烘干,然后用粉碎机粉碎,过150~300目筛;

(2)将步骤(1)中筛选后的农林废弃物粉末投入到密闭反应釜中,利用等离子体对其进行照射2~6min,设定放电功率为250~300W,真空度为12~15pa;

(3)将10~20重量份的改性剂与60~200重量份的水搅拌溶解,将步骤(2)中改性后的农林废弃物粉末与1~5重量份的稳定剂、0.5~1重量份的催化剂加入改性剂溶液中,放入超声波发生器中进行超声处理,设置超声反应时间15~30min,超声功率为400~600W,场强为500~

1000W·cm⁻²,得到复合纳米凝胶;

(4)将步骤(3)中得到的复合纳米凝胶与5~10重量份的环糊精、0.3~0.5重量份的氧化石墨烯混合搅拌,干燥后即得一种复合肥增效剂。

[0012] 上述制备步骤(2)中所述等离子体照射中所使用的等离子体反应器,所用气体为氧气,等离子体反应器的输入功率为1000W~5000W,真空度为10~20 Pa,放电功率为100~400W,放电方式为射频放电,利用等离子体轰击农林废弃物表面,使材料表面化学键发生断裂或重组,并在表面引入羟基、羰基、羧基等含氧官能团,提高农林废弃物表面活性的目的。

[0013] 上述制备步骤(3)中所述超声波发生器超声频率为30~50KHz,场强为100~1000 W·cm⁻²,功率为200~600W,本技术所使用的是高场强超声波。

[0014] 本发明一种由氧化石墨烯改性的复合肥增效剂,是由改性农林废弃物与水溶性高分子材料聚合而成的一种具有三维网状结构的纳米凝胶微粒,通过等离子照轰击农林废弃物表面,使其表面性质发生改变,同时引入羟基、羰基、羧基等含氧官能团,在高场强超声波的作用下易于与水溶性高分子发生聚合反应,形成结构稳定的具有三维网状结构的纳米凝胶微粒,通过环糊精和氧化石墨烯改性后,具有较强的离子吸附性和螯合能力,可以吸附土壤环境中的有机小分子及阴阳离子,同时凝胶微粒还具有较强的保水性,增加土壤的通透性,提高土壤的保水保肥能力。本发明纳米凝胶微粒增效剂结构稳定,遇水溶胀时不易发生破裂,凝胶微粒表面包覆的环糊精和氧化石墨烯可以显著增加凝胶微粒的表面积和亲水性,在土壤中易随水分流入分布在农作物根部,将土壤环境中的N、P、K营养成分吸附、螯合,防止养分流失,随着纳米凝胶微粒增效剂的降解缓慢释放,从而提高复合肥的肥效。

[0015] 本发明一种复合肥增效剂可与各类肥料如无机肥、有机肥、有机无机复合肥、生物复合肥等复配施用,使用时将肥料增效剂与肥料混合均匀,增效剂施用量为各种肥料施用总量的3%~10%。

[0016] 本发明一种由氧化石墨烯改性的复合肥增效剂及其制备方法,与现有技术相比突出的特点和有益的效果在于:

1、本发明一种复合肥增效剂以是由改性农林废弃物与水溶性高分子材料聚合而成的一种具有三维网状结构的纳米凝胶微粒,表面包覆环糊精和氧化石墨烯,具有较高的吸附能力、络合性和保水性,易将土壤中的N、P、K营养成分吸附、收集起来,减少肥料养分的流失,延长复合肥的肥效,提高复合肥利用率,改善土壤环境。

[0017] 2、本发明复合肥增效剂利用等离子照轰击农林废弃物表面,使其表面性质发生改变,在高场强超声波的作用下易于与水溶性高分子发生聚合反应,形成结构稳定的凝胶微粒,遇水溶胀时不易发生破裂,具有较强的缓释性,延长复合肥的肥效。

[0018] 3、本发明一种复合肥增效剂,可以明显提高复合肥的利用率,原料来源广泛,且均为环境友好型材料,使用方便,制备工艺易控,易于大规模生产。

具体实施方式

[0019] 以下结合具体实施方式对本发明进行详细的阐述,并不限制于本发明。在不脱离本发明上述方法思想的情况下,根据本领域普通技术知识和惯用手段做出的各种替换或改进,均应包含在本发明的保护范围之内。

[0020] 实施例1

一种复合肥增效剂由以下重量份的原料组成：

麻杆70份，聚谷氨酸钠20份，过硫酸铵0.5份，羧甲基纤维素钠4份，环糊精5份，氧化石墨烯0.5份。

[0021] 一种复合肥增效剂的制备方法包括下列步骤：

(1)将70重量份的麻杆投入高速剪切机进行剪切处理，用水洗涤除去灰尘，在60~80℃烘干，然后用粉碎机粉碎，过150~300目筛；

(2)将步骤(1)中筛选后的农林废弃物粉末投入到密闭反应釜中，利用等离子体对其进行照射6min，设定放电功率为250W，真空度为12~15pa；

(3)将20重量份的聚谷氨酸钠与60~200重量份的水搅拌溶解，将步骤(2)中改性后的麻杆粉末与4重量份的羧甲基纤维素钠、0.5重量份的过硫酸铵加入改性剂溶液中，放入超声波发生器中进行超声处理，设置超声反应时间30min，超声功率为400W，场强为1000W·cm⁻²，得到复合纳米凝胶；

(4)将步骤(3)中得到的复合纳米凝胶与5重量份的环糊精、0.5重量份的氧化石墨烯混合搅拌，干燥后即得一种复合肥增效剂。

[0022] 实施例2

一种复合肥增效剂由以下重量份的原料组成：

棉杆40份，麦秸40份，丁二烯酸酐10份，过硫酸钾1份，瓜尔豆胶2份、角斗胶3份，环糊精10份，氧化石墨烯0.5份。

[0023] 一种复合肥增效剂的制备方法包括下列步骤：

(1)将40重量份的麻杆、40重量份的麦秸投入高速剪切机进行剪切处理，用水洗涤除去灰尘，在60~80℃烘干，然后用粉碎机粉碎，过150~300目筛；

(2)将步骤(1)中筛选后的农林废弃物粉末投入到密闭反应釜中，利用等离子体对其进行照射4min，设定放电功率为300W，真空度为12~15pa；

(3)将10重量份的丁二烯酸酐与60~200重量份的水搅拌溶解，将步骤(2)中改性后的农林废弃物粉末与2重量份的瓜尔豆胶2份、1重量份的过硫酸钾加入丁二烯酸酐溶液中，放入超声波发生器中进行超声处理，设置超声反应时间15~30min，超声功率为400W，场强为800W·cm⁻²，得到复合纳米凝胶；

(4)将步骤(3)中得到的复合纳米凝胶与10重量份的环糊精、3重量份的角斗胶、0.5重量份的氧化石墨烯混合搅拌，干燥后即得一种复合肥增效剂。

[0024] 实施例3

一种复合肥增效剂由以下重量份的原料组成：

芦苇杆75份，聚天冬氨酸10份，魔芋葡甘聚糖10份，亚硫酸氢钠0.5份，阿拉伯胶3份，环糊精6份，氧化石墨烯0.3份。

[0025] 一种复合肥增效剂的制备方法包括下列步骤：

(1)将75重量份的芦苇杆投入高速剪切机进行剪切处理，用水洗涤除去灰尘，在60~80℃烘干，然后用粉碎机粉碎，过150~300目筛；

(2)将步骤(1)中筛选后的芦苇杆粉末投入到密闭反应釜中，利用等离子体对其进行照射4min，设定放电功率为250W，真空度为12~15pa；

(3)将10~20重量份的聚天冬氨酸和10重量份的魔芋葡甘聚糖中，按重量比为1:6~10加

水搅拌溶解,将步骤(2)中改性后的芦苇杆粉末与3重量份的阿拉伯胶、0.5重量份的亚硫酸氢钠加入改性剂溶液中,放入超声波发生器中进行超声处理,设置超声反应时间20min,超声功率为500W,场强为 $600\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,得到复合纳米凝胶;

(4)将步骤(3)中得到的复合纳米凝胶与6重量份的环糊精、0.3重量份的氧化石墨烯混合搅拌,干燥后即得一种复合肥增效剂。

[0026] 实施例4

一种复合肥增效剂由以下重量份的原料组成:

高粱秸80份,聚丙烯酰胺10份,过硫酸铵0.5份,海藻酸丙二醇酯5份,环糊精5份,氧化石墨烯0.5份。

[0027] 一种复合肥增效剂的制备方法包括下列步骤:

(1)将80重量份的高粱秸投入高速剪切机进行剪切处理,用水洗涤除去灰尘,在60~80℃烘干,然后用粉碎机粉碎,过150~300目筛;

(2)将步骤(1)中筛选后的高粱秸粉末投入到密闭反应釜中,利用等离子体对其进行照射2~6min,设定放电功率为250~300W,真空度为12~15pa;

(3)将10重量份的聚丙烯酰胺与60~200重量份的水搅拌溶解,将步骤(2)中改性后的高粱秸粉末与5重量份的海藻酸丙二醇酯、0.5重量份的过硫酸铵加入聚丙烯酰胺溶液中,放入超声波发生器中进行超声处理,设置超声反应时间20min,超声功率为600W,场强为 $1000\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,得到复合纳米凝胶;

(4)将步骤(3)中得到的复合纳米凝胶与5重量份的环糊精、0.5重量份的氧化石墨烯混合搅拌,干燥后即得一种复合肥增效剂。

[0028] 实施例5

一种复合肥增效剂由以下重量份的原料组成:

甘蔗渣70份,聚乙烯吡咯烷酮20份,过硫酸钾1份,酯化淀粉3份,环糊精5份,氧化石墨烯0.5份。

[0029] 一种复合肥增效剂的制备方法包括下列步骤:

(1)将70重量份的甘蔗渣投入高速剪切机进行剪切处理,用水洗涤除去灰尘,在60~80℃烘干,然后用粉碎机粉碎,过150~300目筛;

(2)将步骤(1)中筛选后的甘蔗渣粉末投入到密闭反应釜中,利用等离子体对其进行照射6min,设定放电功率为250W,真空度为12~15pa;

(3)将20重量份的聚乙烯吡咯烷酮中,按重量比为1:6~10加水搅拌溶解,将步骤(2)中改性后的甘蔗渣粉末与3重量份的酯化淀粉、1重量份的过硫酸钾加入聚乙烯吡咯烷酮溶液中,放入超声波发生器中进行超声处理,设置超声反应时间30min,超声功率为600W,场强为 $1000\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,得到复合纳米凝胶;

(4)将步骤(3)中得到的复合纳米凝胶与5重量份的环糊精、0.5重量份的氧化石墨烯混合搅拌,干燥后即得一种复合肥增效剂。