



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104447026 B

(45)授权公告日 2017.06.23

(21)申请号 201410760543.3

C05G 3/08(2006.01)

(22)申请日 2014.12.12

审查员 孙婕

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104447026 A

(43)申请公布日 2015.03.25

(73)专利权人 华南农业大学

地址 510642 广东省广州市天河区五山路
483号

(72)发明人 樊小林 刘芳 张立丹 李玲

刘海林 奕林 解永军 邵明升

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限

公司 44102

代理人 任重

(51)Int.Cl.

C05G 3/00(2006.01)

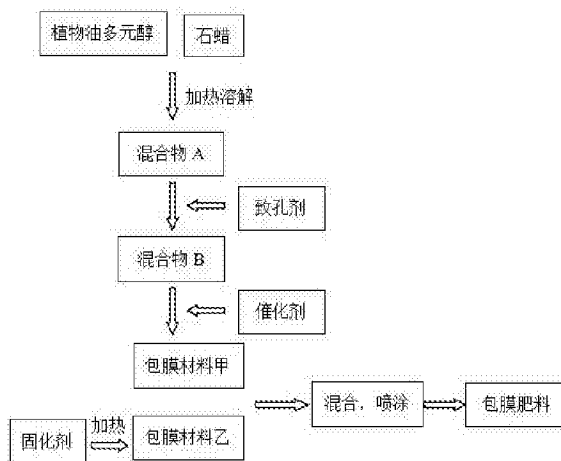
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

一种可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料及其制备方法,是以包膜骨架物质总重量计,首先将1~10%致孔剂、1~18%成膜助剂石蜡、0.01~0.6%有机金属催化剂与植物油多元醇共混聚合制备成包膜材料A,然后将包膜材料A和聚异氰酸酯同时在底侧喷旋流流化床内均匀的喷涂在核芯肥料表面,进行原位聚合反应,在核芯肥料表面生成均匀的高分子包膜层。所述包膜骨架物质为重量比为1:0.5~1.5的植物油多元醇和聚异氰酸酯。本发明在包膜材料选择、包膜肥料养分释放性能调控、包膜材料共混聚合以及包膜工艺上有创新,制备的控释肥料质量稳定、包膜完整、养分释放率可控,包膜过程能耗少,工艺简单易操作。



1. 一种可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 在植物油多元醇中加入成膜助剂石蜡,混合后,95~115℃加热溶解,得混合物A;

S2. 在混合物A中加入致孔剂,在95~115℃下进行共混聚合,60min后得混合物B;

S3. 在混合物B中加入有机金属催化剂,充分混匀得包膜材料甲;

S4. 称取聚异氰酸酯,70~95℃下加热,得包膜材料乙;

S5. 把核芯肥料装入双喷枪侧喷旋流流化床,预热至70~90℃,将包膜材料甲和包膜材料乙同时均匀地喷涂到核芯肥料的表面至增重3~8%,进行原位聚合反应成膜,即制得可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料;

其中,所述植物油多元醇:聚异氰酸酯的重量比为1:0.8~1.25;

另外,以植物油多元醇和聚异氰酸酯的总量计,所述成膜助剂石蜡的用量为4~18%,所述致孔剂的用量为1~8%,所述有机金属催化剂的用量为0.05~0.1%;

所述植物油多元醇为蓖麻油、蓖麻油多元醇、大豆油多元醇或棕榈油多元醇中的一种或多种的混合物;

所述聚异氰酸酯为聚合MDI 200、聚合MDI 400、聚合MDI 600或聚合MDI 700中的一种或多种的混合物;

所述有机金属催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、二醋酸二丁基锡、油酸亚锡、环烷酸锌、异辛酸锌、羧酸铋、异辛酸铋、羧酸锆、丙酸苯基汞或醋酸苯汞;

所述致孔剂为无机盐类化合物:氯化钠、碳酸钠、硫酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、硝酸钠、氯化钾、碳酸钾、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、硫酸钾、硝酸钾、氯化钙、硝酸钙、硝酸铵、硝酸镁、硫酸镁、氯化镁、硫酸锌、氯化锌、硫酸亚铁、硫酸亚铁铵、一水合磷酸亚铁铵、三氯化铁、无水硫酸铜、一水硫酸铜、五水硫酸铜、碱式碳酸铜、氯化铜、硫酸锰、氯化锰、硼酸、硼砂或钼酸铵中的一种或几种;

或所述致孔剂为有机盐类化合物:醋酸钠、醋酸铵、乙酸镁、溴化四丁基铵、乙酸吡啶盐、甲基钠、乙醇钠、甲酸钠、丙酸钠、辛酸钠、丁酸钠、苯甲酸钠、酒石酸钠或乙醇钠中的一种或几种;

步骤S5所述喷涂采用双层包膜工艺,即包膜材料分为两次进料,第一次进料量为两次进料总质量的30~50%,第一次进料完成之后停止进料8~10 min,再开始第二次进料,完成8~10 min之后,包膜完成;

具体步骤S5所述喷涂的工艺条件如下:

(1) 双喷枪侧喷旋流流化床的两个喷枪各用于雾化包膜材料甲和包膜材料乙;控制两个供料泵速度,使包膜材料甲与包膜材料乙同时开始进料,同时结束进料;

(2) 包膜材料甲进料雾化时保持95~115℃,包膜材料乙无需加热或保持70~95℃;

(3) 喷枪雾化压力为0.05~0.15Mpa;流化床内物料温度为70~90℃。

2. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述核芯肥料为大颗粒尿素、大颗粒钾肥、颗粒均衡型复合肥或颗粒微肥;或所述核芯肥料为高钾复合肥或高氮复合肥。

3. 根据权利要求2所述制备方法,其特征在于,所述核芯肥料为粒径2.5~5mm的大颗粒尿素、粒径2.5~5mm的大颗粒钾肥、粒径2~3.5mm的颗粒均衡型复合肥、粒径2~3.5mm的高钾复合肥或粒径2~3.5mm的高氮复合肥。

4. 权利要求1~3任一所述制备方法制备得到的可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料。

一种可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于肥料及其制造技术领域。更具体地,涉及一种可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料及其制备方法。

背景技术

[0002] 控释肥料是采用聚合物包膜,可定量控制肥料中养分释放数量和释放期,使养分供应与作物生长期各个主要营养阶段需肥规律吻合的包膜肥料,包括包膜尿素、包膜复合肥、包膜钾肥、包膜磷酸铵等。颗粒状水溶性肥料经过包膜后,能够减少养分流失而明显提高肥料的利用率。控释肥料是目前和今后解决我国用肥量大,却因肥料利用率低而造成大量养分浪费导致经济损失,并造成严重环境污染问题的根本出路。

[0003] 自19世纪60年代,美国TVA开发包硫尿素后,包膜肥料在欧美等发达国家得到迅速发展,技术水平不断提高。我国控释肥研究起步比较晚,始于20世纪60年代末,期间包膜技术经过了多个阶段的进步。我国的控释肥料研发以来,首先主要是引进和采用日本的溶剂型树脂包膜技术,即以脂溶性聚合物(以烯烃类物质为主)为包膜材料,以三氯甲烷、甲苯、松节油等易挥发型溶剂溶解聚烯烃物质制成烯烃类稀溶液,即烯烃类物质和溶剂的混合物。这类包膜材料的优点在于:第一,可供选择作为包膜材料的聚烯烃类种类多,且其中较多为再生烯烃;供选溶剂种类也多;第二,溶剂型树脂包膜控释肥料的制造工艺较为简单,只需喷涂、蒸发溶剂、冷凝回收溶剂等物理过程,包膜过程中不存在复杂的化学反应过程。但是该技术和工艺的最大缺点在于:第一,生产过程不环保,表现在所用溶剂均为挥发性物质(VOC),在包膜过程中虽有溶剂回收,但是截止目前,采用该工艺的控释肥料企业均不能完全回收包膜过程产生的挥发性物质,尤其是有些企业竟然采用无味的三氯甲烷,虽然无味,但是它已经是国际上工人的有海域人类健康的VOC,对于以甲苯、松节油等气味很重的溶剂而言,其对人类的危害更大;第二,要达到90%以上回收VOC物质,就要首先采用活性炭吸附包膜过程溶剂浓度很低的高压风(包膜过程高压风中溶剂的浓度不足0.1%(体积比),如此低浓度的溶剂在高速流动下是无法用列管冷凝器回收的),然后再把吸附在活性炭中的溶剂蒸发成过饱和溶剂蒸汽,再用列管冷凝器回收。如此包膜肥料的造价就会很大。第三,采用脂溶性包膜材料制造包膜控释肥料的企业,出个别大型企业外,大多借用医药的流化床,由于装备与物料(核芯肥料和溶剂)不匹配,导致包膜效率低、设备能耗高。由此可见,脂溶性包膜材料及其包膜工艺的问题在于溶剂的回收率相当低,既造成溶剂损失,又污染环境和危害人类健康;据烯烃类聚合物多为难降解的高分子材料,长期大量施用此类包膜肥料可能会对土壤和作物产生一定危害。

[0004] 为了解决脂溶性包膜材料和工艺的上述问题,随着科学技术的发展以及聚氨酯涂料工业的发展,肥料科技工作者已经尝试借用水性聚氨酯、无溶剂双组份聚氨酯涂料合成技术研发包膜材料,并将其应用到控释肥料制造领域(ZL2009 1 0037546.3, CN101323545A, CN101671425A)合成原理,根据肥料的性质和作物对肥料的吸收规律,以多元醇和异氰酸酯两类材料为骨架物质,通过异氰酸酯的-NCO与多元醇-OH交联固化成具有

网络结构的膜层,经过反复涂布即为包膜控释肥料。

[0005] 然而,上述专利在包膜材料筛选、包膜工艺、和包膜肥料的养分释放调控上还有一定的问题。CN101323545A公开的专利虽然罗列了数十种,但是多为异氰酸酯单体,属于易挥发性物质,在包膜肥料制造过程中易产生异氰酸酯的挥发,并危害人体健康,而且每种异氰酸酯的氰酸根-NCO摩尔数不一,在包膜肥料的制造中很多是无用的,例如MDI和TDI实际上在包膜肥料制造中已经被淘汰;所罗列的十四种聚醚多元醇实际上是用来制造发泡聚氨酯的,如果在包膜肥料的生产中,发生聚氨酯发泡,那么就等于包膜失败;另外,在其陈述的包膜肥料制备方法中,将成膜助剂与异氰酸酯进行混合的工艺不科学,表现在该专利所述成膜助剂为石蜡类的物质,一般需要80度以上的温度才能熔融,而该专利中的TDI、HDI等异氰酸酯属于挥发性物质(VOC),在常温下就能挥发对人有害的物质,该专利还要将其与石蜡加温共融,加温中难免有大量的异氰酸酯挥发;还有该专利的工艺过程中,所述助成膜剂石蜡的添加方法是先将异氰酸酯与石蜡在50~100℃预热得到a,将多元醇、可降解功能单体、扩链剂和催化剂混合后在65~95℃预热得到b,a和b混合喷涂制备包膜肥料,这一包膜工艺较为复杂,包膜液组成成分过多、过于复杂,且a和b均需加热至熔融状态,包膜之前需要将a和b混合,在混合过程中异氰酸酯和多元醇即开始反应,因此混合时间和包膜材料喷涂时间需要严格控制在较短时间内,包膜液混匀程度和膜层的均匀度均难以控制,难以满足工业化大批量生产要求(大批量生产中a和b量均比较大);该专利申请中催化剂多数为叔胺类催化剂,而叔胺类催化剂对促进异氰酸酯与水的反应特别明显,所以成膜过程中会产生气体,对包膜的控释质量产生不良影响;还有,该专利申请的可降解功能单体和异氰酸酯与多元醇反应生成的聚氨酯包膜层的相容性有待考究,也就是说该专利的可降解功能单体会改变膜层理化性质,虽然可以加速包膜材料的降解,但却会降低膜层的控释效果;最后,该专利也没有详细叙述包膜的工艺,而包膜的工艺恰恰是包膜控释肥料质量的关键。

[0006] 控释肥料生产运输及推广应用过程中,容易产生机械损伤,使肥料表面膜层破损,同时容易吸潮,影响控释性能,通过在膜材中加入添加剂,提高反应生成的聚氨酯的机械性能,是提高膜层抗机械损伤能力的重要途径。CN101671425A公开的专利申请了一种具有改进机械性能的聚氨酯包膜控释肥料,但是实际上是通过改性异氰酸酯的组分而提高聚氨酯的弹性和韧性而改善包膜肥料的抗机械性,即实际上和CN101323545A公开的专利相比没有实质性的突破。另外,CN101671425A专利也未对包膜材料涂布方法进行详细说明,且其使用的包膜设备为转鼓包膜设备,而转鼓包膜工艺存在难以控制包膜层的均匀性、膜材用量大等缺点。

[0007] 因此,以多元醇和异氰酸酯为主要骨架物质的聚氨酯类包膜肥料及其制备方法,无论是从包膜材料、包膜工艺还是设备等方面都存在很大的改进空间。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是克服现有包膜控释肥料的技术不足,提供一种可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料及其制备方法。

[0009] 本发明上述目的通过以下技术方案实现:

[0010] 本发明提供了一种可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料,包含核芯肥料和包膜骨架物质;另外,以包膜骨架物质总重量计,还含有1%~18%的成膜助剂石蜡、0.01%~

0.6%的有机金属催化剂和1%~10%致孔剂;所述包膜骨架物质为重量比为1:0.5~1.5的植物油多元醇和固化剂。所述固化剂为高度稳定性聚异氰酸酯。所述可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料是通过高压雾化,将纯植物油多元醇和高度稳定性的聚异氰酸酯包膜材料喷涂到核芯肥料的表面,发生原位聚合,生成均匀的聚氨酯包膜层制备得到。

[0011] 具体地,本发明主要是提供一种可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料的制备方法,包括以下步骤:

[0012] S1.在植物油多元醇中加入成膜助剂石蜡,混合后,95~115℃加热溶解,得混合物A;

[0013] S2.在混合物A中加入致孔剂,混合,在95~115℃下进行共混聚合,60min后得混合物B;

[0014] S3.在混合物B中加入有机金属催化剂,充分混匀得包膜材料甲;

[0015] S4.称取聚异氰酸酯,75℃下加热,得包膜材料乙;

[0016] S5.把核芯肥料装入双喷枪侧喷旋流流化床,预热至70~90℃,采用双层包膜工艺,将包膜材料甲和包膜材料乙同时均匀地喷涂到核芯肥料的表面,进行原位聚合反应成膜,即制得可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料。

[0017] 其中,优选地,所述植物油多元醇:聚异氰酸酯的重量比为1:0.5~1.5;另外,以植物油多元醇和聚异氰酸酯的总量计,所述成膜助剂石蜡的用量为1%~18%,所述致孔剂的用量为1%~10%,所述有机金属催化剂的用量为0.01%~0.6%。

[0018] 更优选地,所述植物油多元醇:聚异氰酸酯的重量比为1:0.8~1.25;另外,以植物油多元醇和聚异氰酸酯的总量计,所述成膜助剂石蜡的用量为4%~18%,所述致孔剂的用量为1%~8%,所述有机金属催化剂的用量为0.05~0.1%。

[0019] 更优选地,以植物油多元醇和聚异氰酸酯的总量计,所述成膜助剂石蜡的用量为8%~18%,所述致孔剂的用量为1%~3%。

[0020] 优选地,所述植物油多元醇为蓖麻油、蓖麻油多元醇、大豆油多元醇或棕榈油多元醇中的一种或多种混合物;

[0021] 优选地,所述有机金属催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、二醋酸二丁基锡、油酸亚锡、环烷酸锌、异辛酸锌、羧酸铋、异辛酸铋、羧酸铅、丙酸苯基汞或醋酸苯汞;

[0022] 优选地,所述聚异氰酸酯为聚合DMI 200、聚合DMI 400、聚合DMI 600或聚合DMI 700中的一种或多种的混合物。

[0023] 优选地,所述致孔剂为无机盐类化合物:氯化钠、碳酸钠、硫酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、硝酸钠、氯化钾、碳酸钾、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、硫酸钾、硝酸钾、磷酸钾、氯化钙、硝酸钙、碳酸钙、磷酸二钙、磷酸三钙、磷酸四钙、磷酸八钙、磷酸十钙、硫酸钙、硝酸铵、氧化钙、碳酸镁、硝酸镁、磷酸铵镁、磷酸镁、硫酸镁、氯化镁、氧化镁、硫酸锌、氯化锌、氧化锌、硫化锌、磷酸锌、碱式碳酸锌、锌玻璃体、木质素碳酸锌、环烷酸锌乳剂和螯合锌、硫酸亚铁、氧化铁、硫酸亚铁铵、碳酸亚铁、一水合磷酸亚铁铵、三氯化铁、无水硫酸铜、一水硫酸铜、五水硫酸铜、碱式碳酸铜、氯化铜、氧化铜、氧化亚铜、硅酸铵铜、硫化铜、硫酸锰、氯化锰、硼酸、硼砂、钼酸铵、钼酸钠、三氧化钼、二硫化钼、含钼玻璃、蒙脱石粉、高岭石粉、白云石粉、麦饭石粉、滑石粉、重钙粉、白云石粉、腻子粉、膨润土或钠基膨润土中的一种或几种;

[0024] 或所述致孔剂为有机盐类化合物:醋酸钠、醋酸铵、乙酸镁、溴化四丁基铵、乙酸吡

啉盐、甲基钠、乙醇钠、甲酸钠、丙酸钠、辛酸钠、丁酸钠、苯甲酸钠、酒石酸钠或乙醇钠中的一种或几种。

[0025] 优选地,所述核芯肥料为大颗粒尿素、颗粒均衡型复合肥、高钾复合肥、高氮复合肥、颗粒微肥或大颗粒钾肥。

[0026] 更优选地,所述核芯肥料为粒径2.5~5mm的大颗粒尿素或粒径2.5~5mm的大颗粒钾肥;或所述核芯肥料为粒径2~3.5mm的颗粒均衡型复合肥、粒径2~3.5mm的高钾复合肥或粒径2~3.5mm的高氮复合肥。

[0027] 优选地,步骤S5所述喷涂的工艺条件如下:

[0028] (1)所用双喷枪侧喷旋流流化床的一个喷枪用于雾化包膜材料甲,另一喷枪用于雾化包膜材料乙;

[0029] (2)包膜材料甲进料雾化时保持95~115℃,包膜材料乙无需加热或保持70~95℃;

[0030] (3)喷枪雾化压力设置为0.05~0.15Mpa,并调节两个供料泵速度,使包膜材料甲与包膜材料乙同一时间开始进料,同一时间结束进料,以便包膜材料均匀的喷涂在核芯肥料表面;

[0031] (4)流化床内物料温度设置为70~90℃;

[0032] (5)所述双层包膜工艺,即包膜材料分为两次进料(第一次进料量为两次进料总质量的30~50%),两次包膜过程中包膜材料甲、包膜材料乙的用量相等;第一次进料完成之后停止进料8~10 min,使均匀涂布在肥料表面的包膜材料甲与包膜材料乙充分反应;随后开始第二次包膜过程,第二次进料完成8~10 min之后,关闭流化床加热器,待流化床内物料温度降至40~60℃时,关闭引风机,可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料(原位反应成膜型控释肥料)制备完成。

[0033] 优选地,步骤S5所述喷涂至增重3~8%。

[0034] 根据上述制备方法制备得到的可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料也在本发明的保护范围之内。

[0035] 本发明原位反应成膜型控释肥料制备过程中,包膜液组成成分以植物油多元醇为主,组分较为简单,除了成膜助剂石蜡、催化剂、固化剂,无需其他助剂。在现有技术中,制备原位反应成膜型控释肥料过程中,除了植物油多元醇和固化剂多异氰酸酯,往往还加入很多的助剂,如脱氢醋酸、多元醇苯甲酸酯、邻苯二甲酸二辛酯,这些助剂的作用主要是起到润滑(CN101671425A)的作用,另外还有如石油树脂、松香酯、萜烯树脂和沥青中的一种或其任意组合(CN101323545 A)等。但是使用这些助剂会存在一些问题:例如,所用多元醇苯甲酸酯会和异氰酸酯发生聚合反应,反而起不到润滑的作用;沥青是成分更为复杂和不清楚物质,一般而言其Tg比较低,所以在包膜控释肥料中的应用必定会降低包膜层的Tg,容易引起包膜肥料板结,即沥青不适于做润滑剂;另外,选用的材料越多体系越复杂,反应越不好控制,还会明显增加包膜的成本。

[0036] 本发明通过大量的探索和研究,综合考虑了各方面各环节的因素,最终得到上述制备可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料的方案,包膜液组成成分以植物油多元醇为主,组分较为简单,仅仅使用了成膜助剂石蜡、催化剂、固化剂,无需其他助剂,而且同时达到了润滑的目的,实现了反应体系简单,润滑效果好,成本又低的效果。

[0037] 本发明具有以下有益效果:

[0038] 本发明以纯植物油多元醇和固化剂(聚异氰酸酯)两类材料为骨架物质,在植物油多元醇中依次加入成膜助剂石蜡、催化剂、致孔剂,再与聚异氰酸酯在双喷枪底侧喷旋流流化床内均匀的喷涂在肥料表面进行原位聚合反应成膜,在核芯肥料表面生成均匀的高分子包膜层,制备一种可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料。本专利在包膜材料选择、包膜肥料养分释放性能调控(致孔剂)、包膜材料共混聚合以及包膜工艺上具有创新。可以通过调整致孔剂的种类和用量,来实现调控包膜控释肥料的养分释放期的目的。

[0039] 本发明所用设备为底侧喷旋流流化床,流化床配备两个喷枪,一个用于雾化固化剂,一个用于雾化植物油多元醇、成膜助剂石蜡、催化剂与致孔剂的混合物,保证了两种膜层骨架材料均匀地涂布于核芯肥料表面,并在肥料表面反应生成均匀的聚氨酯包膜层。

[0040] 本发明原位反应成膜型控释肥料制备过程中,所用的固化剂为聚异氰酸酯(如DMI 400),有效减少了材料浪费和有毒试剂的挥发问题;另外,包膜液组成成分以植物油多元醇为主,组分较为简单,除了成膜助剂石蜡、催化剂、致孔剂、固化剂,不添加任何其他助剂。

[0041] 本发明的另一特点在于,植物油多元醇与固化剂在使用前无需混合,有效地避免了混合过程中聚异氰酸酯和植物油多元醇反应对膜材喷涂工艺和膜层质量的不利影响,而是分别同时喷涂在肥料表面,两种材料在肥料表面形成均匀料层,并在一定的温度和时间范围内反应成均匀的包膜层,经过反复的喷涂和成膜,膜层控释性能得以控制。整个表面包膜反应分为两个阶段,第一个阶段是喷涂总膜材量的30%~50%,然后进行后反应,形成第一层包膜层;然后再喷涂剩余的膜材,形成第二层包膜层,即包膜为双层包膜工艺。双层包膜工艺和单层包膜工艺相比,可以有效的克服单层包膜工艺中,包膜肥料易于结块而造成死床的问题。

[0042] 本发明采用的催化剂为有机金属化合物等中一种或多种的组合物;有机金属化合物对-NCO与-OH的反应催化活性比-NCO与水的强,能够加快植物油多元醇与异氰酸酯反应,并能够减少异氰酸酯与水之间的副反应,提高控释肥料的膜质量。

[0043] 另外,本发明的控释肥料包膜完整、控释性能好、养分释放率可通过致孔剂调控、控释肥料质量稳定,包膜过程的能耗少,工艺简单,易于操作,可以满足工业化大批量生产要求,使控释肥料的推广应用前景更加广阔。

附图说明

[0044] 图1 本发明工艺流程示意图。

具体实施方式

[0045] 以下结合说明书附图和具体实施例来进一步说明本发明,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0046] 除非特别说明,本发明所用试剂和材料均为市购。

[0047] 实施例1

[0048] 添加包膜骨架物质总重量6%的成膜助剂、包膜骨架物质总重量0.6%的催化剂和5g致孔剂,包膜厚度以包膜材料占核芯肥料重量百分数表示为4%,所述包膜骨架物质为植物油多元醇和固化剂,二者的重量比为1:0.6;所述固化剂为聚异氰酸酯DMI 400。

- [0049] 按下述重量称取各组分：
- | | | |
|--------|--------------------|--------|
| [0050] | 植物油多元醇(蓖麻油)： | 250 g |
| [0051] | 固化剂(聚异氰酸酯DMI 400)： | 150 g |
| [0052] | 碳酸镁(致孔剂)： | 5 g |
| [0053] | 催化剂(辛酸亚锡)： | 2.4 g |
| [0054] | 成膜助剂(石蜡)： | 24 g |
| [0055] | 尿素(3 mm≤d≤5 mm)： | 10 Kg。 |
- [0056] 本发明包膜控释肥料的制备工艺流程参照附图1所示,具体包括以下步骤：
- [0057] S1. 在植物油多元醇中加入石蜡,混合后,95~115℃加热溶解,得混合物A；
- [0058] S2. 在混合物A中加入致孔剂,混合,在95~115℃下进行共混聚合,60min后得混合物B；
- [0059] S3. 在混合物B中加入有机金属催化剂,充分混匀得包膜材料甲；
- [0060] S4. 称取固化剂,为包膜材料乙；
- [0061] S5. 把尿素装入双喷枪侧喷旋流流化床,预热至90℃,同时将包膜材料甲和包膜材料乙均匀地喷涂到核芯肥料的表面,进行原位聚合反应成膜,即制得可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料。包膜厚度以包膜材料占核芯肥料重量百分数表示,为4%。
- [0062] 其中,步骤S5所述喷涂的工艺条件为：
- [0063] (1) 所用双喷枪侧喷旋流流化床的一个喷枪用于雾化包膜材料甲,另一喷枪用于雾化包膜材料乙；
- [0064] (2) 包膜材料甲进料雾化时保持95~115℃,包膜材料乙无需加热,室温状态即可；
- [0065] (3) 喷枪雾化压力设置为0.075Mpa,并调节两个供料泵速度,使包膜材料甲与包膜材料乙同一时间开始进料,同一时间结束进料,以便包膜材料均匀的喷涂在核芯肥料表面；
- [0066] (4) 流化床内物料温度设置为90℃；
- [0067] (5) 采用双层包膜工艺,即包膜材料分为两次进料,两次包膜过程中包膜材料甲、包膜材料乙的用量相等；第一次进料完成之后停止进料8~10 min,使均匀涂布在肥料表面的包膜材料甲与包膜材料乙充分反应；随后开始第二次包膜过程,第二次进料完成8~10 min之后,关闭流化床加热器,待流化床内物料温度降至50℃时,关闭引风机,可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料(原位反应成膜型控释肥料)制备完成。
- [0068] 实施例2
- [0069] 添加包膜骨架物质总重量8%的成膜助剂和包膜骨架物质总重量的0.6%的催化剂和5g致孔剂,包膜厚度以包膜材料占核芯肥料重量百分数表示为4%,所述包膜骨架物质为植物油多元醇和固化剂,二者的重量比为1:0.6;所述固化剂为聚异氰酸酯DMI 400。
- [0070] 按下述重量称取各组分：
- | | | |
|--------|--------------------|--------------------|
| [0071] | 植物油多元醇(蓖麻油)： | 250 g |
| [0072] | 固化剂(聚异氰酸酯DMI 400)： | 150 g |
| [0073] | 致孔剂(纳米膨润土)： | 5 g |
| [0074] | 催化剂(辛酸亚锡)： | 2.4 g |
| [0075] | 成膜助剂(石蜡)： | 32 g |
| [0076] | 尿素： | 10 Kg(3 mm≤d≤5 mm) |

[0077] 本实施例包膜控释肥料的制备工艺流程示意图参照附图1所示,步骤同实施例1,包膜厚度为4%。

[0078] 实施例3

[0079] 添加包膜骨架物质总重量6%的成膜助剂(石蜡)、包膜骨架物质总重量的0.6%的催化剂和2g致孔剂,包膜厚度以包膜材料站核芯肥料重量百分数表示,为5%,所述包膜骨架物质为植物油多元醇和固化剂,二者的重量比为3:2;所述固化剂为聚异氰酸酯DMI 400。

[0080] 按下述重量称取各组分:

[0081] 植物油多元醇(蓖麻油): 300 g

[0082] 固化剂(聚异氰酸酯DMI 400): 200 g

[0083] 碳酸镁(致孔剂): 2 g

[0084] 催化剂(辛酸亚锡): 3.0 g

[0085] 成膜助剂(石蜡): 30 g

[0086] 尿素(3 mm \leq d \leq 5 mm): 10 Kg

[0087] 本实施例包膜控释肥料的制备工艺流程示意图参照附图1所示,步骤同实施例1,包膜厚度为5%。

[0088] 实施例4

[0089] 添加包膜骨架物质总重量8%的石蜡和包膜骨架物质总重量的0.6%的催化剂,包膜厚度以包膜材料站核芯肥料重量百分数表示,为4%,所述包膜骨架物质为植物油多元醇和固化剂,二者的重量比为3:1;所述固化剂为甲苯二异氰酸酯。

[0090] 按下述重量称取各组分:

[0091] 植物油多元醇(蓖麻油与大豆油多元醇混合物): 300 g

[0092] 固化剂(甲苯二异氰酸酯): 100 g

[0093] 致孔剂(纳米膨润土): 3 g

[0094] 催化剂(辛酸亚锡): 2.4 g

[0095] 成膜助剂(石蜡): 32 g

[0096] 高钾复合肥(3 mm \leq d \leq 5 mm): 10 Kg

[0097] 本实施例包膜控释肥料的制备工艺流程示意图参照附图1所示,步骤同实施例1,包膜厚度为4%。

[0098] 实施例5

[0099] 添加包膜骨架物质总重量10%的成膜助剂(石蜡)、包膜骨架物质总重量的0.4%的催化剂和30g致孔剂,包膜厚度以包膜材料站核芯肥料重量百分数表示,为4%,所述包膜骨架物质为植物油多元醇和固化剂,二者的重量比为1:1;所述固化剂为聚异氰酸酯DMI 400。

[0100] 按下述重量称取各组分:

[0101] 植物油多元醇(蓖麻油与棕榈油多元醇混合物): 200 g

[0102] 固化剂(聚异氰酸酯DMI 400): 200 g

[0103] 碳酸镁(致孔剂): 30 g

[0104] 催化剂(二月桂酸二丁基锡): 1.6 g

[0105] 成膜助剂(石蜡): 40 g

[0106] 尿素(3 mm \leq d \leq 5 mm): 10 Kg

[0107] 本实施例包膜控释肥料的制备工艺流程示意图参照附图1所示,步骤同实施例1,包膜厚度为4%

[0108] 实施例6

[0109] 添加包膜骨架物质总重量10%的成膜助剂(石蜡)、包膜骨架物质总重量的0.6%的催化剂和20g致孔剂,包膜厚度以包膜材料站核芯肥料重量百分数表示,为4%,所述包膜骨架物质为植物油多元醇和固化剂,二者的重量比为3:1;所述固化剂为聚异氰酸酯DMI 400。

[0110] 按下述重量称取各组分:

[0111] 植物油多元醇(蓖麻油多元醇与大豆油多元醇混合物): 300 g

[0112] 固化剂(聚异氰酸酯DMI 400): 100 g

[0113] 碳酸镁(致孔剂): 20 g

[0114] 催化剂(二月桂酸二丁基锡): 2.4 g

[0115] 成膜助剂(石蜡): 40 g

[0116] 尿素(3 mm \leq d \leq 5 mm): 10 Kg

[0117] 本实施例包膜控释肥料的制备工艺流程示意图参照附图1所示,步骤同实施例1,不同之处是包膜前将固化剂在75~95℃下预热后使用,包膜厚度为4%。

[0118] 实施例7

[0119] 添加包膜骨架物质总重量的0.6%的催化剂和10g致孔剂,包膜厚度以包膜材料站核芯肥料重量百分数表示,为4%,所述包膜骨架物质为植物油多元醇和固化剂,二者的重量比为1:0.8;所述固化剂为聚异氰酸酯DMI 400。

[0120] 按下述重量称取各组分:

[0121] 植物油多元醇(蓖麻油多元醇与大豆油多元醇混合物): 222 g

[0122] 固化剂(聚异氰酸酯DMI 400): 178 g

[0123] 碳酸镁(致孔剂): 10 g

[0124] 催化剂(环烷酸锌): 2.4 g

[0125] 成膜助剂(石蜡): 20g

[0126] 尿素(3 mm \leq d \leq 5 mm): 10 Kg

[0127] 本实施例包膜控释肥料的制备工艺流程示意图参照附图1所示,步骤同实施例1,包膜厚度为4%。

[0128] 实施例8

[0129] 本发明经过大量的研究实验,结果显示,按照本发明的技术方案所制备的控释肥料包膜完整、控释性能好、养分释放率可通过致孔剂调控、控释肥料质量稳定,采用的双层包膜工艺,包膜过程的能耗少,工艺简单,易于操作。以下呈现出部分实验数据(实施例1~7制备的包膜肥料检测结果):

[0130] 以实施例1~7的包膜肥料为供试材料,参考缓释/控释肥料养分释放期及释放率的快速检测方法化工行业标准(HG/T 4216-2011)、控释肥料化工行业标准(HG/T 4215-2011)推荐的方法测定包膜肥料的初期溶出率、7天的养分累积释放率、28天的累积释放率以及肥效期。测定结果如表1所示。

[0131] 实验结果表明,供试7种包膜控释肥料的24溶出率(初期溶出率)都小于国标的15%,28天的溶出率都小于国标的80%,肥效期都大于1个月。

[0132] 结果还表明,添加不同数量的致孔剂可以明显的影响包膜肥料的释放期,证明了本发明提供的一种可调控养分释放率的植物油包膜控释肥料的制备方法能够制造合格的包膜控释肥料,包膜控释肥料的养分释放期可以通过添加致孔剂数量进行调控。

[0133] 表1 包膜控释肥料肥效期(肥料质量)检测结果(25℃恒温静水培养)

[0134]

肥料样品	初期溶出率 (%)	7天养分累积释放率 (%)	28天养分累积释放率 (%)	肥效期 (d)
实施例 1	0.51	7.55	45.30	87
实施例 2	0.37	6.30	34.04	128
实施例 3	0.24	3.08	17.45	110
实施例 4	0.32	3.55	30.85	126
实施例 5	1.03	16.11	70.06	42
实施例 6	0.74	11.42	60.35	63
实施例 7	1.09	15.32	70.18	40

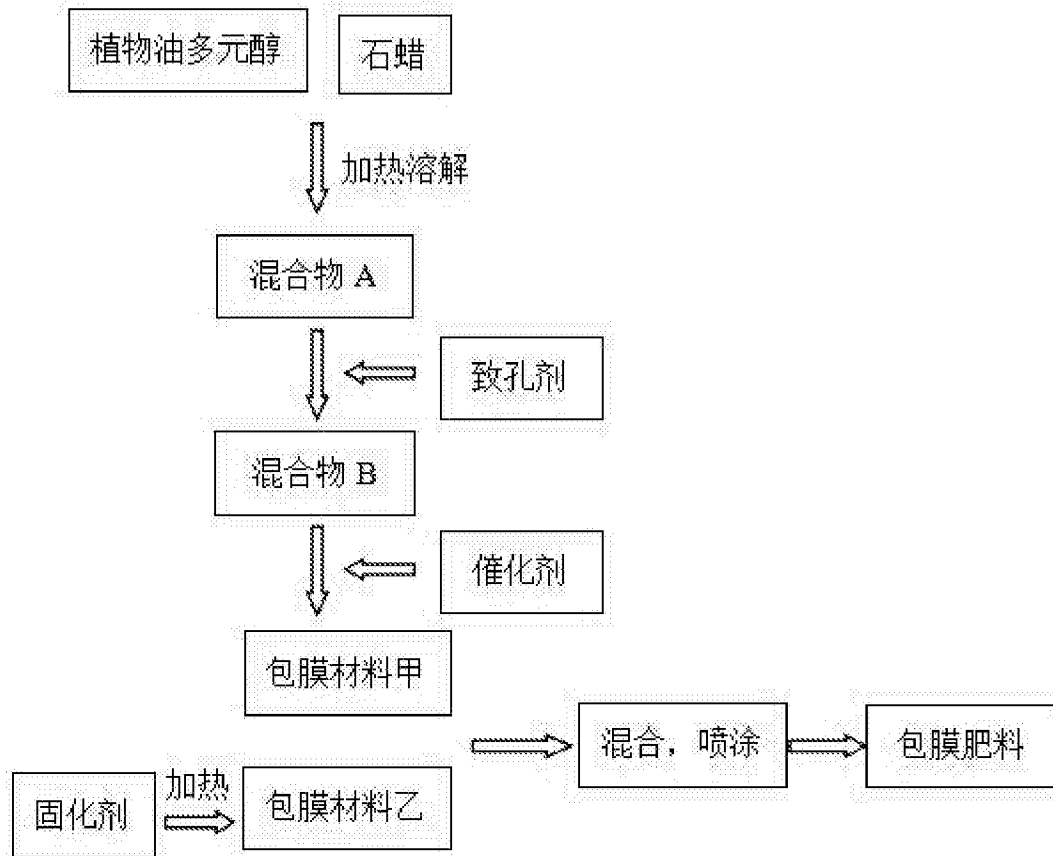


图1