



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113136214 A

(43) 申请公布日 2021.07.20

(21) 申请号 202110476953.5

(22) 申请日 2021.04.29

(71) 申请人 湖南省土壤肥料研究所

地址 410125 湖南省长沙市芙蓉区远大二路730号

(72) 发明人 董春华 黄凤球 孙玉桃 周峻宇

(74) 专利代理机构 北京化育知识产权代理有限公司 11833

代理人 涂琪顺

(51) Int. Cl.

C09K 17/40 (2006.01)

B09C 1/08 (2006.01)

A01B 79/00 (2006.01)

C09K 109/00 (2006.01)

C09K 101/00 (2006.01)

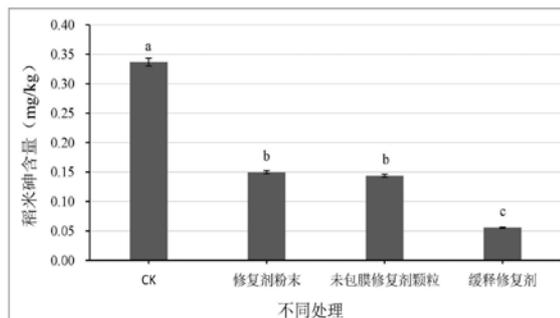
权利要求书1页 说明书8页 附图7页

(54) 发明名称

一种镉砷钝化的土壤缓释修复剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于土壤污染修复技术领域,本发明提供了一种镉砷钝化的土壤缓释修复剂,包含如下质量份的组分:过氧化钙粉末80~99份;有机硅0.01~2份;乙基纤维素1~10份。本发明还提供了一种土壤缓释修复剂的制备方法及其应用。本发明通过将具有不同钝化原理的过氧化钙粉末和有机硅修复材料进行造粒并包膜,制备成缓释修复剂颗粒,能够对水稻全生育期实施镉砷同步钝化阻控,有效降低水稻和土壤中镉砷含量,稻米镉含量降低70%以上,稻米砷含量降低80%以上,土壤有效镉含量降低24%以上,土壤有效砷含量降低34%以上,土壤三价砷含量降低76%以上,实现了镉砷复合污染稻田土壤的安全利用。



1. 一种镉砷钝化的土壤缓释修复剂,其特征在于,包含如下质量份的组分:

过氧化钙粉末 80~99份;
有机硅 0.01~2份;
乙基纤维素 1~10份。

2. 根据权利要求1所述的土壤缓释修复剂,其特征在于,所述土壤缓释修复剂为直径3.09~5.12mm的颗粒;所述有机硅为生物活性有机硅;所述过氧化钙粉末中,过氧化钙的质量分数为50~70%。

3. 权利要求1或2所述的镉砷钝化的土壤缓释修复剂的制备方法,其特征在于,包含如下步骤:

- 1) 将有机硅和水混合,得到有机硅溶液;
- 2) 在过氧化钙粉末上喷洒有机硅溶液,得到过氧化钙有机硅复合物颗粒并进行干燥处理;
- 3) 将乙基纤维素和无水乙醇混合,得到包膜溶液;
- 4) 将包膜溶液喷洒到过氧化钙有机硅复合物颗粒上,得到包膜颗粒;
- 5) 对包膜颗粒进行干燥处理,得到土壤缓释修复剂。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤1)所述混合的温度 $\leq 50^{\circ}\text{C}$,所述有机硅和水的质量体积比为100~120mg:1L。

5. 根据权利要求3或4所述的制备方法,其特征在于,步骤2)所述过氧化钙有机硅复合物颗粒的直径为3~5mm。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤2)中所述过氧化钙粉末和有机硅溶液同时加入,所述过氧化钙粉末的温度为30~60 $^{\circ}\text{C}$,加入的速率为50~200g/min;所述有机硅溶液的喷洒速率为10~100mL/min;所述干燥处理的温度为30~50 $^{\circ}\text{C}$,所述干燥处理为过氧化钙有机硅复合物颗粒干燥至恒重。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤3)所述乙基纤维素和无水乙醇的重量比为1:3~5。

8. 根据权利要求6或7所述的制备方法,其特征在于,步骤4)所述过氧化钙有机硅复合物颗粒的温度为30~70 $^{\circ}\text{C}$,所述包膜溶液的喷洒速率为5~25mL/min,喷洒空压为0.1~0.3MPa。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,步骤5)所述干燥处理的温度为40~80 $^{\circ}\text{C}$,时间为5~20min;所述干燥处理在2000~5000 m^3/h 的风量下进行;所述土壤缓释修复剂中,乙基纤维素的厚度为0.045~0.06mm。

10. 权利要求1或2所述的镉砷钝化的土壤缓释修复剂在治理镉砷污染土壤中的应用,其特征在于,所述土壤缓释修复剂按照土壤质量的0.01~2%进行添加。

一种镉砷钝化的土壤缓释修复剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及土壤污染修复技术领域,尤其涉及一种镉砷钝化的土壤缓释修复剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着工农业的快速发展,耕地及其农产品受镉(Cd)、砷(As)等重金属污染的问题日趋严重,经济损失也日趋增大,食品安全问题,尤其是稻米安全问题成为公众、媒体关注的焦点。镉、砷是耕地土壤中常见的毒性较强的污染元素。土壤中过量的镉、砷不仅能降低作物产量与品质,还会通过食物链迁移,引起人体病变,危害人类健康。

[0003] 目前,重金属污染农田土壤的修复方式主要有工程修复、物化稳定-低吸收作物联合阻控、农艺(水分等)调控、植物吸取修复、化学淋洗修复、替代种植与安全利用等技术。原位钝化技术是修复治理重金属污染耕地土壤最常用的技术之一,具有费用低、修复时间短、可处理多种复合重金属污染、易操作等优点,被广泛应用于中低度重金属污染农田土壤修复中。镉在土壤中主要以二价阳离子(Cd^{2+})存在,砷在土壤中往往以含氧的砷酸根(AsO_4^{5-})或亚砷酸根(AsO_3^{3-})形式存在。由于镉和砷的化学性质及在土壤中存在形态上的差异,它们在治理上存在拮抗效应,当前治理镉污染土壤的钝化剂往往不适应砷污染土壤的治理,而治理砷污染土壤的钝化剂也不适应镉污染土壤的治理。要同步修复镉砷复合污染土壤,比单一的镉污染或砷污染修复难度更大。目前,鲜有对农田土壤中镉和砷同时进行有效钝化修复的相关文献和专利。并且,土壤重金属原位钝化剂在实施过程中,尚不能在水稻镉砷吸收累积关键生育期或水稻全生育期实施阻控,因而需要投入大量钝化剂,以保证水稻整个生育期的钝化效果,导致钝化剂用量大,效果不稳定。

[0004] 因此,针对镉砷复合污染土壤同步修复治理的难点,研发一种能够实现镉砷同步钝化的修复剂,提高土壤修复效果,有效降低稻米中镉砷含量,实现镉砷复合污染稻田土壤的再次安全利用,具有重要的实用价值和现实意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于为了克服现有技术的不足而提供一种镉砷钝化的土壤缓释修复剂及其制备方法。本发明通过将具有不同钝化原理的修复材料进行造粒并包膜,制备成缓释修复剂颗粒,能够对水稻全生育期实施镉砷同步钝化阻控,适用于原位镉砷复合污染稻田土壤修复治理和安全利用,操作方便,用量小、效果显著而且稳定。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 本发明提供了一种镉砷钝化的土壤缓释修复剂,包含如下质量份的组分:

[0008] 过氧化钙粉末 80~99份;

[0009] 有机硅 0.01~2份;

[0010] 乙基纤维素 1~10份。

[0011] 作为优选,所述土壤缓释修复剂为直径3.09~5.12mm的颗粒;所述有机硅为生物

活性有机硅;所述过氧化钙粉末中,过氧化钙的质量分数为50~70%。

[0012] 本发明还提供了一种所述的镉砷钝化的土壤缓释修复剂的制备方法,包含如下步骤:

[0013] 1) 将有机硅和水混合,得到有机硅溶液;

[0014] 2) 在过氧化钙粉末上喷洒有机硅溶液,得到过氧化钙有机硅复合物颗粒并进行干燥处理;

[0015] 3) 将乙基纤维素和无水乙醇混合,得到包膜溶液;

[0016] 4) 将包膜溶液喷洒到过氧化钙有机硅复合物颗粒上,得到包膜颗粒;

[0017] 5) 对包膜颗粒进行干燥处理,得到土壤缓释修复剂。

[0018] 作为优选,步骤1)所述混合的温度 $\leq 50^{\circ}\text{C}$,所述有机硅和水的质量体积比为100~120mg:1L。

[0019] 作为优选,步骤2)所述过氧化钙有机硅复合物颗粒的直径为3~5mm。

[0020] 作为优选,步骤2)中所述过氧化钙粉末和有机硅溶液同时加入,所述过氧化钙粉末的温度为30~60 $^{\circ}\text{C}$,加入的速率为50~200g/min;所述有机硅溶液的喷洒速率为10~100mL/min;所述干燥处理的温度为30~50 $^{\circ}\text{C}$,所述干燥处理为过氧化钙有机硅复合物颗粒干燥至恒重。

[0021] 作为优选,步骤3)所述乙基纤维素和无水乙醇的重量比为1:3~5。

[0022] 作为优选,步骤4)所述过氧化钙有机硅复合物颗粒的温度为30~70 $^{\circ}\text{C}$,所述包膜溶液的喷洒速率为5~25mL/min,喷洒空压为0.1~0.3MPa。

[0023] 作为优选,步骤5)所述干燥处理的温度为40~80 $^{\circ}\text{C}$,时间为5~20min;所述干燥处理在2000~5000m³/h的风量下进行;所述土壤缓释修复剂中,乙基纤维素的厚度为0.045~0.06mm。

[0024] 本发明还提供了一种所述的镉砷钝化的土壤缓释修复剂在治理镉砷污染土壤中的应用,所述土壤缓释修复剂按照土壤质量的0.01~2%进行添加。

[0025] 本发明的有益效果包括:

[0026] 1) 本发明通过将具有不同钝化原理的修复材料进行造粒并包膜,制备成缓释修复剂颗粒,能够对水稻全生育期实施镉砷同步钝化阻控,适用于原位镉砷复合污染稻田土壤修复治理和安全利用,操作方便,用量小、效果显著而且稳定。

[0027] 2) 本发明的土壤缓释修复剂有效降低水稻和土壤中镉砷含量,稻米镉含量降低70%以上,稻米砷含量降低80%以上,土壤有效镉含量降低24%以上,土壤有效砷含量降低34%以上,土壤三价砷含量降低76%以上,实现了镉砷复合污染稻田土壤的安全利用。

附图说明

[0028] 图1为蒸馏水、过氧化钙粉末、未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂的浸提液pH值变化曲线图;

[0029] 图2为蒸馏水、过氧化钙粉末、未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂的浸提液活性氧含量的变化曲线图;

[0030] 图3为未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂的浸提液中硅释放规律图;

[0031] 图4为未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂的浸提液中硅累积释放规律图;

- [0032] 图5为CK、修复剂粉末、未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂对稻米镉含量的影响图；
- [0033] 图6为CK、修复剂粉末、未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂对稻米砷含量的影响图；
- [0034] 图7为CK、修复剂粉末、未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂对土壤有效镉含量的影响图；
- [0035] 图8为CK、修复剂粉末、未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂对土壤有效砷含量的影响图；
- [0036] 图9为CK、修复剂粉末、未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂对土壤三价砷含量的影响图；
- [0037] 图10为CK、修复剂粉末、未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂对土壤五价砷含量的影响图；
- [0038] 图11为CK、修复剂粉末、未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂对水稻稻谷产量的影响图；
- [0039] 图12为CK、修复剂粉末、未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂对水稻地上部生物量的影响图；
- [0040] 图13为CK、修复剂粉末、未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂对土壤pH值的影响变化图。

具体实施方式

- [0041] 本发明提供了一种镉砷钝化的土壤缓释修复剂,包含如下质量份的组分:
- [0042] 过氧化钙粉末 80~99份;
- [0043] 有机硅 0.01~2份;
- [0044] 乙基纤维素 1~10份。
- [0045] 本发明所述土壤缓释修复剂优选为直径3.09~5.12mm的颗粒,进一步优选为3.5~4.7mm,更优选为3.8~4.3mm。
- [0046] 本发明所述土壤缓释修复剂包含80~99份过氧化钙粉末,优选为85~95份,进一步优选为88~92份,更优选为90份;所述过氧化钙粉末中,过氧化钙的质量分数优选为50~70%,进一步优选为55~65%,更优选为60%。
- [0047] 本发明所述土壤缓释修复剂包含0.01~2份有机硅,优选为0.05~1.5份,进一步优选为0.5~1.2份,更优选为0.8~1份。
- [0048] 本发明所述有机硅优选为生物活性有机硅,所述生物活性有机硅从植物中提取而得,为生物可吸收利用的高纯度液态有机硅。
- [0049] 本发明所述土壤缓释修复剂包含1~10份乙基纤维素,优选为3~7份,进一步优选为5~6份。
- [0050] 本发明所述乙基纤维素为白色或浅灰色的流动性粉末,是一种半合成高分子,不溶于水。
- [0051] 本发明还提供了一种所述的镉砷钝化的土壤缓释修复剂的制备方法,包含如下步骤:
- [0052] 1) 将有机硅和水混合,得到有机硅溶液;
- [0053] 2) 在过氧化钙粉末上喷洒有机硅溶液,得到过氧化钙有机硅复合物颗粒并进行干

燥处理；

[0054] 3) 将乙基纤维素和无水乙醇混合,得到包膜溶液；

[0055] 4) 将包膜溶液喷洒到过氧化钙有机硅复合物颗粒上,得到包膜颗粒；

[0056] 5) 对包膜颗粒进行干燥处理,得到土壤缓释修复剂。

[0057] 本发明步骤1)所述混合的温度优选 $\leq 50^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $30\sim 45^{\circ}\text{C}$,更优选为 40°C ;所述有机硅和水的质量体积比优选为 $100\sim 120\text{mg}:1\text{L}$,进一步优选为 $105\sim 115\text{mg}:1\text{L}$,更优选为 $110\text{mg}:1\text{L}$ 。

[0058] 本发明步骤2)所述过氧化钙有机硅复合物颗粒的直径优选为 $3\sim 5\text{mm}$,进一步优选为 $3.5\sim 4.5\text{mm}$,更优选为 4mm 。

[0059] 本发明步骤2)中所述过氧化钙粉末和有机硅溶液优选同时加入,进一步优选在过氧化钙粉末造粒的过程中,对过氧化钙粉末喷洒有机硅溶液;所述过氧化钙粉末造粒优选采用圆盘造粒机,所述圆盘造粒机的转速优选为 $20\sim 50\text{r}/\text{min}$,进一步优选为 $30\sim 40\text{r}/\text{min}$;所述圆盘造粒机的圆盘倾斜角优选为 $40\sim 80^{\circ}$,进一步优选为 $50\sim 60^{\circ}$ 。

[0060] 本发明所述过氧化钙粉末优选在圆盘造粒机中加热至 $30\sim 60^{\circ}\text{C}$ 进行造粒,进一步优选为 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$,更优选为 $43\sim 47^{\circ}\text{C}$;所述过氧化钙粉末加入的速率优选为 $50\sim 200\text{g}/\text{min}$,进一步优选为 $100\sim 150\text{g}/\text{min}$,更优选为 $120\sim$

[0061] $140\text{g}/\text{min}$;所述有机硅溶液和圆盘造粒机中过氧化钙粉末的距离优选为 $20\sim 40\text{cm}$,进一步优选为 $25\sim 35\text{cm}$,更优选为 30cm ;所述有机硅溶液的喷洒速率优选为 $10\sim 100\text{mL}/\text{min}$,进一步优选为 $30\sim 80\text{mL}/\text{min}$,更优选为 $50\sim 70\text{mL}/\text{min}$ 。

[0062] 本发明步骤2)得到过氧化钙有机硅复合物颗粒后优选进行过筛、回放处理后再干燥处理,得到粒径 $3\sim 5\text{mm}$ 的颗粒。

[0063] 本发明步骤2)所述干燥处理的温度优选为 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $35\sim 45^{\circ}\text{C}$,更优选为 40°C ;所述干燥处理优选为过氧化钙有机硅复合物颗粒干燥至恒重;干燥处理后优选进行冷却处理。

[0064] 本发明步骤3)所述乙基纤维素和无水乙醇的重量比优选为 $1:3\sim 5$,进一步优选为 $1:4$ 。

[0065] 本发明步骤4)优选采用底喷流化床包衣机对过氧化钙有机硅复合物颗粒进行包膜;所述底喷流化床中,引风机风量优选为 $2000\sim 4000\text{m}^3/\text{h}$,进一步优选为 $2500\sim 3500\text{m}^3/\text{h}$,更优选为 $2800\sim 3200\text{m}^3/\text{h}$;进口引风的温度优选为 $30\sim 70^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$,更优选为 50°C ;所述进口引风将过氧化钙有机硅复合物颗粒加热至 $30\sim 70^{\circ}\text{C}$,加热时间优选为 $5\sim 15\text{min}$,进一步优选为 $8\sim 12\text{min}$;所述包膜溶液的喷洒速率优选为 $5\sim 25\text{mL}/\text{min}$,进一步优选为 $10\sim 20\text{mL}/\text{min}$,更优选为 $13\sim 15\text{mL}/\text{min}$;所述包膜溶液的喷洒空压优选为 $0.1\sim 0.3\text{MPa}$,进一步优选为 0.2MPa 。

[0066] 本发明步骤5)所述干燥处理的温度优选为 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $50\sim 70^{\circ}\text{C}$,更优选为 60°C ;所述干燥处理的时间优选为 $5\sim 20\text{min}$,进一步优选为 $10\sim 16\text{min}$,更优选为 $12\sim 14\text{min}$;所述干燥处理优选在 $2000\sim 5000\text{m}^3/\text{h}$ 的风量下进行,进一步优选 $3000\sim 4000\text{m}^3/\text{h}$,更优选为 $3300\sim 3700\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0067] 本发明步骤5)所述土壤缓释修复剂中,乙基纤维素的厚度优选为 $0.045\sim 0.06\text{mm}$,进一步优选为 $0.05\sim 0.055\text{mm}$ 。

[0068] 本发明过氧化钙粉末的造粒是在加热状态下进行的,并喷洒了一定量的水,导致过氧化钙粉末造成一定量的损失,这也是过氧化钙的主要损失途径,同时,包膜是在加热状态下进行,也可能会造成部分过氧化钙的损失。

[0069] 本发明的过氧化钙是一种氧化剂,溶于水呈碱性并释放出氧气,既可以通过提高土壤pH达到降低土壤中镉有效性,又可以通过氧化作用把毒性较大的 As^{3+} 转变为毒性弱的 As^{5+} ,以降低As活性;生物有机硅能很好的被作物吸收,硅能促进水稻生长发育,提高水稻对重金属的抗性,并能降低水稻对镉的吸收和阻止镉往水稻籽粒中的运输和累积。对过氧化钙和生物有机硅复合物进行乙基纤维素包膜,可以均衡地延长活性氧的释放时间,使更多的毒性强的 As^{3+} 转变为毒性弱的 As^{5+} ,可以均衡地延长土壤pH的提升时间和有机硅的释放时间,以促使土壤有效镉更多地被钝化和降低水稻对镉的吸收量及镉往稻谷中的运输量,提高了镉砷复合污染修复的效果,同时,也避免了因活性氧释放过快和土壤pH剧幅提升而导致的农田生境破坏,更大程度降低农田安全利用的风险,且效果显著而稳定。

[0070] 本发明还提供了一种所述的镉砷钝化的土壤缓释修复剂在治理镉砷污染土壤中的应用,所述土壤缓释修复剂按照土壤质量的0.01~2%进行添加。

[0071] 本发明所述土壤缓释修复剂优选按照土壤质量的0.2~1.6%进行添加,进一步优选0.8~1.2%,更优选1%。

[0072] 下面结合实施例对本发明提供的技术方案进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0073] 实施例中的装置及型号如下:

[0074] 圆盘造粒机型号为ZL10;

[0075] 加热装置为2KW万用电炉、欧姆龙工业温控器E5CZ-R2MT和PT100热电阻组装体;

[0076] 排湿引风装置型号为Y5-47-4C-3KW;

[0077] 振动给料机型号为GZV1;

[0078] 水雾喷枪型号为W-77S;

[0079] 底喷流化床包衣机型号为DLB-5;

[0080] 活塞油缸型号为CX-LA40×50。

[0081] 实施例1

[0082] 将0.1kg生物活性有机硅在45℃下溶于909L水中,得到有机硅溶液。开启圆盘造粒机,将其圆盘倾斜角调至60°,转速调至40r/min,加温装置调至45℃,开启排湿引风装置;将9kg过氧化钙粉末(过氧化钙的质量分数为60.6%)全部放入振动给料机中,以120g/min的速率下落到圆盘造粒机中;将得到的有机硅溶液加入到水雾喷枪中,调整水雾喷枪与圆盘造粒机内过氧化钙粉末的距离为30cm,对过氧化钙粉末喷洒生物有机硅溶液,喷洒速率为50mL/min,过氧化钙粉末的下落和有机硅溶液的喷洒同时进行。不断取出过氧化钙有机硅复合物颗粒,过筛,回放,得到粒径为4mm的过氧化钙有机硅复合物颗粒。将过氧化钙有机硅复合物颗粒在40℃下烘干至恒重,取出冷却。

[0083] 将0.6kg乙基纤维素溶于2.4kg无水乙醇中,制成均匀的包膜液。将冷却后的过氧化钙有机硅复合物颗粒置于底喷流化床包衣机中;开启并调整引风机风量至3000m³/h,流化床进口引风温度50℃,对过氧化钙有机硅复合物颗粒预热10分钟;使用活塞油缸抽取乙基纤维素包膜液,保持底喷流化床包衣机底喷流量为15mL/min,底喷空压0.2MPa,不停喷

洒,直至包膜液喷涂完毕,得到包膜颗粒。调整引风机温度为60℃,引风机风量至3500m³/h,将包膜颗粒烘干13分钟,得到乙基纤维素厚度为0.05mm的土壤缓释修复剂。

[0084] 实施例1造粒后过氧化钙含量为56.5%,造粒过程过氧化钙含量损失率6.77%;包膜后过氧化钙含量为56.2%,包膜过程过氧化钙含量损失率0.5%,造粒过程和包膜过程过氧化钙总损失率为7.27%。

[0085] 实施例1的过氧化钙的损失量是在实验室中测得的,若工业化大批量生产,过氧化钙的损失量会进一步降低。

[0086] 实施例2

[0087] 将0.01kg生物活性有机硅在40℃下溶于100L水中,得到有机硅溶液。

[0088] 开启圆盘造粒机,将其圆盘倾斜角调至45°,转速调至30r/min,加温装置调至35℃,开启排湿引风装置;将8kg过氧化钙粉末(过氧化钙的质量分数为55%)全部放入振动给料机中,以60g/min的速率下落到圆盘造粒机中;将得到的有机硅溶液加入到水雾喷枪中,调整水雾喷枪与圆盘造粒机内过氧化钙粉末的距离为22cm,对过氧化钙粉末喷洒生物有机硅溶液,喷洒速率为15mL/min,过氧化钙粉末的下落和有机硅溶液的喷洒同时进行。不断取出过氧化钙有机硅复合物颗粒,过筛,回放,得到粒径为3.5mm的过氧化钙有机硅复合物颗粒。将过氧化钙有机硅复合物颗粒在30℃下烘干至恒重,取出冷却。

[0089] 将0.2kg乙基纤维素溶于1kg无水乙醇中,制成均匀的包膜液。将冷却后的过氧化钙有机硅复合物颗粒置于底喷流化床包衣机中;开启并调整引风机风量至2200m³/h,流化床进口引风温度40℃,对过氧化钙有机硅复合物颗粒预热15分钟;使用活塞油缸抽取乙基纤维素包膜液,保持底喷流化床包衣机底喷流量为10mL/min,底喷空压0.1MPa,不停喷洒,直至包膜液喷涂完毕,得到包膜颗粒。调整引风机温度为50℃,引风机风量至2500m³/h,将包膜颗粒烘干18分钟,得到乙基纤维素厚度为0.045mm的土壤缓释修复剂。

[0090] 实施例3

[0091] 将0.2kg生物活性有机硅在40℃下溶于1818L水中,得到有机硅溶液。

[0092] 开启圆盘造粒机,将其圆盘倾斜角调至75°,转速调至50r/min,加温装置调至55℃,开启排湿引风装置;将9.5kg过氧化钙粉末(过氧化钙的质量分数为60%)全部放入振动给料机中,以160g/min的速率下落到圆盘造粒机中;将得到的有机硅溶液加入到水雾喷枪中,调整水雾喷枪与圆盘造粒机内过氧化钙粉末的距离为35cm,对过氧化钙粉末喷洒生物有机硅溶液,喷洒速率为85mL/min,过氧化钙粉末的下落和有机硅溶液的喷洒同时进行。不断取出过氧化钙有机硅复合物颗粒,过筛,回放,得到粒径为4.5mm的过氧化钙有机硅复合物颗粒。将过氧化钙有机硅复合物颗粒在50℃下烘干至恒重,取出冷却。

[0093] 将1kg乙基纤维素溶于3kg无水乙醇中,制成均匀的包膜液。将冷却后的过氧化钙有机硅复合物颗粒置于底喷流化床包衣机中;开启并调整引风机风量至3800m³/h,流化床进口引风温度60℃,对过氧化钙有机硅复合物颗粒预热7分钟;使用活塞油缸抽取乙基纤维素包膜液,保持底喷流化床包衣机底喷流量为20mL/min,底喷空压0.3MPa,不停喷洒,直至包膜液喷涂完毕,得到包膜颗粒。调整引风机温度为70℃,引风机风量至4500m³/h,将包膜颗粒烘干8分钟,得到乙基纤维素厚度为0.06mm的土壤缓释修复剂。

[0094] 对比例1

[0095] 将0.1kg生物活性有机硅和9kg过氧化钙粉末(过氧化钙的质量分数为60.6%)混

合得到修复剂粉末。

[0096] 对比例2

[0097] 将0.1kg生物活性有机硅在45℃下溶于909L水中,得到有机硅溶液。开启圆盘造粒机,将其圆盘倾斜角调至60°,转速调至40r/min,加温装置调至45℃,开启排湿引风装置;将9kg过氧化钙粉末(过氧化钙的质量分数为60.6%)全部放入振动给料机中,以120g/min的速率下落到圆盘造粒机中;将得到的有机硅溶液加入到水雾喷枪中,调整水雾喷枪与圆盘造粒机内过氧化钙粉末的距离为30cm,对过氧化钙粉末喷洒生物有机硅溶液,喷洒速率为50mL/min,过氧化钙粉末的下落和有机硅溶液的喷洒同时进行。不断取出过氧化钙有机硅复合物颗粒,过筛,回放,得到粒径为4mm的未包膜过氧化钙有机硅复合物颗粒,即未包膜修复剂颗粒。

[0098] 应用例1土壤缓释修复剂的缓释性能评价

[0099] 将2g实施例1得到的土壤缓释修复剂放于300目的滤布袋内,将滤布袋置于250mL磨口锥形瓶中,加入250mL蒸馏水,再把锥形瓶放入25℃恒温培养箱中进行培养,分别在培养的第1d、2d、3d、4d、7d、10d、14d、21d、28d、35d、42d、49d、56d、63d、70d、77d、84d、91d、100d,提取全部浸提液,每次提取浸提液后往锥形瓶中补加250mL的蒸馏水,继续培养、浸提,采用水中溶出量法得到缓释修复剂浸提液。

[0100] 19次浸提液经充分混匀、静置后,分别测定每次浸提液的pH值、活性氧含量、硅释放含量和硅累积含量,绘制pH值、硅和活性氧累计溶出量与水浸时间的关系曲线。每组实验重复3次进行平行测定。

[0101] 将对比例2的未包膜修复剂颗粒进行上述相同的操作(与上述实施例1的土壤缓释修复剂的步骤相同),分别测试每次浸提液的pH值、活性氧含量、硅释放含量和硅累积含量,绘制pH值、硅和活性氧累计溶出量与水浸时间的关系曲线。

[0102] 测试蒸馏水和过氧化钙粉末中pH值变化和活性氧含量的变化,绘制曲线,作为空白对照。

[0103] 图1为蒸馏水、过氧化钙粉末、未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂浸提液pH值变化曲线图;图2为蒸馏水、过氧化钙粉末、未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂浸提液活性氧含量的变化曲线图;图3为未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂浸提液中硅释放规律图;图4为未包膜修复剂颗粒和缓释修复剂浸提液中硅累积释放规律图。由图1、图2可知,与未包膜修复剂颗粒相比较,缓释修复剂浸提液pH的提升和活性氧的释放时间长、幅度低,时长超过100d,且整个浸提期间的变化很平稳;由图3、图4可知,缓释修复剂中的硅释出高峰在第14d,释放时间为56d,未包膜修复剂颗粒的释放高峰为第3d,释放时间为21d,缓释修复剂比未包膜修复剂颗粒的释放高峰延迟4d,释放时间延长35d。

[0104] 应用例2土壤缓释修复剂对盆栽试验稻米和土壤的影响

[0105] 盆栽验采用相同的水稻,盆栽土样采自湘潭县某一中轻度镉砷污染稻田,土壤的理化性质见表1。

[0106] 表1盆栽土壤理化性质

[0107]	pH	有机质	全氮	全磷	全钾	水解氮	有效磷	速效钾	总镉	总砷	有效镉
	值	g/kg				mg/kg					
	5.51	39.8	2.53	0.91	19.2	317.0	3.6	208.0	0.748	34.5	0.397

[0108] 水稻季为晚稻,水稻品种为Y两优香2号。试验盆采用大小一致的塑料桶,桶底面直径25cm、高30cm、桶口直径35cm。

[0109] 试验设置4组:1) 常规施化肥+不施过氧化钙和生物活性有机硅(用“CK”表示);2) 常规施化肥+对比例1的修复剂粉末;3) 常规施化肥+对比例2的未包膜修复剂颗粒;4) 常规施化肥+实施例1的缓释修复剂。各组分别重复6次,随机排列,不定时更换位置,每盆插禾苗3蔸,试验区周围放置保护行。培养用土不要晾干粉碎,直接混匀后装入塑料桶中,每盆放干重为7kg的湿土。

[0110] 化肥施用尿素、过磷酸钙(含磷12%)和氯化钾(含钾60%,加拿大产)。盆栽试验施肥按每千克土0.25gN、0.15g P₂O₅和0.25g K₂O施加,肥料一次性施加。按照土壤质量的0.079%加入实施例1的缓释修复剂,将缓释修复剂与盆栽试验用土混匀,对比例1的修复剂粉末和对比例2的未包膜修复剂颗粒中与实施例1的缓释修复剂中过氧化钙质量相同。

[0111] 水稻收获期,每组选取水稻长势、产量差不多的3盆进行土壤、植株取样。测定土壤pH值、有效镉、有效砷、三价砷和五价砷含量,测定稻米中镉和砷的含量。

[0112] 由图5、图6可知,施用土壤缓释修复剂处理较施用CK、修复剂粉末、未包膜修复剂颗粒处理的稻米镉含量分别降低73.8%、42.2%、29.7%,稻米砷含量分别降低83.5%、62.8%、61.3%。

[0113] 由图7~图10可知,施用土壤缓释修复剂处理较施用CK、修复剂粉末、未包膜修复剂颗粒处理的土壤有效镉含量分别降低24.2%、18.0%、17.3%,土壤有效砷含量分别降低34.4%、17.3%、12.4%,土壤三价砷含量分别降低76.8%、66.3%、63.0%,土壤五价砷含量分别提高2019.4%、951.9%、454.7%。

[0114] 由图11、图12可知,施用土壤缓释修复剂处理较施用CK、修复剂粉末、未包膜修复剂颗粒处理的稻谷产量分别提高5.6%、6.6%、3.4%,水稻地上部生物量分别提高9.8%、9.8%、4.6%。

[0115] 由图13可知,修复剂粉末、未包膜修复剂颗粒、缓释修复剂施用处理的土壤pH较CK处理分别提高8.2%、16.4%、4.9%。

[0116] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

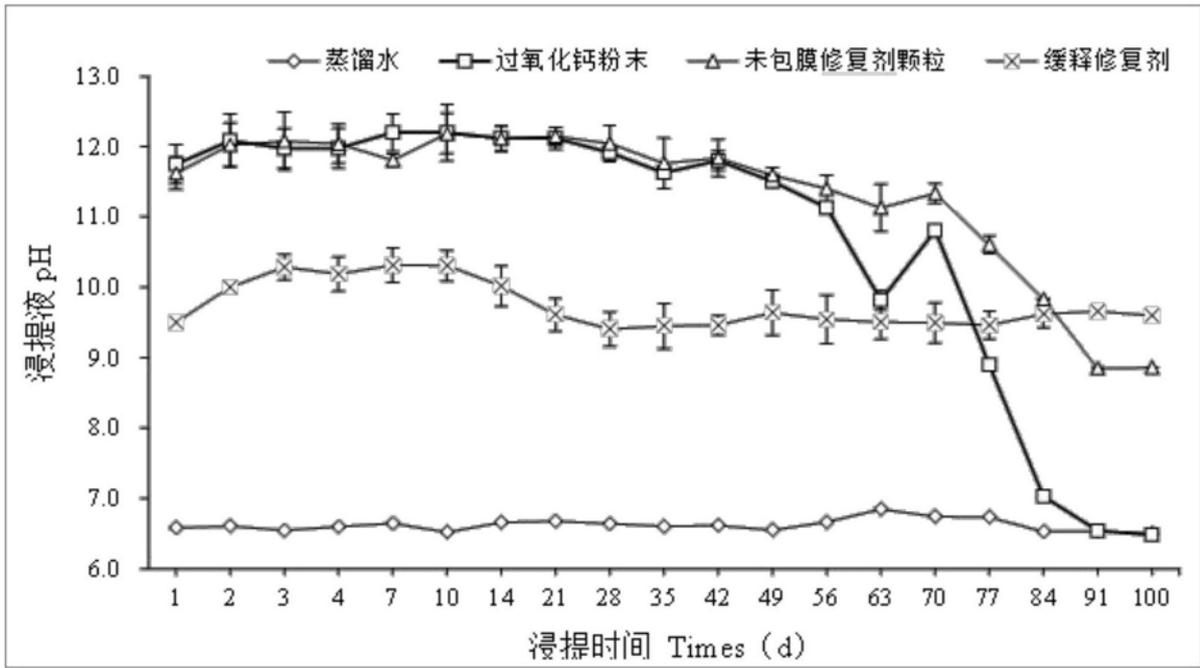


图1

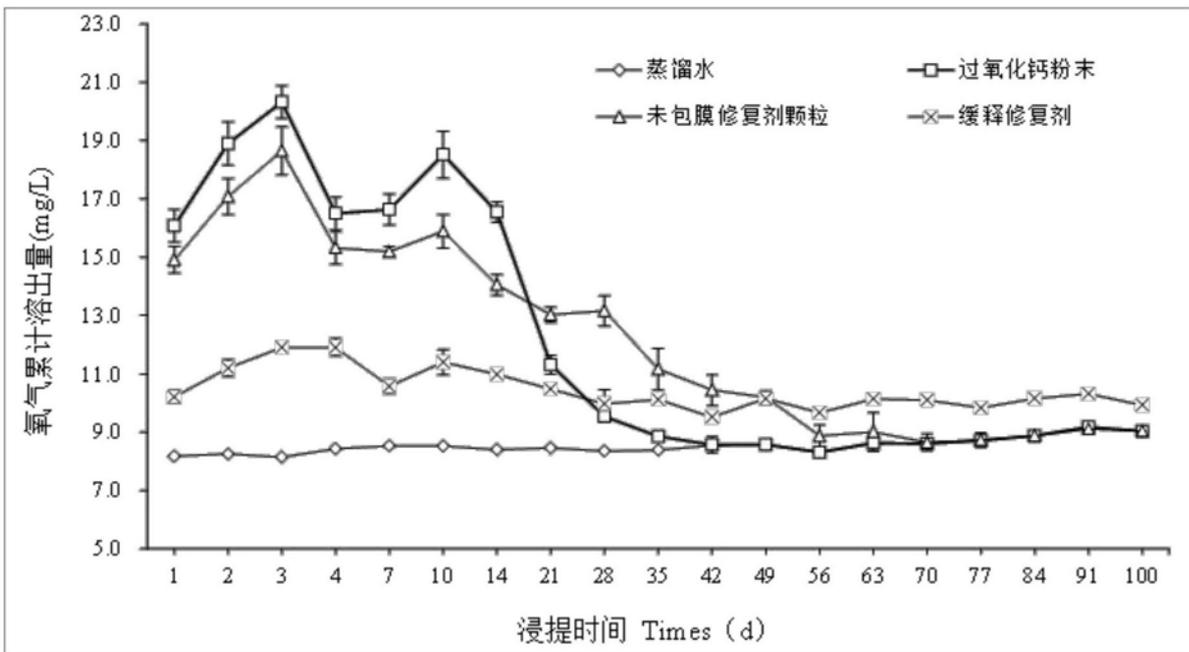


图2

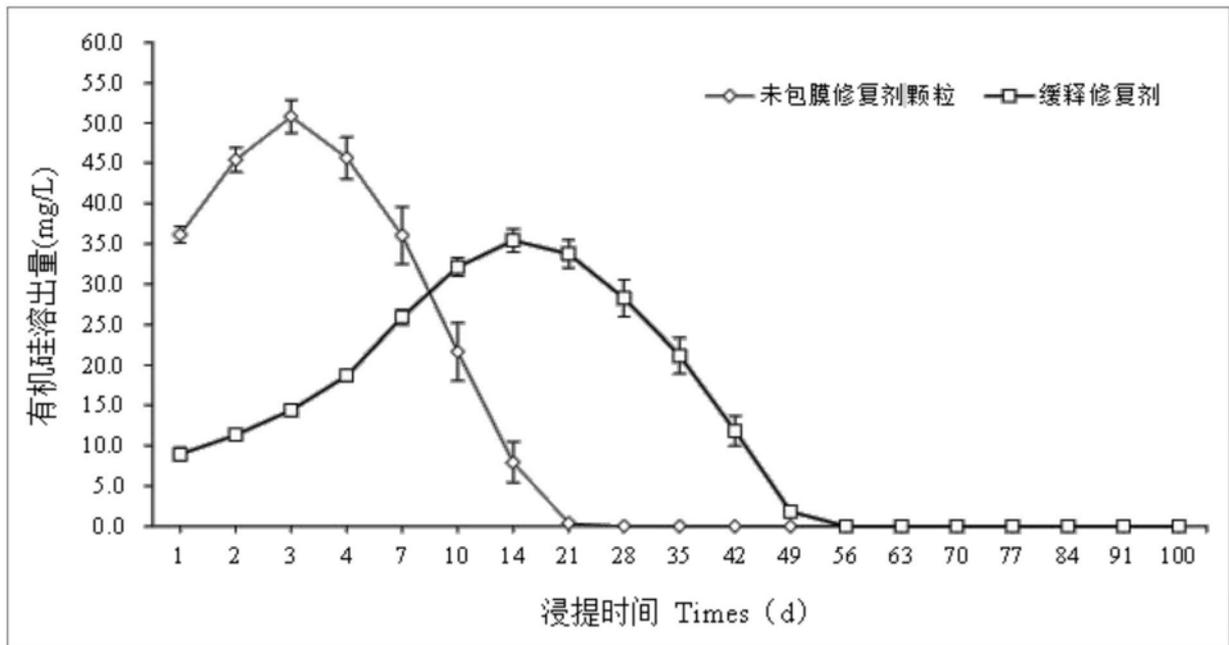


图3

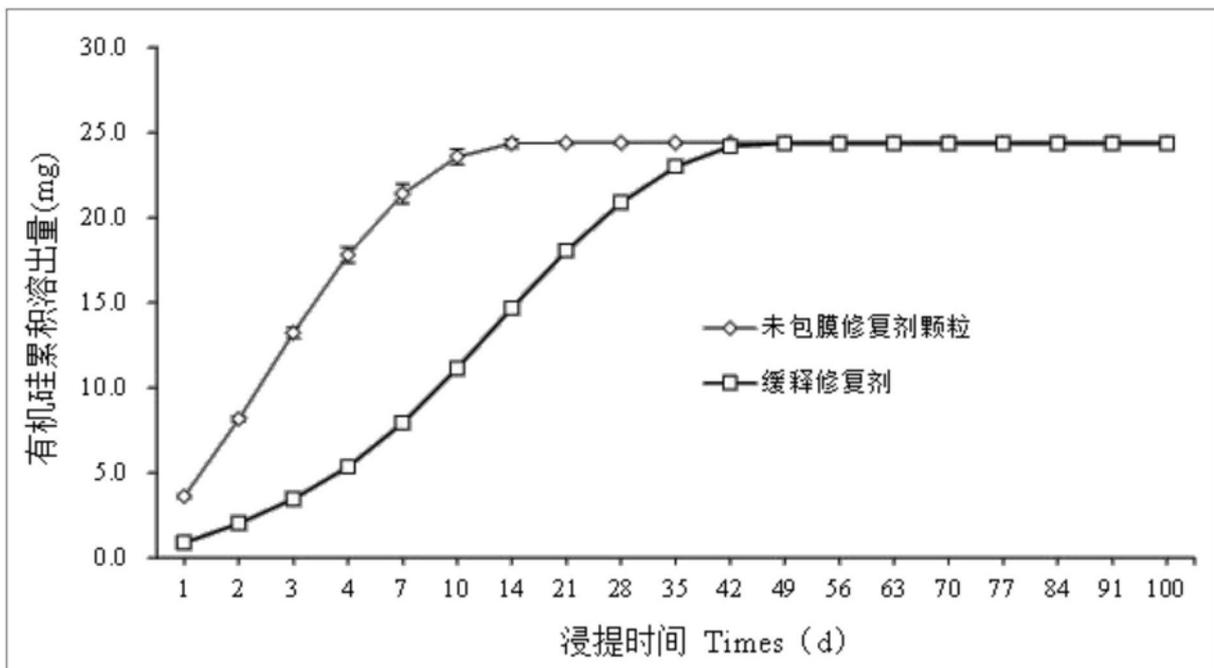


图4

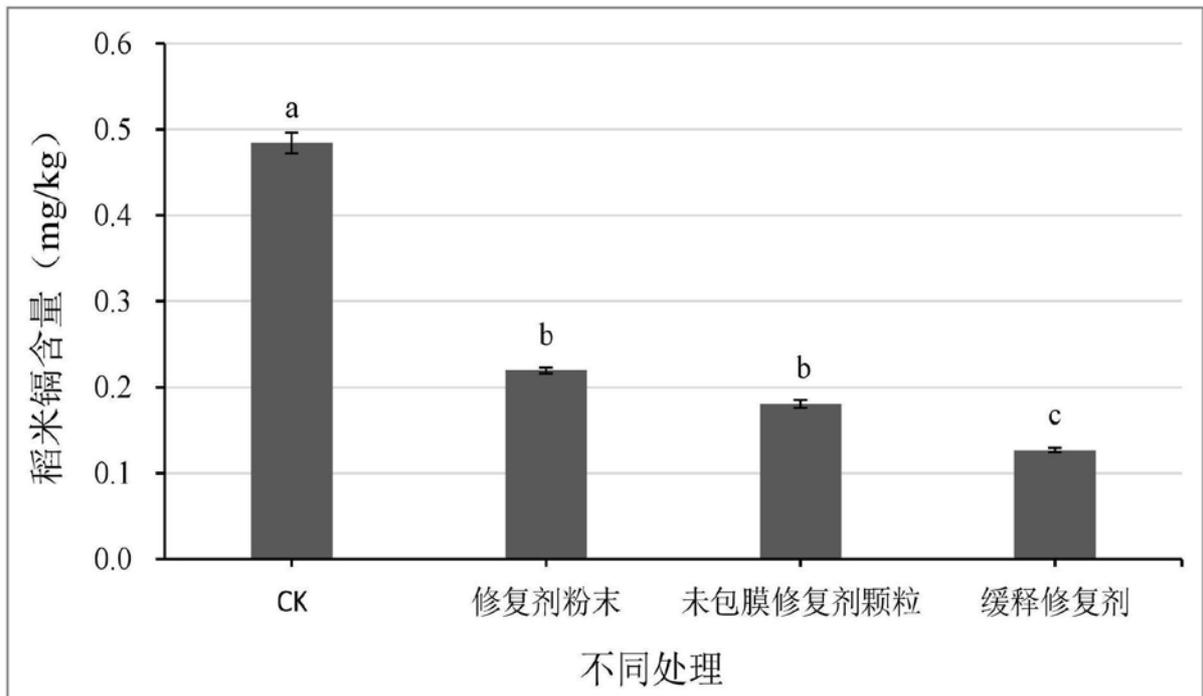


图5

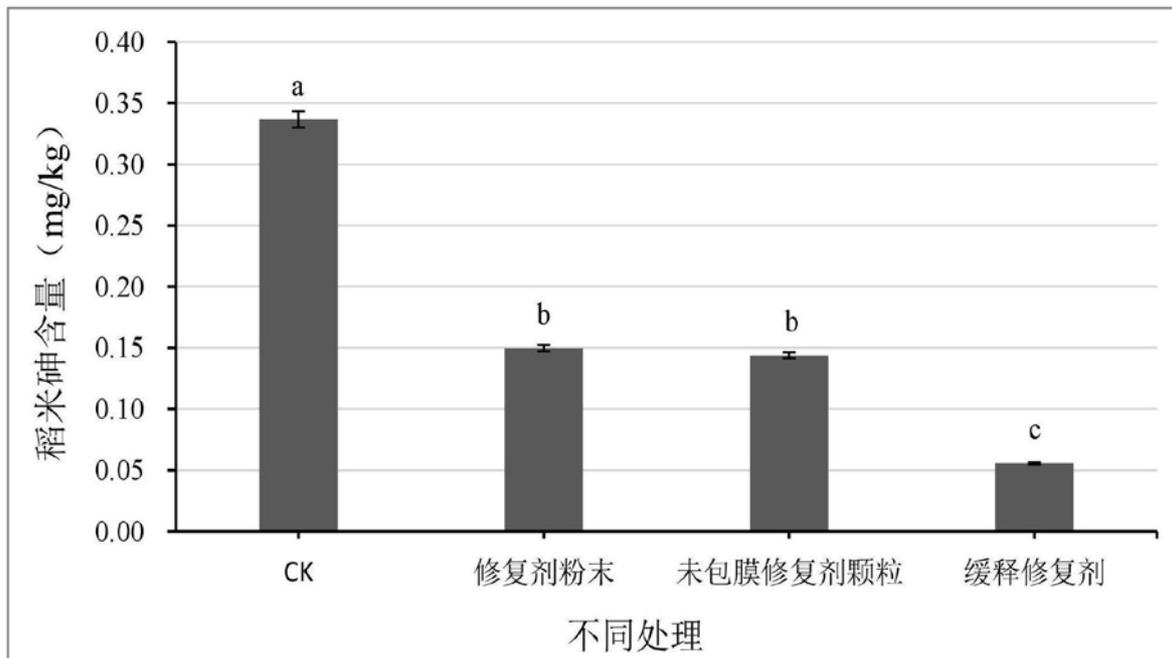


图6

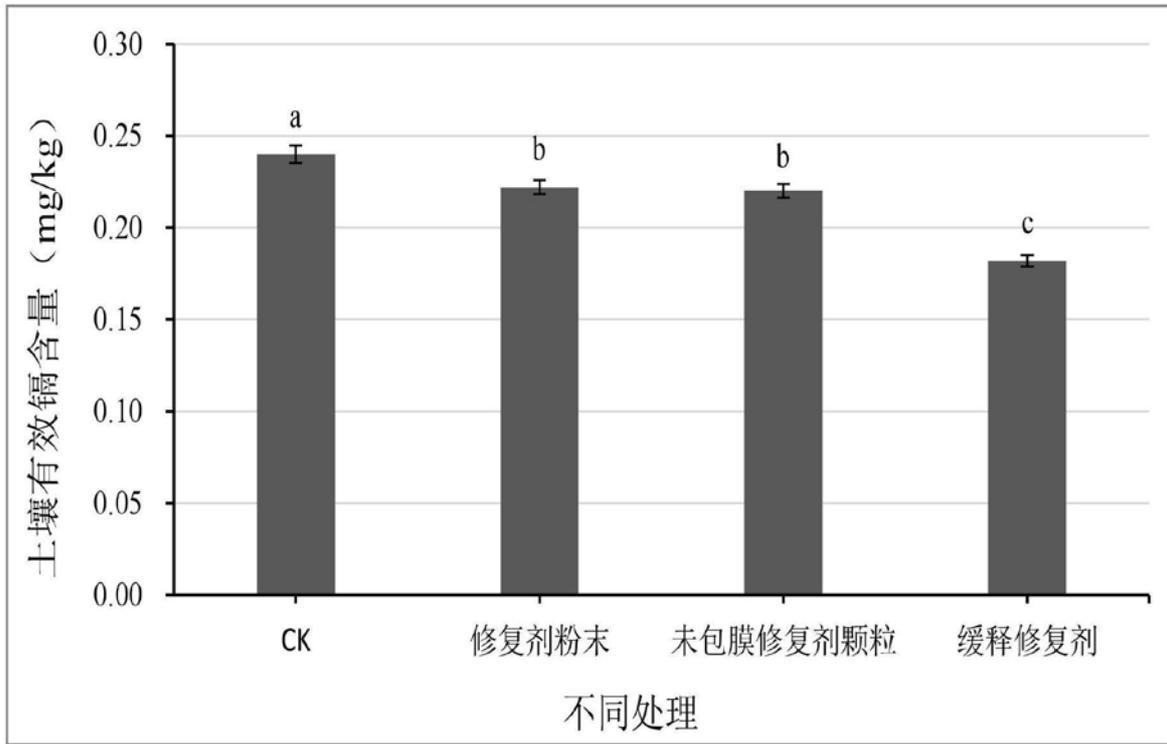


图7

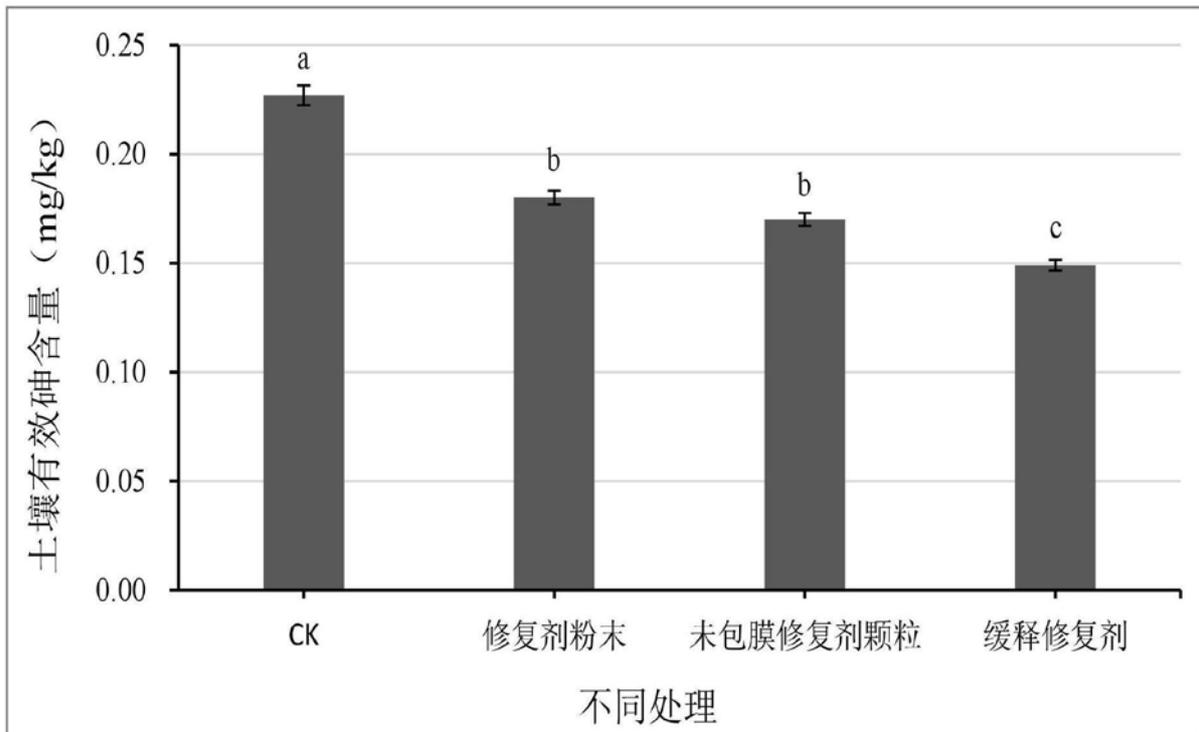


图8

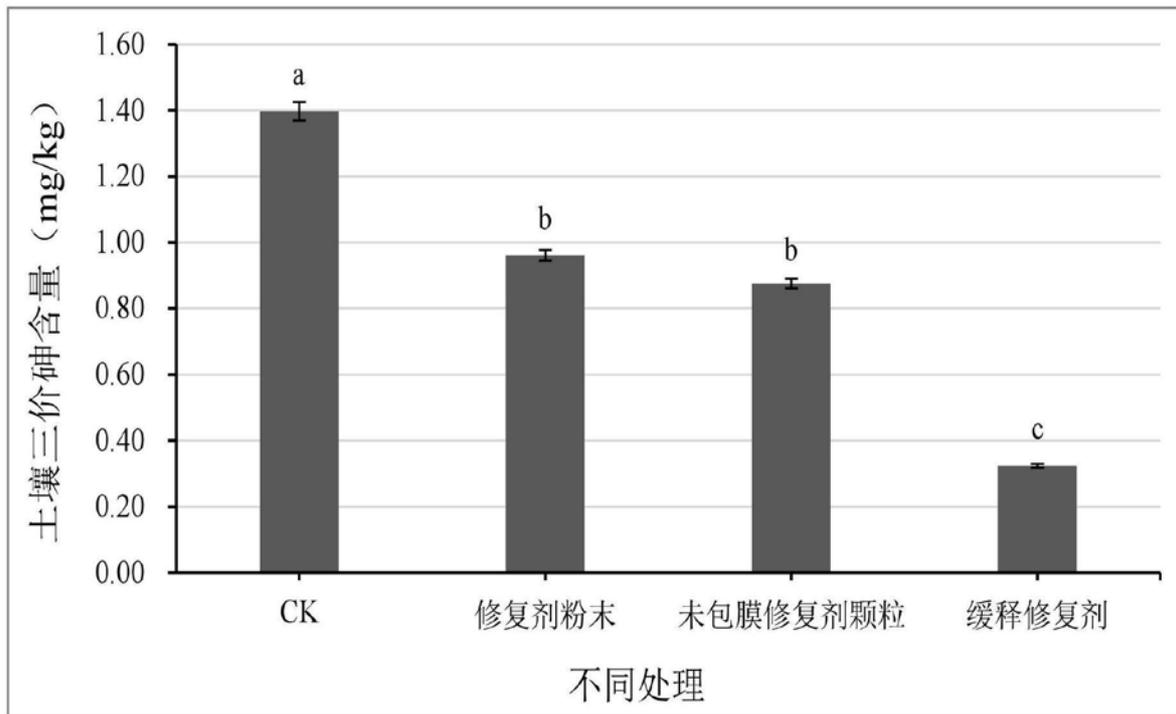


图9

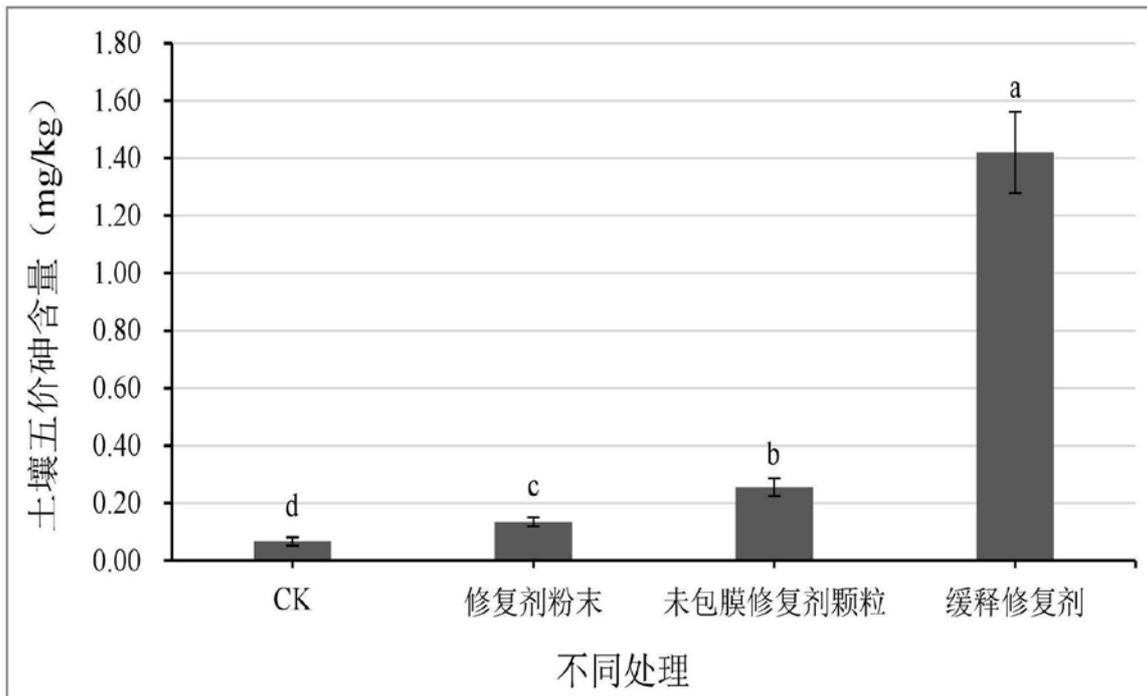


图10

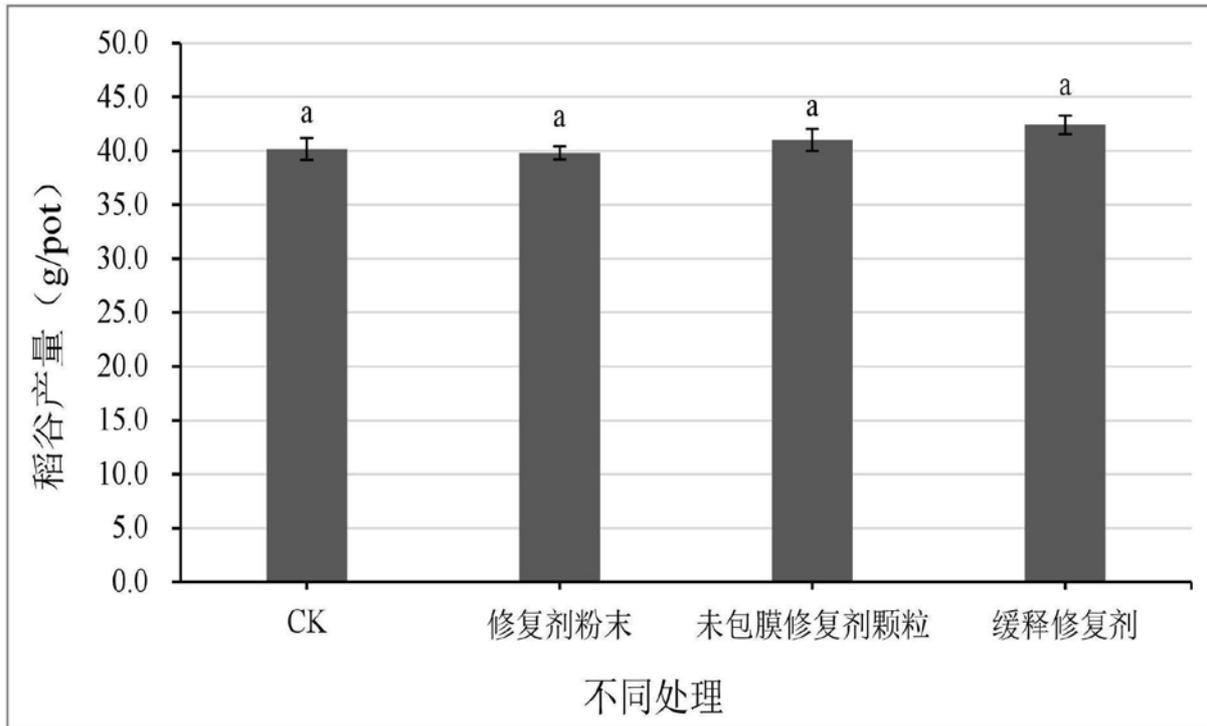


图11

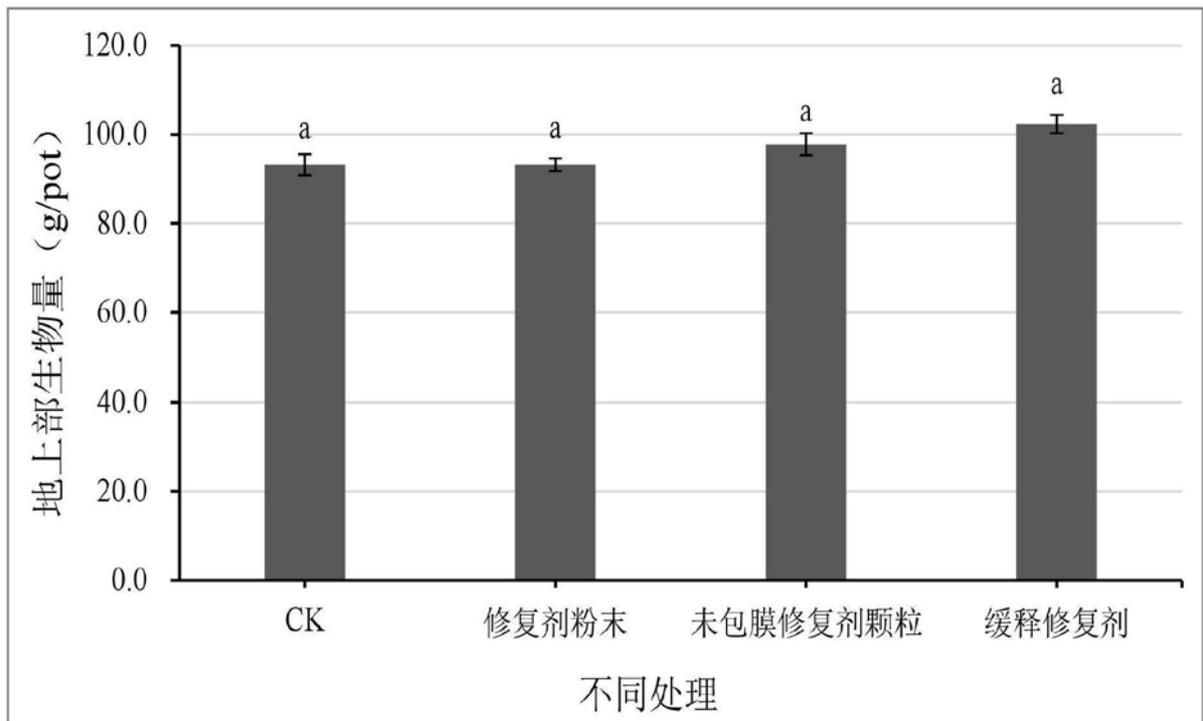


图12

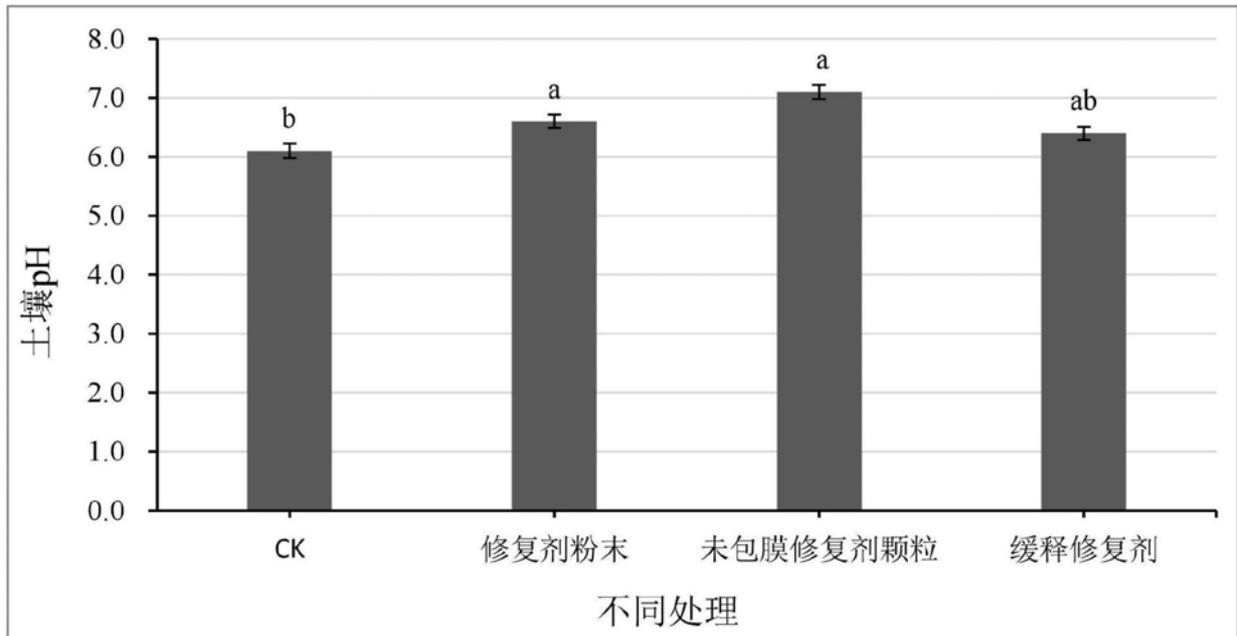


图13