

doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.23411

悬浮肥体系物理稳定性研究进展

韩志伟¹, 王琳琳^{1*}, 刘尊奇¹, 岳继生², 赵冬梅², 赵 丹¹, 陈柏吉¹, 倪宇航¹

(1. 新疆农业大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830052; 2. 新疆慧尔农业集团股份有限公司, 新疆 昌吉 831100)

摘 要: 悬浮肥是水肥一体化技术应用过程中的重要原料, 由于其具有高浓度和配方灵活可调的优点, 在现代农业发展中展现出巨大的潜力。但高浓度养分的组成特点也使其在储运和使用过程中出现结晶、分层、沉降、胀气等不稳定性问题, 较大程度上制约了悬浮肥的发展和应用。对悬浮肥稳定性研究中的机理、助剂选择及工艺优化进行综述。不稳定性机理主要从奥氏熟化、范德华力及重力作用等方面提出, 稳定性影响因素包括悬浮颗粒的粒径及体系粘度、静电斥力、空间位阻、溶剂化作用等。悬浮肥体系组成复杂, 体系稳定性的优化需与机理研究进行有效衔接, 未来悬浮肥稳定性研究需在机理研究的有效指导下, 有针对性地添加助剂和改善工艺以寻求有效途径。综述内容能够为悬浮肥生产存储工艺的优化提供理论依据和方法。

关键词: 悬浮肥; 稳定性; 机理; 助剂; 优化工艺

随着社会经济发展和人口的增长, 粮食问题已经引起全世界范围的共同关注, 提高粮食产量、保障粮食安全的能力已经成为衡量一个国家综合实力的重要依据^[1-2]。我国目前正处于由农业大国向农业强国转变的关键时期, 水肥一体化技术的推广和应用是智慧农业发展过程中最重要的环节^[3-4]。水肥一体化技术较传统的施肥模式的显著优势在于能够提高肥料利用率、大幅节约灌溉水量、节肥并提高肥效果等, 符合现代农业发展遵循的可持续发展理念^[5]。

液体肥是水肥一体化的重要组成部分, 是一类具有流动性、呈溶液或半溶液状态(乳状、膏状、悬浮状等)的肥料^[6]。按照不同的剂型, 液体肥又分为清液肥和悬浮肥。清液肥是将所有养分都溶解在液相中, 形成均匀一致的液体^[7]。由于受溶解度的影响, 清液肥的养分含量较低, 运输成本较高^[8]。悬浮肥是一种营养成分含量超过溶解度的液体肥料, 是水肥一体化技术应用中的关键原料。它由完全溶解在水中的成分和以分散剂形式分布在体系中的不溶性成分组成, 具有高浓度以

及配方可灵活调控的优势^[9]。但悬浮肥料在长期放置时会出现分层、膏化、凝聚、胀气、结底严重、颗粒变大、悬浮率低、再分散性差以及难以从包装物中倒出等问题^[10], 导致对产品的生产周期、储存条件要求严苛, 使用组成不均一的产品也会降低施肥效果。以上问题严重制约着产品的应用推广, 其稳定性问题伴随着悬浮肥的商品化进程普遍存在。目前已有许多研究专注于工艺参数和生产应用的优化, 然而在探讨悬浮态液体肥料体系稳定性机制方面的研究相对较少。悬浮肥体系组成复杂, 体系稳定性的优化需与机理研究进行有效衔接, 未来悬浮肥稳定性研究需在机理研究的有效指导下, 有针对性的添加助剂和改善工艺以寻求有效途径, 使各种成分分散均匀, 不产生沉降和分层, 从而保证产品贮存或市场流通期间内的质量稳定, 这一直是产品研发中重点关注的问题^[11]。

本文针对悬浮肥稳定性问题, 通过对前人大量的研究工作进行总结, 综述了对悬浮肥稳定性研究的机理解释、助剂的种类和选择及通过优化工艺提升体系稳定性的相关内容, 以期对悬浮肥生产存储工艺的优化提供理论依据和方法。

1 悬浮体系的稳定性

1.1 悬浮体系不稳定性影响因素

悬浮肥是在一种肥料的饱和溶液中, 悬浮有

收稿日期: 2023-07-10; 录用日期: 2023-08-21

基金项目: 新疆维吾尔自治区重点研发项目课题(2022B02049-3)。

作者简介: 韩志伟(1997-), 硕士研究生, 研究方向为悬浮肥技术开发与应用。E-mail: 778310955@qq.com。

通讯作者: 王琳琳, E-mail: 438681433@qq.com。

多种营养元素的微小颗粒形成的固-液分散体系(图1)^[12]。由于其高度分散性,该体系具有较大的比表面积和表面能,所以根据热力学的观点,体系是不稳定的^[13]。因此,在该体系中固体颗粒具有自动聚集的趋势,以降低体系的表面能^[14]。关于悬浮肥的不稳定性,一般从奥氏熟化导致粒度分布不均、范德华力导致粒子絮凝或聚结、重力场作用导致粒子沉降等(图2)物理不稳定性影响因素和化学不稳定性影响因素以及生物不稳定性影响因素进行阐释^[15]。

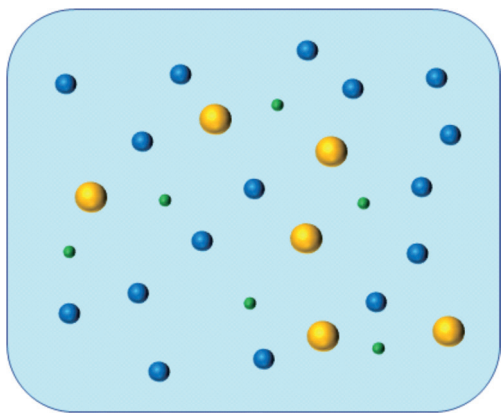


图1 固-液分散体系

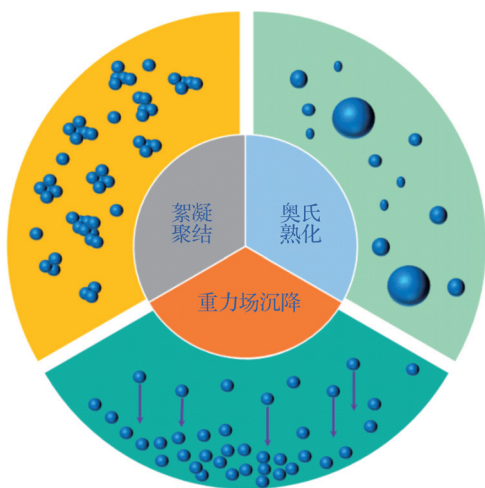


图2 悬浮体系物理不稳定现象

1.1.1 悬浮体系物理不稳定性影响因素

1.1.1.1 奥氏熟化 在生产悬浮肥过程中,对原料不充分的研磨会使原料形成粒径不同的微粒。不同粒径的微粒在相同介质中的溶解度不同,导致出现奥氏熟化现象。即在悬浮体系中,由于粒度分布不均,体系中较小的结晶溶解并再次沉积到较大结晶上而导致晶体长大的过程^[15]。悬浮体系中小颗粒

比大颗粒更容易溶解,这是因为同种颗粒的粒径与其在体系中的溶解度和界面张力成反比,可以用公式(1)来解释^[16]:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{S_2}{S_1} = \frac{2\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2} \right) \quad (1)$$

式中, R —气体常数、 T —绝对温度、 M —晶体分子量、 S —溶解度、 σ —晶体和溶液间的界面张力、 ρ —晶体密度、 a —晶粒半径。

此外,晶体长大的另外一种原因是悬浮体系中晶型存在差异,不同的晶型之间的溶解度也不同,溶解度较大的晶型在不断溶解,当溶液达到饱和时,会沉积到溶解度较小的晶体上,导致晶体长大^[14]。在生产悬浮肥时应使固体微粒的粒度分布较窄以减缓奥氏熟化现象,提高悬浮肥的稳定性。

1.1.1.2 范德华力 DLVO理论认为,胶体的动力稳定性是由胶粒间的引力位能和斥力位能的相对大小来确定的^[17]。在分散体系中,胶粒间的范德华力是长程力,对于球形粒子,该长程范德华力所产生的引力位能与距离的一次方(当胶粒间距离很小时)或二次方(当胶粒间距离很大时)成反比^[18]。但是,2个胶粒的斥力位能只有当双电层出现重叠时才凸现出来,所以通常情况下在胶粒双电层之外的区域有净的长程范德华引力位能存在^[19]。

在悬浮肥体系中固体粒子比表面积大,表面自由能也大,容易在范德华引力的作用下相互合并而发生絮凝或聚结。絮凝可以通过搅拌重新混合成均匀的分散体系,而聚结形成的结构紧密,不能通过搅拌实现重新分散^[20-23]。

1.1.1.3 重力场沉降 悬浮体系在重力场作用下会导致分散体系分层和固体粒子聚沉的现象^[24]。悬浮肥中颗粒分散质与分散介质的密度不同,使得在重力作用下分散质与分散介质间发生相对沉降。悬浮肥体系中分散质的沉降速度符合Stokes定律:

$$V = (\rho - \rho_0) \frac{2r^2}{9\eta} g \quad (2)$$

式中, V —沉降速度, $(\rho - \rho_0)$ —分散相与分散介质间的密度差, r —分散相粒子半径, η —介质粘度, g —重力加速度。

由Stokes定律可知,固体粒子粒径和液体介质间的密度差与沉降速度呈正相关,粒径和密度差越

大, 沉降速度越快。粘度与沉降速度呈负相关, 液体介质粘度越小, 粒子沉降越快^[25]。生产悬浮肥时, 较小的粒径可以降低粒子沉降速度, 使悬浮肥中的固体微粒具有良好的分散性。

1.1.2 悬浮体系化学不稳定性因素

悬浮肥体系的组分体系复杂, 各组分自身或各组分之间会发生化学变化, 从而影响悬浮肥的稳定性。尿素和铵盐是悬浮肥中 N 元素的主要来源, 其在一定条件下会产生挥发性氨气导致产品胀气。铵盐具有不稳定性, 在受热或碱性条件下, 会产生挥发性氨气。尿素水溶液在一定条件下会发生水解反应, 从而产生氨气和二氧化碳^[26]。 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 是植物生长所必需的微量元素, 在同时含有 PO_4^{3-} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 的体系中, PO_4^{3-} 与 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 容易反应生成沉淀, 影响肥料的利用率^[27]。

1.1.3 悬浮体系生物不稳定因素

为丰富悬浮肥营养成分和提高悬浮肥的稳定性, 悬浮肥中除含有无机养分外, 通常还含有氨基酸、腐植酸、海藻酸、壳聚糖、鱼蛋白等有机养分和功能菌^[28-32]。在功能菌的作用下悬浮肥会出现二次发酵的现象, 伴随着有机物质的逐步分解, 会产生 CH_4 、 H_2S 、 CO_2 等气体, 从而影响悬浮肥的稳定性和养分含量。

1.2 悬浮体系稳定性影响因素

1.2.1 静电斥力

固体微粒会优先吸附固液分散系中水化能力弱的离子和与固体微粒含有相同元素的离子, 电解质阴、阳离子被不等量的吸附在固体颗粒的表面, 使其表面带电^[33]。

制备悬浮肥时, 若使用离子型分散剂, 其电离出的易于被固体微粒吸附的离子基团吸附在固体颗粒表面形成电位离子层, 电位离子层与反离子吸附层会在固体颗粒的外围形成双电层^[34]。Zeta 电位为双电层的电位差, Zeta 电位越大, 静电斥力越大, 粒子间越不容易靠近, 分散稳定性越好。带有同种净电荷的粒子相互排斥, 阻止其相互团聚, 从而保持分散状态^[35-37]。如图 3 (a) 是固体微粒吸附阴离子的示意图, 分散剂进入体系内会电离出阴离子和水化能力较强的阳离子, 大量的阴离子吸附在固体微粒表面, 使固体微粒带负电, 从而产生静电斥力^[38], 如图 3 (b) 所示。

由此可见, 对一定尺寸的粒子, 由双电层产生的静电斥力主要取决于粒子表面的电位和溶液相中电解质的浓度这 2 个因素, 由于电解质离子浓度和介质 pH 值可以影响到分散剂分子在水中的电离程度, 所以这些因素的存在都会影响到离子型分散剂的作用效果^[12, 38]。

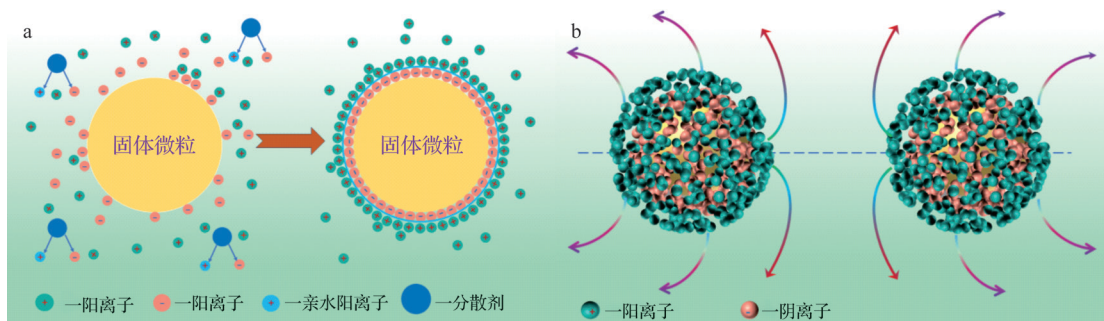


图 3 固体微粒吸附阴离子的静电斥力作用

1.2.2 空间位阻作用

体系中的分子、原子或基团占有一定的空间位置, 而产生的空间阻碍被称为空间位阻效应^[39]。一般来讲, 常见的分散剂是高分子链, 颗粒表面吸附有高分子分散剂时, 颗粒与颗粒在接近时将产生排斥作用, 可使颗粒在分散体系更为稳定, 不易发生团聚^[20]。高分子分散剂的主链为疏水部分, 可以吸附在固体颗粒表面形成吸附层, 而它的侧链为亲

水部分, 可以与水发生相互作用, 使固体颗粒稳定的分散在介质中。当固体微粒在相互接近时, 吸附层的存在产生了位阻效应, 阻碍了粒子之间的聚集 (图 4)。高分子分散剂的锚固基团与颗粒表面的相互作用可分为部分吸附和完全吸附, 其分子结构和吸附形式会对颗粒分散稳定性产生不同的影响^[40-43]。同时, 聚合物分子链的长度也会影响颗粒的分散稳定性。当分子链过短时, 不能形成足够厚的吸附层



来防止颗粒聚集。当分子链过长时,吸附在颗粒周围的分子链相互纠缠或产生架桥作用,形成絮凝^[44-46]。为了实现良好的空间位阻效果,分散剂分子必须牢固地吸附在粒子表面,且充分覆盖,无裸露,同时分散剂的分子链长度适中^[38]。

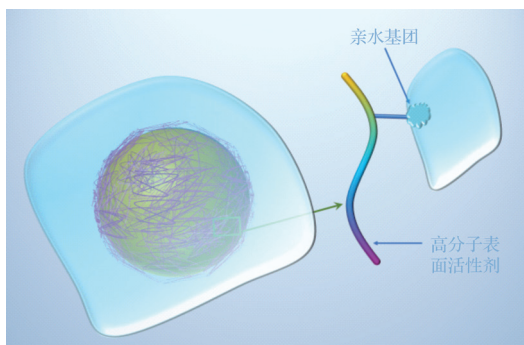


图4 空间位阻

1.2.3 溶剂化作用

溶剂化作用是溶剂分子通过与离子的相互作用而累积在粒子周围的过程^[47],阳离子或含亲水基团的有机物吸附在固体颗粒表面形成溶剂化膜。当颗粒间间距减小到溶剂化膜开始接触时,就会产生溶剂化作用力^[48](图5)。溶剂化层的厚度由颗粒表面和溶剂介质的极性决定。为获得较厚的溶剂化层,一般使颗粒表面的极性和溶剂的极性相同或相近^[49]。

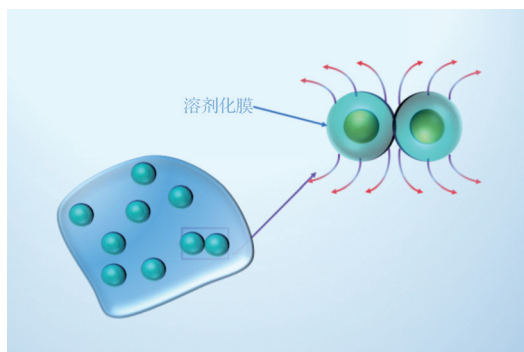


图5 溶剂化作用

1.2.4 体系黏度和粒子粒径

在悬浮体系中,固体颗粒的相对密度一般比液体大,固体颗粒在重力场作用下不断沉降。由于扩散作用,又会使颗粒向浓度较小的方向移动,因此一段时间后体系会达到沉降平衡状态^[11]。根据Stokes定律,较小的粒子粒径和适当使用增稠剂增大体系粘度都会降低粒子的沉降速度,获得较理想的分散溶液。

2 生产悬浮肥的助剂和工艺

优化悬浮肥体系、提升稳定性的研究主要通过添加助剂和调整生产工艺来实现。

2.1 添加助剂优化稳定性能

不同类型的助剂发挥作用的机制不同,在悬浮肥生产过程中,可以根据体系不稳定性产生的主要原因选择合适的助剂,使体系达到比较稳定的状态。粘土和天然胶一般被用作分散剂和增稠剂,除此之外保水剂、螯合剂、防冻剂等也被广泛应用。目前市场上悬浮肥料品类众多,配方复杂,仅依靠单一的助剂很难达到稳定性提升的目标,一般会添加多种助剂共同发挥作用。

粘土类在悬浮肥中一般作为分散剂和增稠剂使用,例如:膨润土、凹凸棒土、高岭土等。Bogusz等^[50]将膨润土添加到利用废磷酸盐生产的悬浮肥中,取得了良好的悬浮效果。膨润土的主要成分为蒙脱石,其在水中可以解离成带有相同数目负电荷的蒙脱石晶胞。这些带有同性电荷的晶胞在稀溶液中很难聚集,从而表现出良好的分散性和悬浮性。蒙脱石晶胞还带有许多的羟基亲水基和金属离子,因此也表现出强烈的亲水性,在水中吸水膨胀增大体系粘度^[51]。

天然胶一般作为分散剂、保水剂和增粘剂被添加到悬浮肥中,例如:瓜尔胶、黄原胶、海藻酸钠等^[52-53]。Pichai^[52]在以2.5%的黄原胶作为稳定因子的条件下,采用Luxen方法生产了组分为25-7-7的氮磷钾悬浮肥。在悬浮肥中,黄原胶作为一种分散剂,能够包裹住肥料颗粒,防止其相互聚集和沉淀。这是因为黄原胶分子具有许多羧酸基团,可以与肥料表面的阳离子结合形成一个带负电荷的复合物,从而防止颗粒间的静电相互作用,使颗粒保持分散状态。此外,黄原胶还具有较强的保水性和黏附性。

在实际生产中,一般选择不同作用的助剂共同使用,通过增大粒子间静电斥力、空间位阻、产生溶剂化作用、增大体系粘度来提高悬浮肥稳定性,同时也可以达到防冻、保质的效果。例如:聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠等用作分散剂。除此之外,乙二胺四乙酸、柠檬酸被用作螯合剂;乙二醇、丙二醇被用作防冻剂;改性二氧化硅、优定胶被用作触变剂^[53];山梨酸钾、乳酸链球菌素、溶菌酶、L-聚赖氨酸、纳他霉素等被用作防腐



剂。陈泽霖等^[54]将黄原胶和优定胶进行复配,制备了一种触变型悬浮剂。将该悬浮剂应用于悬浮肥料中,依据其水合形成的稳定结构承托其微小悬浮颗粒,使其能够延缓肥料分层的时间和速度。王军等^[55]发明了一种含氧化镁或氧化锌或二者混合物的悬浮肥料,该悬浮肥添加了分散剂、润湿剂、防冻剂、消泡剂、增稠剂、高分子聚合物、腐植酸以及硅藻土等多种助剂。其中分散剂和增稠剂使悬浮肥的固体微粒保持分散状态、不沉降,提高了悬浮肥的稳定性。高分子聚合物起到了溶剂化和空间位阻的作用,防止粒子聚集,达到了在储存和运输过程中防止肥料结晶、结块、沉降的目的。

2.2 优化工艺提升稳定性

相关的研究中,添加助剂和生产工艺的调整一般会配合使用在悬浮体系的优化过程中。工艺的调整主要包括对粒径及粒径分布的要求、电解质离子和 pH 值的调整、温度的控制等方面^[11]。

在生产悬浮肥时,较小的固体粒径可以使固体微粒更均匀、更稳定的分散,较窄的粒度分布则可以减缓奥氏熟化作用。Archie 等^[56]发现在生产悬浮肥的过程中,当盐从溶液中开始结晶时,加入成核剂能够促使晶体快速成核,并且产生大量粒径非常小、粒径分布较小的晶体。这些小晶体在悬浮体系中有较好的分散效果,并且在悬浮肥储存过程中晶体长大较缓慢。即使加入成核剂时已经有结晶生成,在环境温度变化过程中,成核剂会抑制再结晶。王仁宗等^[53]将固体钙镁磷肥研磨至 $1.3 \times 10^{-2} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ mm,使得钙镁磷肥其粒径大小为 $13 \sim 23$ μm 。并向体系内添加钠基膨润土或凹凸棒土作为分散剂,制得保质期超过 12 个月的磷酸一铵悬浮肥。较小的粒径使得液相能够承托起固体微粒,从而增长悬浮肥的保质期。杨剑英^[57]在生产腐植酸液体悬浮水溶肥料时,将原料进行剪切分散、解聚搅拌、混合均质、乳化研磨,从而得到粒径标准小于 1 mm 的微粒,有效降低了悬浮肥在施用过程中堵塞管道的概率。

悬浮肥料液对电解质十分敏感,在生产过程中可以通过对电解质离子和体系 pH 值的调整来提高悬浮肥的稳定性。王辛龙等^[58]将螯合剂(乙二胺四乙酸)和悬浮剂(聚丙烯酰胺等)加入浓缩磷酸铵中并且搅拌均匀,随后氨化调节 pH 值为 4.0 ~ 5.5。氨化后悬浮剂原位调节反应增大了体系内粒子间的空间稳定性和静电稳定性,体系具有良

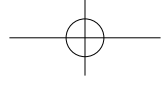
好的悬浮稳定性。Tva 研究了磷铵液体肥料中的沉淀,鉴定了粒状磷酸一铵中的化合物,当氨化制成悬浮肥时,这些化合物会形成沉淀和凝胶^[59]。铁离子和铝离子在磷酸一铵制成的悬浮液(磷均为正磷酸盐)中析出,并形成铁-铝-磷水凝胶,该凝胶吸收并保持大量水,导致悬浮肥粘度增大或固化,向其中加入氟离子可以阻止金属磷酸盐水合物的形成^[59-60]。Burnell 等^[9]通过对 Tva 的方法进行改进,开发了一种氟硅酸制备悬浮肥的方法。首先向反应容器中加入配制量的水、氟硅酸(不超过 0.7%)和磷酸一铵,氨化至 pH 值约 6.5。氟硅酸在悬浮液中分解生成氟化铵、硅胶和氟硅酸铵。储存后硅胶水化,悬浮液达到较理想的粘度。并且通过研究发现,在此过程中氟硅酸还作为磷酸一铵晶体改性剂,通过对晶体的优化抑制晶体长大。

在生产悬浮肥时,不同温度下各成分的溶解度不同,在每个步骤都需要严格控制温度,防止因温度变化晶体析出,导致晶体长大。Pichai^[52]采用 Luxen 方法生产了组分为 25-7-7 的氮磷钾悬浮肥。该方法将尿素溶解在水中的温度严格控制在 30 ~ 40 °C 之间,温度过高和过低都不能获得较理想的效果。温度过高会导致悬浮肥在冷却过程中析出大量尿素晶体,温度过低则导致达不到理想的尿素浓度。Palgrave^[61]将热的 87% 尿素溶液与热的 88% 硝酸铵溶液混合,控制尿素与硝酸铵的比例,使尿素所提供的氮占 70%。将混合溶液冷却至 55 °C,随后转移至搅拌罐,将干燥绿坡缕石粘土以占产物 1.5% 的量加入到溶液中。之后,混合物必须迅速冷却到 45 °C 以下,以诱导尿素小晶体的强烈成核。温度控制不准确或冷却速度过慢都会使尿素缓慢析出,形成较大的结晶。

李梦东^[27]以尿素和磷酸二氢钾为原料,绘制出不同温度下的尿素-磷酸二氢钾-水和 $\text{N-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ 体系相图,选择黄腐酸钾为螯合剂,对七水硫酸锌、七水硫酸亚铁螯合反应条件进行研究,制备了一种含黄腐酸水溶肥产品,有效防止了 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 反应生成沉淀。

3 总结与展望

通过综述大量的研究成果发现关于悬浮肥的稳定性仍有较大的研究空间。第一,深入开展机理研究。目前已有许多研究专注于工艺参数和生产应用的优化,然而在探讨悬浮态液体肥料体系的稳定性



机制方面的研究相对较少,关于悬浮肥不稳定性机理的研究仍不深入,悬浮肥体系中造成结晶、沉淀以及胀气等现象的原因并不明朗,应确定造成悬浮肥体系不稳定的主要原因,再通过添加助剂和优化工艺等手段有针对性地提升悬浮肥稳定性。第二,助剂的合理添加是解决稳定性问题的基本途径。尽管目前产品研发中采用分散剂、增稠剂、螯合剂、保水剂等多种功能助剂,但真正能够通过和悬浮肥体系中各组分相互作用,显著提升体系稳定性的助剂占比较小。所以,继续开发性能优异的助剂,结合工艺的微调,提升体系的稳定性能,也是今后要加大研发投入的方向。加大对原料选择和助剂开发的研究力度,原料中的某些杂质离子是导致悬浮肥体系不稳定的一个重要因素,在进入生产流程前对原料进行分析甄选或者适当除杂是十分必要的。另外,建立悬浮肥质量评价相关的标准也十分必要。我国悬浮肥产品的研究起步较晚,目前还没有完整的评价标准,市场上商品化的悬浮肥产品质量参差不齐,缺少规范性,所以建立完整的评价标准或规范,也是推动悬浮肥产品发展进步的有效手段。

参考文献:

- [1] Piwowar A. Teoretyczne i praktyczne wyzwania dla przemysłu nawozowego związane z niskoemisyjną gospodarką [J]. *Przem Chem*, 2018, 97: 12–14.
- [2] 曾耀岚. 我国提升粮食生产能力的必要性及对策—基于粮食安全视域 [J]. *现代农业*, 2022 (5): 26–28.
- [3] 史国慧. 水肥一体化技术提高水肥利用效率研究进展 [J]. *农业工程技术*, 2019, 39 (5): 51–53.
- [4] 谢佩军. 水肥一体化系统关键技术研究进展 [J]. *南方农业*, 2022, 16 (13): 165–167.
- [5] 江景涛, 杨然兵, 鲍余峰, 等. 水肥一体化技术的研究进展与发展趋势 [J]. *农机化研究*, 2021, 43 (5): 1–9.
- [6] 李雅豪. 不同液体肥料对生菜根系生长、产量和品质的影响研究 [D]. 张家口: 河北北方学院, 2022.
- [7] 王楠. 钾盐的溶解度测定及液体肥的配方设计 [D]. 上海: 华东理工大学, 2021.
- [8] 金波. 水溶肥发展现状和存在问题的研究 [J]. *盐科学与化工*, 2020, 49 (11): 1–2.
- [9] Burnell J R, Dillard E F. Stable suspension fertilizers from monoammonium phosphate [J]. *Fertilizer Research*, 1990, 26: 107–111.
- [10] Rusek P, Biskupski A, Borowik M, et al. Development of the technology for manufacturing suspension fertilizers [J]. *Przemysł Chemiczny*, 2009, 88: 1332–1335.
- [11] 陈骏, 束维正, 许焱炜, 等. 液体水溶肥料悬浮体系的优化和质量提升探讨 [J]. *中国盐业*, 2021, 392 (17): 55–58.
- [12] 谢天饯, 李玉纯. 液体肥料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [13] 沈钟, 赵振国, 王果庭. 胶体与表面化学 [M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [14] 庄占兴, 路福绥, 郭雯婷, 等. 界面吸附理论与农药悬浮剂加工 [J]. *山东化工*, 2018, 47 (12): 60–62.
- [15] Luckham P F. The physical stability of suspension concentrates with particular reference to pharmaceutical and pesticide formulations [J]. *Pesticide Science*, 1989, 25 (1): 25–34.
- [16] 高德霖. 农药悬浮剂的物理稳定性问题 [J]. *江苏化工*, 1997 (5): 1–5.
- [17] 熊海灵, 袁勇智, 李航, 等. 长程范德华力导向作用下胶体凝聚的计算机模拟 [J]. *物理化学学报*, 2007, 23 (8): 1241–1246.
- [18] 王果庭. 胶体稳定性 [M]. 北京: 科学出版社, 1990: 71–75.
- [19] 郑忠, 李宁. 分子力与胶体的稳定和聚沉 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1995: 92–99.
- [20] 卢寿慈. 颗粒分散科学与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 66–72.
- [21] Wiśniewska M, Chibowski S, Urban T. Effect of the presence of cationic polyacrylamide on the surface properties of aqueous alumina suspension—stability mechanism [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 320: 843–851.
- [22] Jeelani S A K, Benoist G, Joshi K S, et al. Creaming and aggregation of particles in suspensions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 263 (1–3): 379–389.
- [23] Ghimici L, Nichifor M. Flocculation performance of different cationic amphiphilic dextran derivatives in zirconium silicate suspension [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 133: 254–259.
- [24] 凌莉, 乔勇进, 张怡, 等. 甜玉米饮料的开发及其稳定性研究 [J]. *食品与发酵科技*, 2021, 57 (3): 90–95.
- [25] 熊振华, 王顺利, 夏红英. 简述农药悬浮剂的概况 [J]. *江西科技师范大学学报*, 2013, 154 (6): 71–76.
- [26] 韩礼军, 刘善良, 向蓉, 等. 不同液体肥料胀气的主要原因及对策 [J]. *上海农业科技*, 2021 (1): 132–136.
- [27] 李梦东. 含黄腐酸水溶肥料工艺开发及相图研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2020.
- [28] 韦思庚. 浓缩氨基酸液体肥在甘蔗上的应用效果分析 [J]. *南方农业*, 2018, 12 (30): 142–144.
- [29] 王竹良, 王振宇, 闫振华, 等. 腐植酸液体肥不同施肥方法在大棚葡萄上的应用效果试验 [J]. *山西果树*, 2016 (6): 1–2.
- [30] 张从军, 曹广峰. 含海藻酸水溶肥生产技术 [J]. *化肥工业*, 2015, 42 (5): 18–19.
- [31] 冯茵菲, 王晓磊. 甲壳素有机水溶肥料在马铃薯生产上的应用效果研究 [J]. *现代农业科技*, 2016 (24): 64–66.
- [32] 张立宁. 鱼蛋白肥料前景广阔市场需要一池“清水” [J]. *中国农资*, 2018 (31): 23.

- [33] 冯绪胜, 刘洪国, 郝京诚, 等. 胶体化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [34] 周成, 王文东, 张卉, 等. 工业水处理技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2017: 110-111.
- [35] Barick P, Saha B P, Mitra R, et al. Effect of concentration and molecular weight of polyethylenimine on zeta potential, isoelectric point of nanocrystalline silicon carbide in aqueous and ethanol medium [J]. *Ceramics International*, 2015, 41 (3): 4289-4293.
- [36] Ran Q, Qiao M, Liu J, et al. SMA-g-MPEG comb-like polymer as a dispersant for Al_2O_3 suspensions [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258 (7): 2447-2453.
- [37] Majidian H, Ebadzadeh T, Salahi E. Stability evaluation of aqueous alumina-zircon-silicon carbide suspensions by application of DLVO theory [J]. *Ceramics International*, 2011, 37 (7): 2941-2945.
- [38] 冯建国, 项盛, 郁倩瑶, 等. 农药悬浮剂物理稳定性的研究进展 [J]. *日用化学工业*, 2015, 45 (12): 710-714.
- [39] 吴俊明, 李建强. “分子中原子相互影响”观念的基础、养成、意义和应用 [J]. *化学教学*, 2015 (6): 3-9.
- [40] 郑玉梦. 陶瓷用绿色离子型高分子分散剂制备与性能研究 [D]. 唐山: 河北联合大学, 2014.
- [41] 沈娟. 农药悬浮剂流变学特性及贮存物理稳定性研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2008.
- [42] Farrokhpay S. A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 151 (1-2): 24-32.
- [43] Papo A, Piani L, Ricceri R. Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions: rheological characterization [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 201 (1-3): 219-230.
- [44] Koltay J A, Feke D L. Preparation of continuous fiber ceramic composites using a combination of steric-stabilization and depletion-flocculation phenomena [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1999, 30 (3): 231-237.
- [45] Wiśniewska M, Terpiłowski K, Chibowski S, et al. Investigation of stabilization and destabilization possibilities of water alumina suspension in polyelectrolyte presence [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 132 (5): 34-42.
- [46] Thorat A A, Dalvi S V. Liquid antisolvent precipitation and stabilization of nanoparticles of poorly water soluble drugs in aqueous suspensions: recent developments and future perspective [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181-182: 1-34.
- [47] 闫文付, 徐如人. 凝聚液态水溶液中的化学反应 [J]. *化学进展*, 2022, 34 (7): 1454-1491.
- [48] 廖少玮, 张博, 任天瑞. 聚羧酸盐作为分散剂的热力学变化规律 [J]. *上海化工*, 2017, 42 (11): 36-44.
- [49] 格列姆博茨基 B A. 浮选过程物理化学基础 [M]. 郑飞, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 273.
- [50] Bogusz P, Rusek P, Brodowska M S. Suspension fertilizers based on waste phosphates from the production of polyols [J]. *Molecules*, 2022, 27 (22): 7916.
- [51] 朱炳煜. 四种有机改性膨润土在农药悬浮剂中的应用初探 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2009.
- [52] Pichai T. The physical property changes during storage of 25-7-7 analysis grade of suspension fertilizer processed by Luxen's method [J]. *Modern Applied Science*, 2014, 8 (6): 61.
- [53] 王仁宗, 侯翠红, 王好斌. 一种低成本富含钙镁硅中微量元素悬浮肥及其制备方法 [P]. 湖北: CN114538987A, 2022-05-27.
- [54] 陈泽霖, 许勇, 胡萍, 等. 触变型悬浮剂及其制备方法和触变型悬浮液体肥料 [P]. 广东: CN114163278B, 2022-10-25.
- [55] 王军, 范艾国. 一种氧化镁、氧化锌悬浮肥料及其制备方法 [P]. 广东: CN113214010A, 2021-08-06.
- [56] Archie V S, John D H, Jr Henry K W. High-analysis fertilizer suspensions [P]. US3109729, 1963-11-05.
- [57] 杨剑英. 一种腐植酸液体悬浮水溶肥料生产工艺 [P]. 浙江: CN110627585B, 2022-04-26.
- [58] 王辛龙, 周小厚, 许德华, 等. 含中微量元素的磷酸-铵悬浮肥及其制备方法 [P]. 四川: CN11662098A, 2020-09-15.
- [59] Dillard E F, Frazier A W. Precipitated impurities in monoammonium phosphate and their effect on chemical and physical properties of suspension fertilizers [R]. Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, AL (USA). Div. of Chemical Development, 1986.
- [60] Dillard E F. Precipitation of impurities in 9-32-0 grade fluid fertilizers [M]. Tennessee: National Fertilizer Development Center, Tennessee Valley Authority, 1986.
- [61] Palgrave D A. Fluid fertilizer science and technology [M]. Florida: CRC Press, 2020.

Review on the physical stability of suspended fertilizer systems

HAN Zhi-wei¹, WANG Lin-lin^{1*}, LIU Zun-qi¹, YUE Ji-sheng², ZHAO Dong-mei², ZHAO Dan¹, CHEN Bai-ji¹, NI Yu-hang¹ (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Agricultural University, Urumuqi Xinjiang 830052; 2. Xinjiang Huier Agricultural Group Co. Ltd., Changji Xinjiang 831100)

Abstract: Suspended fertilizer is an important raw material in the application of water and fertilizer integration technology. Its high concentration and flexible and adjustable formulation show great potential in modern agricultural development. However, the characteristics of high nutrient composition also lead to the crystallization, stratification, sedimentation and

[下转第 278 页]

- purification of soluble mammalian prolyl oligopeptidase [J]. *Methods in Molecular Biology*, 2011, 681: 215–228.
- [10] Nesterenko P N, Paull B. Chapter 9 – Ion chromatography//Fanali S, Haddad P R, Poole C F, et al. *Liquid chromatography*. second edition. Oxford: Elsevier, 2017: 205–244.
- [11] ISO 10304—1: 2007, Water quality –Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions–Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate [S].
- [12] U. S. EPA. Method 300. 1, Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography [S].
- [13] 李龙飞, 朱永晓, 张宁, 等. 离子色谱法同时测定土壤中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- [J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11 (1): 39–43.
- [14] 唐静, 闫海涛, 王鑫光. 离子色谱法测定土壤中氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子 [J]. *化学分析计量*, 2017, 26 (3): 57–60.
- [15] 马兵兵, 姜滢, 罗燕, 等. 超声提取 – 离子色谱法测定土壤中 10 种水溶性阴离子 [J]. *土壤*, 2019, 51 (6): 1253–1256.
- [16] 段媛媛, 贾亮亮. 超声提取 – 离子色谱法测定土壤易溶盐中的氯离子和硫酸根离子 [J]. *化学分析计量*, 2017, 26 (1): 79–81.

Extraction of water-soluble Cl^- , NO_3^- , and SO_4^{2-} ions in saline alkaline soil and simultaneous determination by ion chromatography

KONG Ling-e¹, JIN Qi¹, LI Han², SUN Zi-yi¹, ZHANG Yu-han¹, ZHENG Lei^{2*}, MA Chang-bao^{2*}, WANG Hong^{1*} [1. Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, China National Center for Quality Inspect and Test of Chemical Fertilizers (Beijing), Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agricultural Products from Fertilizer Sources, Ministry of Agriculture and Rural Affairs (Beijing), Beijing 100081; 2. Cultivated Land Quality Monitoring and Protection Center, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125]

Abstract: The study was to establish a method for the extraction and determination of water-soluble Cl^- , NO_3^- , and SO_4^{2-} in saline alkali soil by ion chromatography (IC) . Two soil samples from saline alkali soil in Xinjiang and Ningxia were selected. The orthogonal test was conducted to optimize the extraction process of soil water-soluble anions. The ratio of water-extract solution and soil showed a significant impact on the determination results of water-soluble ions. The extraction procedure was set as: the water and soil ratio was 5 : 1, the oscillation time was 3 minutes, and the extraction solution was centrifuged prior to passing 0.45 μm filter membrane, the concentrations of water-soluble Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} ions in the water-extract solution were simultaneously determined by IC. The results showed that the concentration range of standard working curves for determining the ions by IC was 0.2–20 mg/L. According to the results of measurements of blank data, the detection limits were 0.18 mg/kg for Cl^- , 0.12 mg/kg for NO_3^- and 0.38 mg/kg for SO_4^{2-} , respectively. The relative standard deviation of measured values of each soil sample with 6 replicates was less than 5%. The recovery rate was in ranges of 90.6%–104% when adding the standard ion solution to the soil extracts. The results by IC for determining Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} ions in the water-extract of saline alkali soil sampled form 11 different sites had good correlation with the measure values by other method. It was suggested that water-soluble Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} ions were extracted from saline alkali soils could be simultaneously determined by IC with high accuracy and precision.

Key words: ion chromatography; saline alkali soil; water-soluble Cl^- ; water-soluble NO_3^- ; water-soluble SO_4^{2-}

[上接第 258 页]

other instability problems in the process of storage, transportation and application process, which restricts the development and application of suspended fertilizer to a greater extent. The mechanism, selection of auxiliaries and process optimization of suspension fertilizer stability were reviewed in this paper. The instability mechanism was mainly proposed from the aspects of Austenitic ripening, Van der Waals' force and gravitational effects. The factors affecting stability included the particle size of suspended particles and the viscosity of the suspension system, electrostatic repulsion, steric hindrance, solvation and so on. Suspension of fertilizer system composition was complex, the optimization of system stability needed to be effectively linked with the mechanism of research, the future stability of suspension of fertilizer research should be effectively guided by the mechanism of research, targeted additives and the improved process in order to find an effective way. This review could provide theoretical basis and method for the optimization of storage process of suspension fertilizer production.

Key words: suspension fertilizer; stability; mechanism; additives; process optimization