

(Mn+Zn)-LS 螯合微肥的研制及肥效实验

林辉东¹, 唐 燕², 温中东¹, 王德汉³

(1.绿泉环保技术有限公司, 广东 惠州 516001; 2.惠州市环境保护局, 广东 惠州 516000; 3.华南农业大学环境科学与工程系, 广州 510642)

摘要:以废碱锰电池和木质素为原料,采用“焙烧-酸解-螯合”工艺制成(Mn+Zn)-LS 螯合微肥,通过红外光谱分析改性前后木质素的结构变化,并利用盆栽试验验证其肥效。红外分析结果表明,微肥的红外光谱图在峰形、峰位和强度上都发生了较大的变化,木质素结构单元上引入了新的基团(-SO₃H、-SO-O-)和金属离子的络合导致了芳环吸收峰的变化,而且其中的络合也与芳环有关。盆栽试验结果表明,螯合微肥施用效果较好,增产明显,具有一定的抗病能力和抗倒伏性,且施用量范围广、易控制,适用范围广。在本试验中,Mn以2 mg·kg⁻¹土的施用量为最佳,鲜重增加46.3%,干重增加28.5%,同时盆栽后可以改善土壤pH和有效Zn、Mn含量,为后期利用提供肥力保证。

关键词:废碱锰电池;(Mn+Zn)-LS 螯合微肥;玉米

中图分类号:S143.7 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2011)01-0107-06

Developing (Mn+Zn)-LS Chelated Micronutrient Fertilizer and Its Effect on Corn Growth

LIN Hui-dong¹, TANG Yan², WEN Zhong-dong¹, WANG De-han³

(1.Green Spring Environmental Protection Technology Co., Ltd., Huizhou 516001, China; 2.Huizhou Environmental Protection Bureau, Huizhou 516000, China; 3.South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Batteries pollution and treatment was the focus of the present social environmental issues. From the perspective of agricultural chemistry, the elements in waste Zn-Mn batteries, such as Zn, Cu, Fe, Mn, K, except for Hg, were all crops essential nutrients, especially K, which was the main nutrient elements. In view of this, converting the battery into fertilizer and applying it in the agricultural production was a kind of effective method of comprehensive utilization, and didn't need to separate and purify the trace elements in the batteries, which could save a lot of process. Targeting on alkali manganese battery, which was the fastest developing and most consumed battery currently, according to solid waste treatment of "three principles", considering the roasting technology and crop demand for Zn, Mn, etc, following the "treat waste by waste" thought, using the papermaking industry by-products - lignosulphonate as chelating agent, this research poses a technical solution turning the daily scrap into agricultural resource: "batteries free-pollution disposal and chelating micronutrient fertilizers preparation" the life of agricultural waste recycling technology solutions. The result showed that, the spectrum of micronutrient fertilizer changed in peak shape, peak position and strength. The new group (-SO₃H, -SO-O-) introduced on lignin structural unit complexing with metal ions, causing the change of aromatic ring absorption peak. And the complex was related with the aromatic ring. The pot experiment results showed that chelating(Mn+Zn)-LS micronutrient fertilizer had a good effect and obviously increased the production. It had certain disease resistance and lodging resistance, and had advantages such as wide scope of dosage, wide application scope and easy to control. In this experiment, the dosage of Mn was 2 mg·kg⁻¹ soil for the best. The fresh and dry weight separately increased 46.3% and 28.5%. Also after potted planting, the pH and Zn, Mn content in soil were improved, providing sufficient fertility in later stage. In the alkaline soil lack of Zn, like calcareous soil, and latosolic red soil lack of Mn, (Mn+Zn)-LS had wide application prospects.

Keywords: spent alkaline zinc manganese battery; (Mn+Zn)-LS trace fertilizer; corn

收稿日期:2010-07-01

基金项目:广东惠州市科技项目(20090302)

作者简介:林辉东(1978—),男,重庆人,硕士,工程师,从事环境工程技术研究和咨询服务。E-mail: huidonglin@sina.com.cn

废电池污染已成为目前社会最为关注的焦点之一。废电池中除了 Hg、Pb、Cd 等有害重金属元素外,大量锌、锰、铜、铁、塑料、纸皮和碳棒等成分都可成为再生资源^[1-4]。据统计,2005 年国内电池产量已达 209.3 亿节,其中大部分是锌锰和碱锰电池,并且碱锰电池每年以 30% 左右的速度增长,预计到 2008 年可达 80 亿节。碱性锌锰电池具有能量大、贮存性能优越、无记忆效应、成本低、可互换等优点,其产量和消费量都相当大,若不采取有效措施,不仅会造成严重的环境污染,而且还将浪费大量资源。因此研究废碱锰电池的资源化利用具有重要的环境、资源和社会意义。

把废电池变成肥料^[5-7],有些研究者已经在这方面进行了一定的研究,利用废电池可以直接制备含 ZnSO₄ 和 MnSO₄ 等的微肥,但在这方面的研究多数仅限于单独利用其中的 Zn、Mn 元素而进行,工艺流程较长,费用较高,制得的微肥属于无机微肥,不仅不利于作物吸收,而且有效性不高;同时通过简单处理制得的微肥,其无害化程度不能得到保证,容易产生二次污染,很难推广。所以有必要进行彻底的无害化处理研究和研制有机整合微肥,以提高利用价值。

造纸黑液中的木质素磺酸盐具有螯合性能,美国、原苏联、日本等国利用它来制取微肥已做了不少研究工作^[8-10],国内也有不少报道^[11-15]。木质素微肥作为有机态微肥在我国具有巨大的潜在市场,为此,我们以造纸黑液木质素和废碱锰电池焙烧干粉(简称“焙烧干粉”)为原料,按一定的技术路线制成 Mn、Zn 整合微肥((Mn+Zn)-LS),分析其光谱特性,并探讨对玉米生长的影响。旨在消除废电池对环境污染的同时,为农业生产、园林绿化提供容易吸收且对环境友好的微肥。在矿产资源日益缺乏、微肥需求量日益增大的今天,本研究具有广阔的应用前景,其环境效益、经济效益明显,意义重大。

1 材料与方方法

1.1 (Mn+Zn)-LS 复合微肥的制备

焙烧是废电池无害化的最佳方法^[16-20]。将废碱锰电池(理化性质见表 1)称重,横向剖开,使电池内部

粉料和钢壳充分暴露(这是由于汞金属主要存在于锌粉中,与其形成汞齐,让其充分暴露有利于 Hg 蒸气的蒸发),于小型管式炉的管内焙烧制得焙烧干粉,实现无汞化,其实验工艺流程见文献^[17-18]。将已制备好的废碱锰电池焙烧干粉按一定的固液比加入到一定体积一定浓度的硫酸溶液中,同时加入一定量的催化剂,在恒温水浴锅搅拌加热反应一段时间,冷却抽滤,将滤液盛装备用,试验具体流程及装置见文献^[21]。

表 1 碱锰电池组成(%)

Table 1 Composition of alkaline zinc manganese battery(%)

成分	锰极	石墨	锌极	钢壳	氢氧化钾	其他
比例	30~38	3~5	12~16	18~23	5~9	7~9

取 250 g 木质素(基本理化性质见表 2)加入 250 mL 水中,加热至 70 °C 左右溶解,制得固含量为 50% 的螯合剂溶液,然后加入 500 mL 上述酸解液,反应 2 h 后调 pH 至中性,沉淀,过滤,即为螯合 Mn、Zn 复合微肥。制备试验工艺流程见图 1,其理化性质见表 3。

表 2 木质素化学组成

Table 2 Composition of lignin

成分	有机质	灰分	水分	木质素	总糖
百分比/%	96.7	10.70	4.47	50.10	4.70

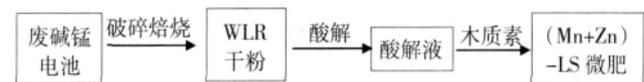


图 1 废碱锰电池生产有机微肥工艺流程

Figure 1 Technics of using spent battery manufacturing organic micronutrient fertilizer

1.2 (Mn+Zn)-LS 整合微肥肥效试验

盆栽试验用土取自华南农业大学资环农场水稻田,为花岗岩坡积物发育的潜育型水稻土,取回后风干并过 2 mm 的筛备用。其基本理化性状为 pH 值 6.05,全 N、P、K 依次为 1.54、0.91、5.85 g·kg⁻¹,碱解 N 62.03 mg·kg⁻¹,速效 P 48.52 mg·kg⁻¹,速效 K 59.36 mg·kg⁻¹,有效 Zn 6.23 mg·kg⁻¹,有效 Mn 1.27 mg·kg⁻¹。

表 3 整合 Mn、Zn 复合微肥理化性质

Table 3 Composition of (Mn+Zn)-LS

pH	有机质/%	固含量/%	Zn	Mn	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Hg	Pb	Cd	As
			全量/g·L ⁻¹					mg·L ⁻¹			
6.81	42.68	22.07	11.5	13.0	0.80	—	3.30	—	—	—	—

用玉米进行盆栽试验,共设8个处理,每个处理4个重复,共32盆,每盆4 kg水稻土,每盆种3株,按等N、P₂O₅、K₂O处理,用量分别为120、100、100 mg·kg⁻¹土,用作底肥,在盆栽后第10 d施用微肥,其施Mn量为0、0.5、1.0、1.5、2、5、10、20 mg·kg⁻¹土,施用前稀释20倍,40 d后收获。

1.3 测试项目及方法

测试项目:植株株高、鲜重、干重和植株NPK、Zn²⁺、Mn²⁺含量,盆栽后土壤pH、Zn²⁺、Mn²⁺含量。木质素、(Mn+Zn)-LS螯合微肥红外光谱分析。

用干灰化原子吸收光谱法测定植株Zn²⁺、Mn²⁺含量,pH、植株NPK、植株株高、鲜重和干重采用常规方法测定^[22]。

红外光谱分析:采用溴化钾压片,1.5 mg·kg⁻¹试样/300 mgKBr,由华南农业大学理学院无机化学分析室采用傅立叶变换红外光谱仪进行测定,其测定范围为400~4 000 cm⁻¹。

2 结果与分析

2.1 (Mn+Zn)-LS螯合微肥红外光谱分析

图2、图3分别是木质素(LS)与(Mn+Zn)-LS的

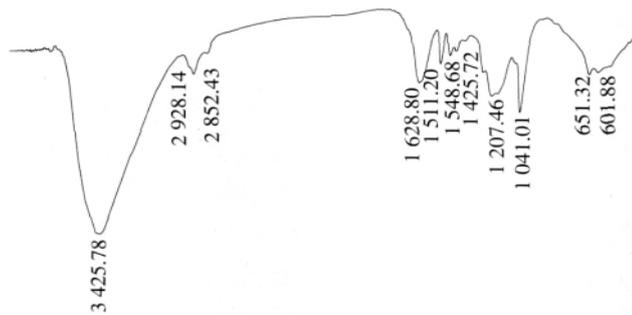


图2 木质素红外光谱图

Figure 2 The ultraviolet absorption spectrum of LS

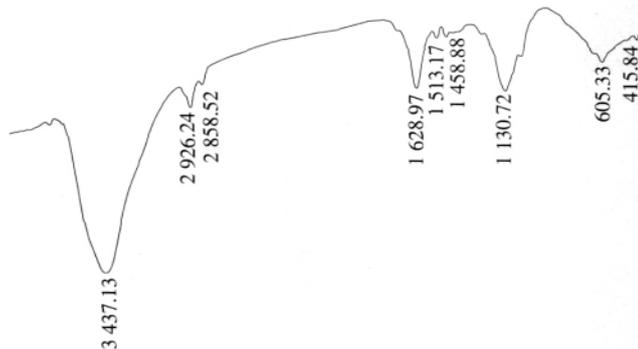


图3 (Mn+Zn)-LS红外光谱图

Figure 3 The ultraviolet absorption spectrum of (Mn+Zn)-LS

IR光谱,3 800~1 400 cm⁻¹为特征谱带区,1 400~400 cm⁻¹是指纹区。比较两个红外光谱图可知,在峰形、峰位和强度上都发生了较大的变化。微肥中大多数峰出现了不同程度的漂移;有4个峰消失和2个新峰出现,说明木质素结构单元上引入了新的基团(-SO₃H、-SO-O-)和金属离子的络合导致了芳环吸收峰的变化,而且其中的络合也与芳环有关。

芳环的骨架振动在1 650~1 450 cm⁻¹出现2~4个吸收峰。分别有3个峰依次为1 628.80、1 511.20、1 458.68和1 628.97、1 513.17、1 458.88,说明木质素和螯合Mn、Zn微肥中都有芳环结构。羧基中羟基-OH的伸缩振动(V_{OH}),形成氢键缔合状态的OH在3 300 cm⁻¹左右呈现一个又宽又强的吸收峰。它们分别是3 425.78和3 437.13,另外在650处有吸收峰,证明有OH存在;同时后者峰发生了漂移,说明羟基上存在金属离子Zn、Mn等的络合。饱和C-H的伸缩振动位于氢键区3 000~2 800 cm⁻¹,其中包括CH₃、CH₂不对称和对称伸缩振动以及CH基团的伸缩振动;在两个光谱图中,其吸收峰分别是2 928.14、2 852.43、1 458.68和2 926.24、2 858.52、1 458.88,主要存在CH₂,可能存在CH₃;同时微肥的红外光谱图在1 427和1 380附近没有吸收峰,说明没有CH₃;而木质素的图谱中有1 425.72吸收峰,可能存在CH₃。亚磺酸基酯R₁-SO-OR₂峰线为1 135~1 125 cm⁻¹间,在微肥中出现1 130.72峰,说明产生了该基团。SO₄²⁻基团在1 150~1 050、650~575 cm⁻¹有吸收峰,微肥中有1 130.72 cm⁻¹峰,说明微肥中存在SO₄²⁻基团,说明酸解液与木质素之间发生了螯合磺化反应使木质素分子接上磺酸基。出现415.84 cm⁻¹新峰,可能是Zn、Mn与木质素基团结合所致。

2.2 (Mn+Zn)-LS螯合微肥对玉米生长的影响

试验过程中观察发现,所有施用自制微肥处理(T1~T7)玉米长势好,秆粗,叶片呈绿色,无虫害,能抗倒伏。从表4可知,处理T1~T7玉米植株鲜重、干重都比对照CK高,以T4处理最大,鲜重增加46.3%,干重增加28.5%;株高却都比对照CK低,说明施用自制微肥具有一定的抗倒伏作用。通过Duncan多重比较分析,可知7个施用微肥处理与对照CK之间,在株高、鲜重、干重与对照之间总体差异性不显著($F=0.26$ $P=0.964$ 2; $F=2.25$ $P=0.065$ 3; $F=2.28$ $P=0.063$),但处理T4在鲜重和干重上与其他处理及对照CK之间存在显著差异。同时比较发现,随着微肥施用量的增加(Mn<2 mg·kg⁻¹土用量时),玉米

表 4 施用(Mn+Zn)-LS 整合微肥对玉米生长的影响

Table 4 Effect of (Mn+Zn) -LS on growth of corn

处理	株高/cm	鲜重/g·pot ⁻¹	干重/g·pot ⁻¹
CK	138.50±3.12a	228.70±5.51b	34.29±1.63b
T1	134.75±4.50a	297.15±7.25b	37.97±2.03ba
T2	133.75±2.39a	290.81±7.86b	34.67±2.80b
T3	132.75±3.40a	309.77±5.21ba	39.98±3.64ba
T4	137.75±5.99a	334.50±15.31a	44.06±1.11a
T5	133.75±3.45a	298.75±12.37b	35.35±1.28b
T6	133.25±5.04a	302.00±10.36b	34.40±2.92b
T7	135.50±4.29a	294.84±14.04b	36.66±1.29b

注:表中数据用 SAS 软件进行分析,多重比较采用 Duncan 法;表中所示数值为平均值,同列数据中具有相同字母的数据无显著性差异($P=0.05$),下同。

鲜重和干重都逐渐增大,呈现正相关;当施用量 Mn 超过 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土时,它们反而降低。

2.3 盆栽玉米植株吸收养分情况

表 5 是玉米植株吸收 NPK、Zn、Mn 的情况。通过 Duncan 多重比较分析,可知 7 个施用微肥处理与对照 CK 之间,在植株养分全 NPK 含量上与对照之间总体差异性不显著 ($F=0.79$ $P=0.599$ 4; $F=1.52$ $P=0.207$ 5; $F=1.00$ $P=0.457$ 9) 处理 T4 中 3 种养分含量都最低;同时可以看出所有施用微肥的处理,玉米植株全 P 比对照 CK 低,对植株吸收 Zn、Mn 而言,处理 T1~T7 与对照 CK 之间差异性极显著 ($F=8.03$ $P<0.000$ 1; $F=9.76$ $P<0.000$ 1) 随着微肥施用量的增加,玉米植株吸收 Zn、Mn 出现先增大后减小再最大的趋势,Mn 含量以 T4 处理最低,T4 处理玉米植株 Zn 含量与对照 CK 相当。

2.4 盆栽后土壤的性质

表 6 是盆栽后土壤的一些理化性质的变化情况。从表可以看出,种植玉米后土壤 pH 都比原来(水稻土 pH 为 6.05)低,所有施用微肥处理的土壤 pH 比对

表 6 盆栽后土壤 pH、有效 Zn、Mn

Table 6 pH, available Zn and Mn in pot soil

处理	pH	有效态/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		
		Zn	Mn	Pb
CK	4.71±0.03b	4.55±0.32c	1.75±0.11b	5.34±0.34
T1	4.97±0.01a	4.48±0.03c	1.96±0.38b	5.41±0.17a
T2	4.97±0.03a	5.51±0.45c	1.76±0.09b	5.04±0.09b
T3	5.09±0.06a	6.28±0.12c	1.66±0.16b	4.61±0.31b
T4	5.14±0.05a	7.27±0.83cb	1.91±0.07b	5.32±0.29a
T5	5.04±0.04a	8.73±0.89cb	2.59±0.44b	4.87±0.14b
T6	5.12±0.01a	11.41±1.26b	3.31±0.90b	5.27±0.42a
T7	5.12±0.02a	21.46±0.79a	7.00±1.44a	4.87±0.38b

照高,说明施用该微肥具有调节土壤 pH 的作用,盆栽后土壤有效 Zn 含量随微肥施用量的增加而增大,有效 Mn 的含量没有此规律,因为土壤中有有效 Mn 缺乏,且 Mn 参与了植物体的生理活动,与其光合作用、碳水化合物化合物的分解、无机酸的代谢等作用有密切关系^[23]。同时,盆栽后土壤有效 Pb 含量变化不大,其他有害有效金属均检测不到。

3 讨论

把废电池变成肥料的关键是废电池的无害化,主要是 Hg 的去除问题。焙烧是废电池中 Hg 的最佳去除方法,通常把废电池置于 $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中焙烧一定时间,冷凝回收 Hg,此法的脱 Hg 率达 99.5% 以上^[16]。对废电池的无害化,华南农业大学新肥料研究室进行了一系列研究,已经取得了可喜的成绩,找到了最佳的无害化条件,脱 Hg 率达 100%,焙烧干粉完全实现了无害化,而且充分考虑了尾气的处理处置问题,还对焙烧过程中 Hg 的形态及分布进行了研究^[17]。

从玉米盆栽试验可以看出,微肥的施用量有一个度,过少作用不显著,过多会引起 Zn、Mn 等金属的中

表 5 玉米植株吸收 NPK、Zn、Mn 情况(全量 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Table 5 Absorption of NPK、Zn、Mn(全量 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

处理	N	P	K	Zn	Mn
CK	19.15±0.10a	2.31±0.02ba	2.40±0.22ba	45.94±3.02d	103.86±0032.41cd
T1	19.01±0.09a	2.20±0.05ba	2.43±0.13ba	48.13±7.45d	92.34±8.99d
T2	20.33±0.20a	2.83±0.02a	2.68±0.20a	67.50±0.68cbd	132.26±18.29cbd
T3	19.33±0.20a	2.09±0.03ba	2.57±0.30ba	62.22±8.13cbd	112.53±5.98cd
T4	17.11±0.06a	1.80±0.05ba	2.06±0.08b	58.03±6.21cd	98.34±1.85d
T5	19.24±0.08a	2.72±0.07a	2.45±0.17ba	73.25±10.27cb	123.02±13.68cbd
T6	20.50±0.09a	1.68±0.03ba	2.55±0.12ba	83.30±7.41b	150.24±5.84b
T7	20.58±0.10a	1.35±0.02b	2.48±0.14ba	104.59±6.48a	186.33±10.89a

毒导致抑制其生长。就其原因可能是与 Zn、Mn 在微肥、土壤中的形态有关,与 Zn、Mn 对作物的生长作用大小不同有关,与土壤理化性质有关,主要是与其中营养元素间的相互作用有关,如 P-Zn、N-K、N-Zn、Fe-Mn 等的拮抗作用^[23-25]。故施用量以 Mn 2 mg·kg⁻¹ 土为宜,这与前人研究一致^[13-14]。

4 结论

(1)(Mn+Zn)-LS 的红外光谱分析结果表明,在峰形、峰位和强度上都发生了较大的变化;大多数峰出现了不同程度的漂移;有 4 个峰消失和 2 个新峰出现,说明木质素结构单元上引入了新的基团(-SO₃H、-SO-O-)和金属离子的络合导致了芳环吸收峰的变化,而且其中的络合也与芳环有关。

(2)(Mn+Zn)-LS 肥效试验结果表明,微肥施用效果较好、增产明显,具有一定的抗病能力和抗倒伏性,且施用量范围广、易控制,适用范围广;在本试验中,Mn 以 2 mg·kg⁻¹ 土的施用量为最佳,鲜重增加 46.3%,干重增加 28.5%,施用过少增产作用不显著,过多会引起玉米中毒等症状抑制其生长;同时盆栽后土壤 pH、有效 Zn、Mn 含量分析结果表明,施用微肥可以改善土壤 pH 和有效 Zn、Mn 含量,为后期利用提供肥力保证。

(3)(Mn+Zn)-LS 微肥可以用于缺 Zn 的碱性土壤如石灰性土壤,缺 Mn 的赤红壤等,具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 高玉华, 陈传祥. 锌锰废电池中锌锰的回收工艺 [J]. 环境科学与技术, 2006(9): 83-84.
GAO Yu-hua, CHEN Chuan-xiang. Reclaiming zinc and manganese from waste Zn-Mn batteries[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006(9): 83-84.
- [2] 赵东江, 马松艳, 田喜强, 等. 废旧锌锰电池回收利用的研究现状[J]. 中国资源综合利用, 2006, 24(3): 14-19.
ZHAO Dong-jiang, MA Song-yan, TIAN Xi-qiang, et al. Status of recovery and utilization of waste and used Zn-Mn battery[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2006, 24(3): 14-19.
- [3] 李良, 丘克强, 陈启元. 中国废干电池处理技术研究现状与存在问题[J]. 有色金属, 2003, 55(2): 121-126.
LI Liang, QIU Ke-qiang, CHEN Qi-yuan. Status and problems on waste dry battery recycling research in China[J]. *Nonferrous Metals*, 2003, 55(2): 121-126.
- [4] 张俊喜, 张铃松, 王超君, 等. 旧锌锰电池回收利用研究进展[J]. 上海电力学院学报, 2007, 23(2): 151-156.
ZHANG Jun-xi, ZHANG Ling-song, WANG Chao-jun, et al. Progress in the research on recycle of waste Mn-Zn batteries[J]. *Journal of Shanghai University of Electric Power*, 2007, 23(2): 151-156.
- [5] 崔培英, 曹彦宁, 刘西德. 利用废旧电池制备锌锰复合微肥的研究[J]. 化学世界, 2003(1): 53.
CUI Pei-ying, CAO Yan-ning, LIU Xi-de. Preparation of the use of used batteries of manganese compound fertilizer[J]. *Chemical World*, 2003(1): 53.
- [6] 魏薇, 王丽敏, 王建刚, 等. 废旧干电池制备液态复合微肥的研究[J]. 吉林化工学院学报, 2007, 24(4): 26-30.
WEI Wei, WANG Li-min, WANG Jian-gang, et al. Research on resources usage of waste battery[J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology*, 2007, 24(4): 26-30.
- [7] 彭国胜, 董贺新. 用废电池生产微肥的研究[J]. 河南化工, 2002(1): 13-14.
PENG Guo-sheng, DONG He-xin. Research on production of micro-fertilizer from waste battery[J]. *Henan Chemical Industry*, 2002(1): 13-14.
- [8] Maria I R, et al. Efficiency of zinc ethylenediamine tetraacetate and zinc lignosulfonate soluble and coated fertilizer for maize in calcareous soils [J]. *J Agric Food Chem*, 1996, 44: 3219-3223.
- [9] Rico M I, et al. Preparation of fertilizers with rosin and tricalcium phosphate coated zinc chelates[J]. *J Agric Food Chem*, 1995, 43: 2758-2761.
- [10] Al-kanan T, Mackenzie F, Fyles J W, et al. Ammonia volatilization from urea amendeas with lignosulfonate and phosphoroumidate[J]. *Soil Sci Am J*, 1994, 58(1): 224-248.
- [11] Mao Xiao-yun, Sun Ke-jun, Wang De-han, et al. Controlled-release Fertilizer(CRF): A green fertilizer for controlling non-point contamination in agriculture[J]. *Journal Environmental Science*, 2005, 17(2): 181-184.
- [12] Meier D, Zuniga V, et al. Conversion of technical lignins into slow-released nitrogenous fertilizers by amoxidation in liquid phase [J]. *Bioresource Technology*, 1994, 49: 128-133.
- [13] 王德汉, 彭俊杰, 肖雄师, 等. 利用麦草造纸碱木素生产整合锌肥及其对玉米生长的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2004, 10(1): 78-81.
WANG De-han, PENG Jun-jie, XIAO Xiong-shi, et al. Using paper-making alkaline lignin to produce zinc lignosulfonate and its effect on corn growth[J]. *Plant Nutrition and Fertilizing Science*, 2004, 10(1): 78-81.
- [14] 王德汉, 林辉东, 彭俊杰, 等. 木质素锌肥在粤北石灰性土壤上的生物有效性研究[J]. 应用生态学报, 2004, 15(7): 1236-1240.
WANG De-han, LIN Hui-dong, PENG Jun-jie, et al. Biological availability of zinc lignosulfonate on calcareous soil of north Guangdong Province[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(7): 1236-1240.
- [15] 王晓红, 赵谦. 造纸黑液中木质素在农业领域的应用 [J]. 林产化工通讯, 2004, 38(2): 36-40.
WANG Xiao-hong, ZHAO Qian. Application of ligin from pulping black liquor in agriculture[J]. *Journal of Chemical Industry of Forest Products*, 2004, 38(2): 36-40.
- [16] Pierre Ammann. Economic consideration of battery recycling based on

- the Recytec process[J]. *Journal of Power Sources*, 1995(57) :41-44.
- [17] 林辉东, 王德汉, 李俊飞, 等. 废碱锰电池焙烧过程中汞的形态研究[J]. *环境科学学报*, 2006(9) :10-15.
LIN Hui-dong, WANG De-han, LI Jun-fei, et al. Study on mercury speciation during the course of baking waste alkaline zinc manganese batteries[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006(9) :10-15.
- [18] 林辉东, 王德汉, 黄建林, 等. 焙烧条件对废干电池中汞的释放影响研究[J]. *安全与环境学报*, 2004, 4(3) :48-51.
LIN Hui-dong, WANG De-han, HUANG Jian-lin, et al. Study on mercury release during spent Zn/MnO₂ baked batteries[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2004, 4(3) :48-51.
- [19] Vatistas N, Bartolozzi M, Arras S. The dismantling of the spent alkaline zinc manganese dioxide batteries and the recovery of the zinc[J]. *Journal of Power Sources*, 2001(101) :182-186.
- [20] Cleusa C B, Denise C. Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching[J]. *Journal of Power Sources*, 2001(103) :120-126.
- [21] 林辉东, 王德汉, 李海滨. 废碱锰电池焙烧干粉酸解条件的研究[J]. *化学研究与应用*, 2006, 18(2) :217-220.
LIN Hui-dong, WANG De-han, LI Hai-bing. Study on acidulation process of spent alkaline zinc manganese battery[J]. *Chemical Research and Application*, 2006, 18(2) :217-220.
- [22] 鲁如坤. 土壤农化分析[M]. 北京: 农业出版社, 2000.
LU Ru-kun. Soil agriculturalization analysis[M]. Beijing :Agriculture Press, 2000.
- [23] 浙江农业大学. 作物营养与施肥[M]. 2002 :272-296.
Zhejiang Agricultural University. Crop nutrition and fertilization[M]. 2002 :272-296.
- [24] 王吉秀, 祖艳群, 李元. 镉锌交互作用及生态学效应研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(3) :256-260.
WANG Ji-xiu, ZU Yan-qun, LI Yuan. The interaction of cadmium and zinc its ecological effects[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(3) :256-260.
- [25] 郑绍建, 杨志敏. 玉米、小麦细胞 P、Zn 营养及交互作用的研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 1999, 5(2) :150-155.
ZHENG Shao-jian, YANG Zhi-min. Corn, wheat and Zn, P cell nutrition study of interactions[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1999, 5(2) :150-155.