

核芯肥料、包膜厚度对控释肥养分释放性能的影响

郑祥洲,樊小林,周 芳,刘 芳,廖照源

(华南农业大学 资源环境学院 肥料与平衡施肥研究室,广东 广州,510642)

【摘 要】 【目的】探索核芯肥料、包膜厚度与包膜完整性、控释肥养分释放特性的关系,为控释肥的研制提供理论依据。【方法】采用常温静水培养方法,测定供试控释肥的肥效期,研究核芯肥料(均衡型(F1,15-15-15),高钾型(F2,13-10-21))和包膜厚度(110(C1),130(C2) g/m²)对包膜完整性、控释肥养分释放性能的影响。【结果】采用相同包膜厚度、包膜材料和包膜工艺制造的均衡型控释肥初期溶出率明显低于高钾型控释肥。针对同一核芯、包膜厚度不同的控释肥而言,在包膜厚度为 110~130 g/m² 时,随着包膜厚度的增加,控释肥的初期溶出率降低,肥效期延长。而在同一包膜厚度下,核芯肥料不同时,控释肥的养分释放模式不同,肥效期存在着明显差别。当包膜厚度为 110 g/m² 时,均衡型控释肥(F1C1)和高钾型控释肥(F2C1)的肥效期相等,均为 3.5 个月;当包膜厚度为 130 g/m² 时,均衡型控释肥(F1C2)的肥效期为 9.5 个月,高钾型控释肥(F2C2)的肥效期仅为 6.5 个月,即均衡型控释肥的控释效果明显优于高钾型控释肥。【结论】在一定包膜厚度下,采用表面圆润平整的均衡型核芯肥料有利于制造包膜完整、肥效期长的控释肥。

【关键词】 控释肥;包膜厚度;核芯肥料;养分释放特性

【中图分类号】 S145.5;TQ449⁺.1

【文献标识码】 A

【文章编号】 1671-9387(2009)11-0207-05

Effect of kernel fertilizer and coating thickness on nutrient release characteristics of controlled release fertilizer

ZHENG Xiang-zhou, FAN Xiao-lin, ZHOU Fang, LIU Fang, LIAO Zhao-yuan

(Fertilizer Science and Balanced Fertilization Research Laboratory, College of Nature Resource and Environment Science, South China Agriculture University, Guangzhou, Guangdong 510642, China)

Abstract: 【Objective】 The study was conducted to explore the effect of different kernel fertilizers and coating thickness on nutrient release characteristics of controlled release fertilizer (CRF). 【Method】 Still pure water dissolving incubation at room temperature (25 °C) was used to study the pattern of the nutrients release and the longevity of CRF. The kernel fertilizers were uniform compound fertilizer (F1, 15-15-15) and high potassium compound fertilizer (F2, 13-10-21). The coating thickness for both F1 and F2, expressed as grams coating material per square meter surface of kernel fertilizer, was 110 g/m² (F1C1, F2C1) and 130 g/m² (F1C2, F2C2) separately. The CRF derived from the two compounds named high potassium CRF and uniform CRF. 【Result】 Results showed that coating integrity of uniform CRF was better than the high potassium CRF under the same coating material, coating thickness and coating technique. Applying fertilizer with the same kernels but different coating thicknesses, the longevity of the CRF was prolonged by the increase of coating thickness. The CRF with the same coating thickness but different kernels had different nutrients release patterns and longevity. When the coating thickness was 110 g/m², the uniform

* [收稿日期] 2009-03-13

[基金项目] 国家科技支撑计划项目(2006BAD10B02);国家自然科学基金项目(30871594);农业科技成果转化资金项目(农计函[2005]300号)

[作者简介] 郑祥洲(1985—),男,福建霞浦人,在读硕士,主要从事缓/控释肥料研究。

[通信作者] 樊小林(1958—),男,陕西三原人,教授,博士,博士生导师,主要从事肥料学、植物营养与施肥研究。

E-mail: xlfan@scau.edu.cn

CRF (F1C1) and high potassium CRF (F2C1) possessed the same longevity but different nutrient release patterns. When the coating thickness increased from 110 g/m² to 130 g/m², the longevity of uniform CRF (F1C2, 9.5 months) was significantly longer than that of the high potassium one (F2C2, 6.5 months).

【Conclusion】 Using the uniform kernel with smooth surface was beneficial to make the CRF with better coating integrity and longer longevity.

key words: controlled release fertilizer; coating thickness; kernel fertilizer; nutrient release characteristic

作为世界最大的肥料使用国,近十多年来我国在肥料用量不断提升的同时出现了肥料利用率下降等问题。大量研究表明,现阶段我国大田作物的氮肥利用率仅在 28% 左右,远低于发达国家(40%~60%)^[1-2]。在这一严峻形势下,当前许多专家学者都将控释肥看作是解决这一问题的新思路^[3-4]。一般认为,包膜控释肥的养分释放受控于包膜上微孔通道的多少和通道的长短或曲折程度^[5-6]。在膜材料成分一致时,包膜厚度与膜材料的孔隙度呈负相关,随着包膜厚度的增加,膜结构的致密程度增加,从而减慢了养分释放速率^[7-9]。此外在包膜控释肥的研制过程中,膜材料的组成与结构对于调节肥料中养分的释放性能具有关键性的作用^[10]。目前,国内对于包膜肥料的研制往往集中在对膜材料及其包膜厚度的探讨上。笔者所在研究室经过多年的研究发现,即使包膜厚度、包膜材料和包膜工艺一致,但是当核芯肥料不同时,控释肥的养分释放速率也有差异^[11]。目前,有关不同核芯肥料氮磷钾养分比例对包膜控释肥养分释放影响的研究甚少。本试验研究了包膜厚度与核芯肥料的差异对控释肥供肥特性的影响,为专用控释肥的研制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试 4 种控释肥均由三原圃乐特控释肥料有限公司,采用华南农业大学肥料与平衡施肥研究室的技术制造。

1.2 试验设计

试验采用 2 因素(核芯肥料、包膜厚度)2 水平完全设计方案,试验因素及其水平如下:核芯肥料(F,芬兰 Kemira 长之道公司制造的粒径为 3~5 mm 的复合肥,其中铵态氮占总氮的 53%,硝态氮占总氮的 47%,90% 的磷为水溶性磷,钾源为 K₂SO₄) 2 个水平:F1 为均衡型复合肥(15-15-15),F2 为高钾型复合肥(13-10-21);包膜厚度(C,包膜厚度采用核芯肥料单位表面积 of 的膜材用量表示,单位为 g/m²) 2 个水平:C1=110 g/m²,C2=130 g/m²。共

计 4 个处理(即 4 种供试肥料,分别用 F1C1、F1C2、F2C1 和 F2C2 表示),每处理重复 5 次。

1.3 测定项目及方法^[12-14]

1.3.1 控释肥电导率标准曲线的制备 称取供试肥料 12.50 g,研钵研碎,全部转入 250 mL 容量瓶中,此为肥料的标准母液。分别吸取上述母液 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00, 15.00, 20.00, 30.00, 40.00 mL 置于 100 mL 容量瓶中,定容、摇匀,以此模拟控释肥养分释放率分别为 0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 15%, 20%, 30%, 40% 时的溶液,测定其电导率。以电导率为自变量,控释肥养分释放率(%)为因变量,进行回归分析,得出电导率与肥料养分释放率的相关曲线方程。

1.3.2 控释肥养分释放率的测定 准确称取 12.50 g 供试控释肥样品,放入指形网袋中,重复 5 次,放置于盛有 250 mL 纯水的培养瓶中,在(25±0.5)℃ 的恒温培养箱中培养。培养期的前 7 d 每天取样,之后每隔 7 d 取样 1 次。取样时将网袋在溶液中上下摇动数次,然后取出网袋和肥料,用 100 mL 无离子水将肥料表面和网袋吸附的肥料溶液冲洗干净,用吸水纸吸干网袋表面水分后,再置于装有 250 mL、(25±0.5)℃ 纯水的另一培养瓶中,重新置于恒温培养箱中,待下一次取样。以后重复此操作,培养至养分释放率达 80% 以上为止。用量程为 0~199 ms/cm 的 Orion 105A 型电导率仪测定培养液电导率。根据 1.3.1 电导率标准曲线,计算供试肥料的养分释放率。

2 结果与分析

2.1 核芯肥料和包膜厚度对控释肥包膜完整性的影响

包膜的完整性可以通过控释肥初期溶出率,即 24 h 的养分释放率大小加以判断。一般而言,初期溶出率越大,说明包膜完整性越差,反之包膜完整。核芯肥料和包膜厚度对控释肥初期溶出率的影响见图 1。

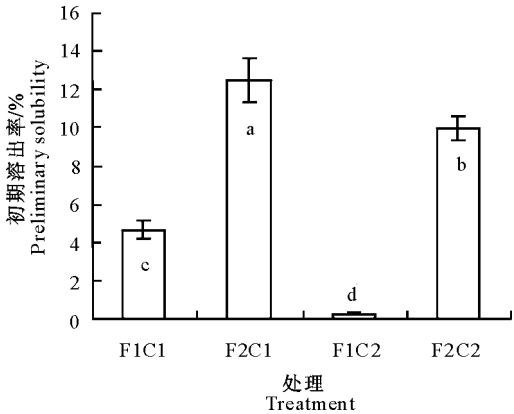


图 1 核芯肥料和包膜厚度对控释肥初期溶出率的影响
Fig.1 Kernel fertilizer and coating thickness influence on the preliminary solubility of controlled release fertilizers

从图 1 可以看出,2 种核芯的控释肥相比,包膜厚度为 110 g/m² 时, F2C1 处理的初期溶出率比

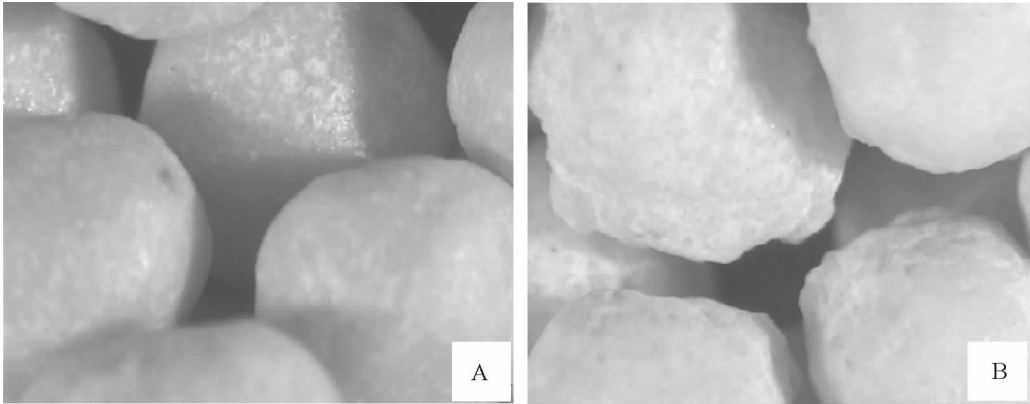


图 2 2 种核芯肥料表面的显微观察(×200)
A. 均衡型复合肥;B. 高钾型复合肥
Fig.2 Microphotograph of the surface of two kinds of kernel fertilizer(×200)
A. Uniform compound fertilizer;B. High potassium compound fertilizer

2.2 核芯肥料和包膜厚度对包膜肥控释性能的影响

控释肥的肥效期是其控释性能的直接衡量标准,控释肥的养分释放曲线从养分供应模式反映控释肥的控释效果。根据国家行业标准,肥效期指控释肥中 80% 的养分释放时的时间(d)^[15]。一般肥效期越长,说明该肥料的控释性能越好,因此对于相同核芯、不同包膜厚度的控释肥,或不同核芯、相同包膜厚度的控释肥肥效期和养分释放曲线的研究,可以判断包膜厚度和核芯肥料对包膜控释肥控释性能的影响。

由图 3 可知,当包膜厚度为 110 g/m² 时,F1C1 (均衡型)和 F2C1(高钾型)处理的养分释放特征曲线均呈抛物线型,且这 2 种肥料的养分最大周释放

F1C1 高 7.75%;包膜厚度为 130 g/m² 时, F2C2 处理的初期溶出率比 F1C2 高 9.7%。因此,在相同包膜厚度下(不论膜材的用量多少),高钾型控释肥的初期溶出率显著大于均衡型控释肥。这表明在相同包膜厚度下,以均衡型复合肥为核芯制造的控释肥,其包膜完整度要优于高钾型复合肥,究其原因可能是核芯肥料的养分比例影响了其表面特性,从而影响包膜的完整度。核芯肥料的显微照片(图 2)表明,均衡型核芯肥的表面比较平滑,而高钾型的表面比较粗糙。同时比较相同核芯、不同包膜厚度的控释肥发现,F1C1、F2C1 处理的初期溶出率分别显著大于 F1C2 和 F2C2 处理。因此,对于同一种核芯肥料而言,包膜厚度为 110 g/m² 处理的初期溶出率显著大于包膜厚度为 130 g/m² 的处理,即随着包膜厚度的增加,初期溶出率降低。

率均出现在第 1 周,分别为 35.91%和 23.99%。比较二者的养分释放曲线可见,从第 5 天开始,均衡型控释肥的累积养分释放率明显大于高钾型控释肥,但是两者的肥效期均为 3.5 个月。因此在包膜厚度为 110 g/m² 时,虽然高钾型控释肥和均衡型控释肥的供肥模式有差别,但二者的肥效期相等。

图 3 还表明,当包膜厚度为 130 g/m² 时,均衡型和高钾型控释肥的累积养分释放曲线均呈抛物线型,且高钾型控释肥的累积养分释放率一直高于均衡型控释肥。与包膜厚度为 110 g/m² 相比,虽然包膜厚度为 130 g/m² 时包膜材料只增加了 20 g/m²,但是 F1C2 和 F2C2 2 种肥料的肥效期均明显延长。其中 F1C2 处理的肥效期从 3.5 个月延长至 9.5 个月,F2C2 处理的肥效期从 3.5 个月延长至 6.5 个

月。因此,当包膜厚度为 130 g/m^2 时,包膜厚度的增加对均衡型和高钾型控释肥的控释性能均有显著影响,其中均衡型控释肥的控释性能明显优于高钾型控释肥。总之对于供试均衡型和高钾型核芯肥料

而言,当包膜厚度为 110 g/m^2 时,包膜厚度对两者的肥效期无显著影响,但随着包膜厚度的增加,二者肥效期均明显延长,其中以表面平整圆润的均衡型肥料(图 2)为核芯的控释肥肥效期增加更为明显。

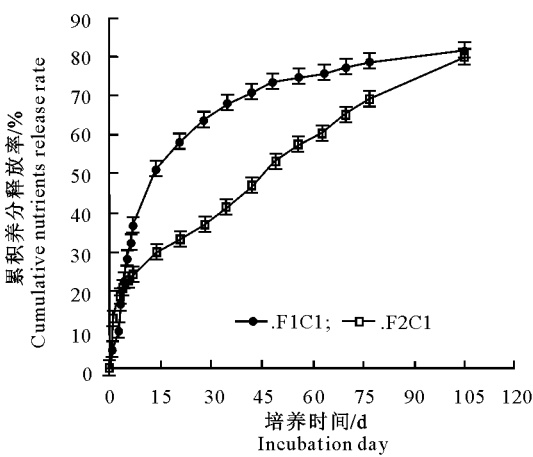


图 3 不同核芯和包膜厚度控释肥的养分释放特征曲线

Fig. 3 Nutrients release patterns of the CRFs of two kernels with two coating thicknesses

虽然包膜厚度为 $110\sim130\text{ g/m}^2$ 时,肥效期随着包膜厚度的增加而延长,控释性能增强,但是 2 种核芯控释肥的肥效期增加幅度截然不同。均衡型控释肥的肥效期增加了 6 个月,而高钾型控释肥的肥效期仅增加了 3 个月。即包膜厚度由 110 g/m^2 提升至 130 g/m^2 时,包膜厚度的增加对于改善均衡型控释肥控释性能的效果明显大于高钾型控释肥。这可能是由于对于 2 种表面特性不同的核芯肥料而言,脂溶性改性树脂(膜材)用量在包膜厚度从 110 g/m^2 增至 130 g/m^2 的范围内存在着一个阈值,一旦包膜厚度超过该阈值后,则肥料的控释性能得到大幅度提升,而且这种控释性能的提升与核芯肥料的表面特性密切相关,其中表面圆润光滑的核芯肥包膜后其控释性能得到更大的改善。

3 讨论

3.1 核芯肥料种类与包膜完整性的关系

初期溶出率反映的是 24 h 内养分释放的快慢程度,在这段时间被水溶解的养分,可以认为是由于包膜不完整、覆膜不均匀以及偶然因素所致。因此,从技术上讲,初期溶出率越低,表明包膜工艺越好^[16],包膜越完整。但在包膜过程,核芯肥料与包膜材料之间的相互作用,如核芯肥料表面特性在其储运中的变化(如结晶),势必对包膜完整性和养分透过膜的速率等产生一定的影响。本研究发现,在相同膜材、包膜工艺、包膜厚度的条件下,以高钾型

复合肥为核芯的控释肥初期溶出率明显高于以均衡型复合肥为核芯的控释肥。究其原因,可能在于包膜过程中,高钾核芯复合肥表面的部分结晶在碰撞下从肥料表面脱落,并共混于包膜材料中,造成包膜“穿孔”现象;也可能在于复合肥中的钾盐易在肥料表面形成比较严重的重结晶,使得肥料表面粗糙或凹凸不平,造成包膜不完整。但是,其原因究竟如何还有待进一步深入研究,以便为不同核芯肥料控释肥的制造提供参考。

3.2 养分比例对控释肥包膜过程的影响

本研究发现,以脂溶性改性树脂(同种膜材)包膜 2 种不同复合肥,当包膜厚度相同,均为 110 g/m^2 时,2 种不同核芯控释肥的养分释放模式不同,但肥效期相同;而当包膜厚度增加到 130 g/m^2 时,2 种不同核芯控释肥的释放特性有明显差别,肥效期也截然不同。这可能与核芯肥料在储运过程中,由于不同养分离子组成对核芯肥料表面特性的影响不同有关。在高钾型复合肥中,由于其硫酸钾含量明显大于均衡型复合肥,所以肥料容易吸湿和潮解,并在肥料表面析出硫酸钾等盐的晶体,致使表面粗糙,因此影响包膜的质量。核芯肥料的离子组成不同也可能对膜透性产生了影响,其具体机理还有待进一步研究。然而上述结果充分表明,脂溶性改性聚烯烃包膜材料、膜内氮磷钾养分的比例及其相互作用,影响着控释肥养分的释放特性,因此在制作包膜控释肥时应考虑膜材料与核芯肥料的配合效应,在包

膜材料相同的情况下,对于 2 种不同的核芯肥料而言,为取得最佳的包膜效果,需选择不同的包膜厚度。

4 结 论

(1)在膜材、包膜工艺、包膜厚度相同的条件下,以均衡型复合肥为核芯的控释肥的包膜完整度优于高钾型复合肥。

(2)对于同一核芯肥料而言,在包膜厚度为 $110\sim 130\text{ g/m}^2$ 时,随着包膜厚度的增加,控释肥的初期溶出率降低。

(3)在包膜厚度相同的情况下,以同种膜材包膜两种不同复合肥,2 种控释肥的养分释放模式不同,控释性能各异。当包膜厚度为 110 g/m^2 时,2 种核芯控释肥的肥效期相等;当包膜厚度增加至 130 g/m^2 后,2 种核芯控释肥的肥效期均明显延长,其中均衡型控释肥的控释性能优于高钾型控释肥。因此,在一定包膜厚度下,采用表面圆润平整的核芯肥料有利于制造肥效期长的控释肥。

【参考文献】

- [1] 张福锁,王激清,张卫峰,等. 中国主要粮食作物肥料利用率现状与提高途径 [J]. 土壤学报,2008,45(5):915-924.
Zhang F S, Wang J Q, Zhang W F, et al. Nutrient use efficiencies of major cereal crops in China and measures for improvement [J]. Acta Pedologica sinica, 2008, 45(5): 915-924. (in Chinese)
- [2] 朱兆良. 中国土壤氮素研究 [J]. 土壤学报,2008,45(5):778-783.
Zhu Z L. Research on soil nitrogen in China [J]. Acta Pedologica Sinica, 2008, 45(5): 778-783. (in Chinese)
- [3] 张 民,史衍玺,杨守祥,等. 控释和缓释肥的研究现状与进展 [J]. 化肥工业,2001,28(5):27-30.
Zhang M, Shi Y X, Yang S X, et al. Status quo of study of controlled release and slow release fertilizers and progress made in this respect [J]. Journal of The Chemical Fertilizer Industry, 2001, 28(5): 27-30. (in Chinese)
- [4] 樊小林,廖宗文. 控释肥与平衡施肥和提高肥料利用率 [J]. 植物营养与肥科学报,1998,4(3):219-223.
Fan X L, Liao Z W. Increasing fertilizer use efficiency by means of controlled release fertilizer (CRF) production according to theory and techniques of balanced fertilization [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 1998, 4(3): 219-223. (in Chinese)
- [5] 张海军,武志杰,陈利军,等. 聚合物包膜尿素溶出动力学特征及其与包膜层通透性的关系 [J]. 中国农业科学,2003,36(10):1177-1183.
Zhang H J, Wu Z J, Chen L J, et al. Release kinetics of polymer-coated urea and its relationship with the penetrability of

- coating layer [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2003, 36(10): 1177-1183. (in Chinese)
- [6] 李方敏,樊小林,张 桥,等. 控释肥的制造工艺及包膜的结构特征 [J]. 磷肥与复肥,2005,20(5):47-48.
Li F M, Fan X L, Zhang Q, et al. Manufacture technology of controlled release fertilizers (CRFs) and its structural characteristics of coating [J]. Phosphate&Compound Fertilizer, 2005, 20(5): 47-48. (in Chinese)
- [7] 陈 强,吕伟娇,张文清,等. 壳聚糖包膜尿素养分释放特性及包膜层通透性的变化 [J]. 华东理工大学学报:自然科学版,2005,31(6):764-767.
Chen Q, Lv W J, Zhang W Q, et al. Nutrient release characteristic of chitosan coated urea and change of penetrability of its coating layer [J]. East China Univ of Sci and Tech: Natural Science Edition, 2005, 31(6): 764-767. (in Chinese)
- [8] 杜昌文,周健民,王火焰,等. 聚合物包膜 NPK 复合肥料养分释放滞后期的研究 [J]. 植物营养与肥科学报,2005,11(2):179-182.
Du C W, Zhou J M, Wang H Y, et al. Lag period of nutrient release from polymer-coated NPK compound fertilizers [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2005, 11(2): 179-182. (in Chinese)
- [9] 樊小林,王 浩,喻建刚. 粒径膜厚与控释肥的氮素养分释放特性 [J]. 植物营养与肥科学报,2005,11(3):327-333.
Fan X L, Wang H, Yu J G. Effect of granule size and coating thickness on nitrogen release characteristics of controlled release fertilizers (CRFs) [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2005, 11(3): 327-333. (in Chinese)
- [10] 张玉凤,曹一平,陈 凯. 膜材料及其构成对调节控释肥养分释放特性的影响 [J]. 植物营养与肥科学报,2003,9(2):170-173.
Zhang Y F, Cao Y P, Chen K. The effect of coated materials and its structure on the release properties of controlled release fertilizers [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2003, 9(2): 170-173. (in Chinese)
- [11] 王 浩,樊小林,张 华. 粒径、包膜厚度及淋溶模式对控释肥氮素释放特性的影响 [J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2008,36(12):95-100.
Wang H, Fan X L, Zhang H. Effect of granular diameter, coating thickness and leaching patterns on characteristics of nitrogen releasing of controlled release fertilizer [J]. Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition, 2008, 36(12): 95-100. (in Chinese)
- [12] 戴建军,樊小林,喻建刚,等. 热固性树脂包膜控释肥肥效期的快速预测方法 [J]. 植物营养与肥科学报,2006,12(3):431-436.
Dai J J, Fan X L, Yu J G, et al. The method of quickly predicting longevity of controlled release fertilizer coated with thermoset resin [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2006, 12(3): 431-436. (in Chinese)