植物营养与肥料学报 2006,12(3):426-430
Plant Nutrition and Fertilizer Science

磷酸氢钙包膜尿素的研制及其释放特性

郝世雄[1], 刘兴勇[1], 余祖孝[1], 刘钟海[2]
(1 四川理工学院材料与化工系,四川自贡 643000; 2 四川大学化工学院,四川成都 610065)

摘要: 以聚乙烯醇水溶液为粘结剂,以肥料级磷酸氢钙为包膜材料,采用喷雾包涂的方法制备一种新的、多营养的、不污染土壤的缓释/控释尿素。用水浸泡法和土壤培养法表征了包膜尿素的释放特性,用扫描电子显微镜研究了包膜尿素的表面和截面形貌。讨论了涂层量对包膜尿素的缓释性能的影响。实验结果表明:涂层量是影响尿素释放的重要因素,磷酸氢钙包膜尿素在水中氮素的释放行为可用一级释放动力学方程来描述;CU-25 和 CU-30 包膜尿素在水中溶出 80% 的氮素分别需要 5.36 d 和 12.53 d,而在土壤中溶出 80% 的氮素所需要的时间大于 110 d;包膜尿素的扫描电镜照片显示,包膜层中的缝隙小于 1 μm。

关键词: 包膜尿素; 控制释放; 磷酸氢钙; 表面形貌; 截面形貌
中图分类号: TQ449.1　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1008-505X (2006) 03-0426-05

Development of calcium hydrogen phosphate coated urea and its release characteristics

HAO Shi-xiong[1], LIU Xing-yong[1], YU Zu-xiao[1], LIU Zhong-hai[2]
(*1 Material and Chemical Engineering Dept., Sichuan Univ. of Science and Engineering, Zigong 643000, China; 2 School of Chemical Engineering, Sichuan Univ., Chengdu 610065, China*)

Abstract: A series of poly-nutrient and slow release/controlled novel urea, which were harmless to soil, were made by using fertilizer-grade calcium hydrogen phosphate as coating material and PVA water solution as adhesive. The release characteristics of coated urea were determined by means of water marinating and soil incubation. Surface and cross-section topography of the urea were detected by scanning electronic microscopy. The experimental results indicate that coating proportion was the domain factor controlling the release rate of the urea. The results of regression of release data showed that the N-release process of $CaHPO_4$ coated urea could be fitted by the first-order release kinetics; it will take 5.36 d and 12.53 d to release 80% N in water for CU-25 and CU-30 fertilizers respectively, while in the soil it will take over 110 d; the SEM results for the coated urea showed that the aperture in the membrane was less than 1 μm.

Key words: coated urea; controlled release; calcium hydrogen phosphate; surface topography; cross-section topography

随着人口的快速增长以及耕地的迅速减少,粮食问题日益突出。解决该问题的方法之一就是大量施用化学肥料。但是,长期大量施用化学肥料,特别是尿素、碳铵等低利用率肥料对环境所造成的负面影响,如蔬菜和地下水中的硝酸盐含量超标、地表水的富营养化等,也日益严重,对人类的健康已构成了潜在的威胁[1]。施用缓释/控制释放尿素可使氮的利用率达 60%~80%,在达到相同农作物产量的情况下,可降低施肥量 10%~50%[2]。

当前,代表性包膜尿素产品主要有:美国的硫包尿素、日本的聚烯烃包膜尿素、我国的钙镁磷肥包膜尿素等[3]。施用硫包尿素有可能导致土壤酸化[4];以聚烯烃为包膜材料,包膜时须使用大量有毒的芳香烃类溶剂且聚烯烃在土壤中不易降解,污

收稿日期: 2005-02-03　　**修改稿收到日期**: 2005-05-16
作者简介: 郝世雄(1969—),男,重庆人,硕士,讲师,主要从事化学工程传质与分离方面的研究。

染土壤；我国的钙镁磷肥包膜尿素的制备方法是以稀硫酸溶解钙镁磷肥，用碳铵中和至 pH 5～7 后得到的含大量硅胶的氮磷泥浆为粘结剂，以钙镁磷肥为包膜材料制得的，所得的包膜尿素在水中的释放速率一般较快[2]。

肥料级磷酸氢钙作为饲料磷酸盐生产的副产品，已严重地制约了饲钙厂的发展[5]；聚乙烯醇，冷水不溶，无毒，可被土壤中的细菌降解，是一种优良的土壤改良剂，并且可减少钾素流失，提高钾肥的利用率[6-7]。为此，我们以聚乙烯醇水溶液为粘结剂、以肥料级磷酸氢钙为包膜材料，采用喷雾包涂的方法制备出一种新的、多营养、不污染土壤的缓释/控释尿素，一方面解决尿素释放快，利用率低的问题，另一方面为饲料磷酸盐生产过程中产生的副产品寻找一条资源化道路。

1　材料与方法

1.1　原料和主要设备

尿素：粒径 2.0～4.75 mm，含氮量为 46.3%，川化股份有限公司生产；磷酸氢钙：0.043 mm，四川自贡鸿鹤化工厂生产；聚乙烯醇(17-99S)，中国石化四川维尼纶厂生产；风干土，其基本理化性状为：有机质 1.45%、全氮 0.085%、速效氮 32.8 mg/kg、速效磷 10.7 mg/kg、速效钾 16.7 mg/kg、pH 7.15。

BY-400 转鼓包衣机，上海天和制药机械厂生产；AZ508 型微型空气压缩机，深圳聚才实业有限公司生产；气流式雾化器，自制；DB-204 型电热鼓风恒温干燥箱，成都电烘箱厂生产；LB801 型超级恒温器：辽阳市恒温仪器厂生产；JSM-5900 型扫描电镜，日本 JEOL Ltd.生产。

1.2　试验方法

1.2.1　包膜尿素的制备　将尿素分别用 2.36 mm 和孔径为 3.50 mm 的金属丝网筛分，取粒径为 2.50～3.50 mm 的尿素 300 g，倒入转鼓包衣机中，开启包衣机；根据涂层量(涂层量分别为 15% wt.，20% wt.，25% wt.，30% wt.)称取一定质量的磷酸氢钙粉末作为包膜材料；根据磷酸氢钙粉末的质量，称取一定质量、一定浓度的聚乙烯醇水溶液，并将其倒入高位槽中。聚乙烯醇水溶液经压缩空气雾化后，喷涂到尿素颗粒表面。与此同时，不断地撒入磷酸氢钙粉末，使之包涂在尿素颗粒的表面上。包涂完毕后，取出包膜尿素颗粒，烘干，即得产品。

磷酸氢钙包膜尿素的组成(以质量百分数表示)见表 1。

表 1　磷酸氢钙包膜尿素的百分组成

Table 1　Composition of the urea coated with $CaHPO_4$

肥料号 Code	涂层 Coating (%)	全氮 Total N (%)	磷酸氢钙 $CaHPO_4$ (%)	聚乙烯醇 PVA (%)
CU-15	15.25	39.24	14.56	0.69
CU-20	21.02	36.57	19.64	0.95
CU-25	26.98	33.81	23.64	1.21
CU-30	32.20	31.39	29.45	1.49

1.2.2　包膜尿素全氮量的测定　称取 10.0 g 左右的包膜尿素(精确至 ±0.01 g)，磨碎后加入 200 mL 蒸馏水，充分搅拌使尿素完全溶解，用干燥的滤纸过滤，洗涤数次，将滤液用 250 mL 的容量瓶定容后，用移液管取滤液 50 mL，用凯氏定氮法(参考 GB/T 2441-91 蒸馏后滴定法)测定这 50 mL 滤液中氮的含量，其值乘以 5 即为该包膜尿素中氮的含量。

包膜尿素的全氮量 = 包膜尿素中氮的含量/包膜尿素的质量 × 100%

根据尿素含氮量为 46.3%，即可计算涂层量：

涂层的质量百分数 = 100% - 包膜尿素的全氮量/0.463

1.2.3　包膜尿素在水中氮素释放速率的测定(水浸泡法)[8]　称取 10.0 g 左右包膜尿素(精确至 ±0.01 g)于 250 mL 带磨口的锥型瓶中，加 200 mL 蒸馏水，密闭，在 25 ± 1 ℃下静置浸泡，1 d 后取出全部浸泡液并用凯氏定氮法测定其氮素量。然后更换水后仍在 25 ± 1 ℃下静置浸泡，隔 1 d 后再测定溶出的氮素量。重复此操作步骤，并将溶出的氮素的累计质量分数与重复试验所经过的天数作关系图，得到包膜尿素在水中氮素的释放曲线。

1.2.4　包膜尿素在土壤中氮素释放速率的测定(土壤培养法)[9]　称取 2.0 g 左右的供试肥料样品(精确至 ±0.01g)各 21 份，与过 1.00 mm 筛的 200.0 g 风干土混合均匀，置于 100 mL 塑料杯中，浇水达田间持水量的 60%，用 PE 保鲜膜密封，然后置于 25 ± 1 ℃恒温培养箱中，分别于第 10、20、30、50、70、90 和 110 d 取样，每次 3 个重复。将包膜肥料颗粒筛出、冲洗干净、烘干、研碎，测定其全氮的含量。利用差减法算出包膜肥料的氮素释放量。

2 结果与讨论

2.1 磷酸氢钙包膜尿素的膜层结构

图1为放大10,000倍下的一粒CU-30型肥料表面的扫描电镜照片；图2、图3分别为放大150和5,000倍，该粒肥料的膜层截面的扫描电镜照片。

从图2可以看出，包膜层的表面有小于1 μm的缝隙，这些缝隙构成了尿素溶出的通道。从图3可以看出，CU-30肥料包膜层的厚度不均匀，其厚度范围大约在200～250 μm间。

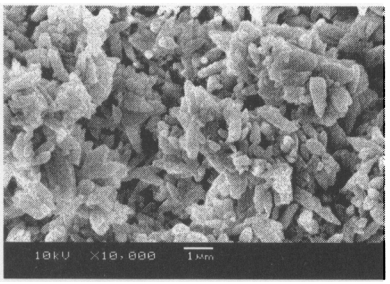

图1 CU-30肥料表面的扫描电镜照片

Fig.1 SEM for the surface of a CU-30 granule(×10000)

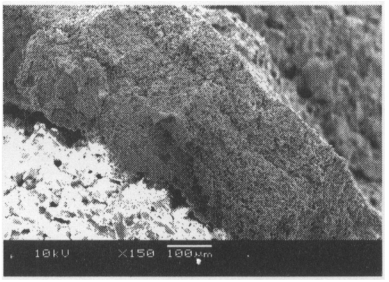

图2 CU-30膜层截面的扫描电镜照片

Fig.2 SEM for the cross section of a CU-30 granul(×150)

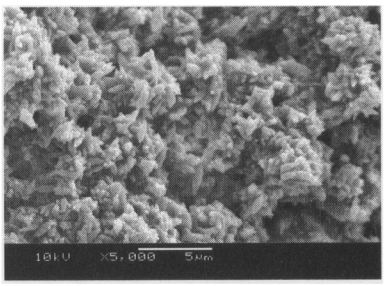

图3 CU-30膜层截面的扫描电镜照片

Fig.3 SEM for the cross section of a CU-30 granul(×5000)

2.2 磷酸氢钙包膜尿素在水中氮素的释放

2.2.1 涂层量对磷酸氢钙包膜尿素氮素释放速率的影响 图4为磷酸氢钙包膜尿素在25±1 ℃的蒸馏水中氮素的释放曲线，其中的实线为按式(2)进行拟合得到的曲线。作为对照的未包膜原料尿素(粒度为2.5～3.5 mm)静置于为其质量20倍的蒸馏水中，在25±1 ℃下，大约45 min后全部溶解。

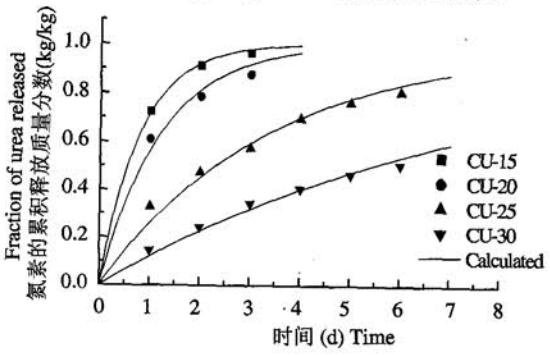

图4 磷酸氢钙包膜尿素在25℃的蒸馏水中的累积释放曲线

Fig.4 Profiles of urea release for coated urea with $CaHPO_4$ at 25℃ in distilled water

从图中可以看出：1)普通尿素经磷酸氢钙包膜处理后，具有一定的缓释性能；2)磷酸氢钙包膜尿素的释放速率都随涂层量的增加而减小。但是，在不同涂层量的变化范围，涂层量的增加对包膜尿素释放速率的减小的贡献不同。

当涂层量从15% wt. 左右增加到20% wt. 左右时，包膜尿素的养分释放速率有一定程度的减小，但不显著。这可能是因为尿素颗粒并非光滑的理想球体，表面有缺陷以及原料尿素颗粒通过喷雾区的几率不同。因此，就单个包膜尿素颗粒而言，在其不同部位处的膜层厚度并不相同，如图2所示，左边厚，右边薄；就多个包膜尿素颗粒而言，涂层量就有差异。当涂层量小于20% wt.时，包膜不完整的尿素颗粒较多，初期溶出率较大，不能完全体现涂层量的增加对包膜尿素释放速率的减小的贡献。

当涂层量大于20% wt.时，养分释放速率随涂层量的增加而减小的幅度明显。这可能是因为当涂层量大于20% wt.时，包膜层已经基本覆盖了尿素颗粒的表面或者包膜不完整的尿素颗粒较少。此时，膜层的厚度、孔隙率、曲折因子以及膜层的强度等就成为影响包膜尿素养分释放速率的主要因素。

2.2.2 磷酸氢钙包膜尿素在水中的释放速率方程

一般而言，当膜层内尿素溶液饱和时，即氮素的累积释放的质量分数不大于0.5 kg/kg(或者50%)时，包膜尿素的养分释放速率与膜层内养分的多少无关；而当膜层内尿素溶液不饱和时，包膜尿素的养分释放速率与膜层内养分的多少有较大的关系。在大多数情况下，包膜肥料养分释放行为可以用一级动力学方程来描述[10]。

磷酸氢钙包膜尿素的氮素释放速率的一级动力学方程为：

$$dM(t)/dt = k[M_0 - M(t)] \quad (1)$$

式中，$M(t)$为磷酸氢钙包膜尿素在t时间内，累积释放掉的氮素的质量(kg)；M_0为在$t=0$时刻时，磷

酸氢钙包膜尿素中氮素的质量(kg)；t 为时间(d)；k 为释放速率常数(d^{-1})。

将式(1)积分，并代入初始条件 $t = 0$ 时，$M(0) = 0$ 得，

$$M(t)/M_0 = 1 - e^{-kt} \quad (2)$$

式(2)即为以质量分数的形式表示的磷酸氢钙包膜尿素的氮素一级释放速率方程式。

表 2 为按式(2)进行非线性拟合得到的磷酸氢钙包膜尿素的一级释放速率常数 k 和相关系数 r 的值。

表 2　磷酸氢钙包膜尿素的一级释放速率常数 k 和相关系数 r 的值

Table 2　Values of first-order release constants (k) and their correlation (r) forthe urea coated with $CaHPO_4$

肥料号 Code	涂层量(%) Coating	全氮(%) Total N	k /d^{-1}	r^2
CU-15	15.25	39.24	1.25641	0.99951
CU-20	21.02	36.57	0.83007	0.99039
CU-25	26.98	33.81	0.30003	0.98579
CU-30	32.20	31.39	0.12827	0.98787

从拟合得到的 r^2 值来看，磷酸氢钙包膜尿素在水中的释放行为可用一级动力学方程来描述。由此可得，CU-15、CU-20、CU-25 和 CU-30 肥料溶出 80% 的 N 素分别需要 1.28d、1.94d、5.36d 和 12.53d。杜建军等[11]采用类似方法测得的 Luxecote (20-6-10)磷酸铵镁包膜尿素、PRCU(25-0-0)改性矿物包膜尿素和 Osmocote(14-14-14)聚合物包膜复合肥溶出 80% 的 N 素需要的天数分别为 1 d、4 d 和 29 d。比较可知，本试验所得的缓释/控释尿素已达到无机物包膜尿素的控制释放水平，但比聚合物包膜尿素的要差。不过，以聚乙烯醇水溶液为粘结剂、以肥料级磷酸氢钙为包膜材料，采用喷雾包涂的方法制备的缓释/控释尿素具有不使用任何有毒有害的有机溶剂；聚乙烯醇在土壤中可以完全降解，不污染土壤，是一种优良的土壤改良剂；磷酸氢钙含有农作物所需的磷养分等优点。

2.3　磷酸氢钙包膜尿素在土壤中氮素的释放

包膜尿素在土壤中的氮素释放曲线见图 5。比较图 4 和图 5 可知，磷酸氢钙包膜尿素在土壤中的释放速率比在水中小得多，且 CU-25，CU-30 的尿素释放曲线的形状发生了变化，呈“S”形。包膜尿素在土壤中尿素的释放过程可描述为：土壤水分(蒸汽)通过包膜的扩散进入膜内并溶解肥料，在尿素核的表面形成了一个饱和溶液层，同时在包膜壳内部产生了内压[4,12]。此时，如果膜层的内外侧压差超过了膜层所能承受的张力，则膜破裂，膜里面的尿素迅速释放，即“崩溃”机制(Failure Mechanism)；如果膜层的强度足以抵抗膜内外压差，则尿素在浓度梯度的推动下，通过膜层中的孔隙扩散到膜外土壤中，即“扩散”机制(Diffusion Mechanism)。随着传质过程的进行，固体尿素被水溶解得越来越小，最后被完全溶解掉。与之相对应，包膜内尿素溶液由饱和溶液变成浓溶液，再变成稀溶液。当包膜两侧尿素的浓度相等时，扩散过程随之终止。土壤水分与水的根本区别是土壤水分实际上是溶解有各种盐类的土壤溶液，膜层内外间的尿素的浓度梯度较小。因此，包膜尿素在土壤溶液中的溶解速率远低于其在蒸馏水中的溶解速率。田间条件下由于溶出的肥料养分在土体内要发生各种各样的物理、化学、物理化学和生物学变化，特别是由于土壤胶体对养分离子或分子具有吸附和固定作用，影响到养分的存在状态，进而影响肥效。因此，包膜尿素在田间氮素的释放行为较为复杂。土壤培养法考虑了养分离子或分子被土壤胶体吸附，与田间情况较为接近，可用于包膜肥料实际释放特性的评价[13]。

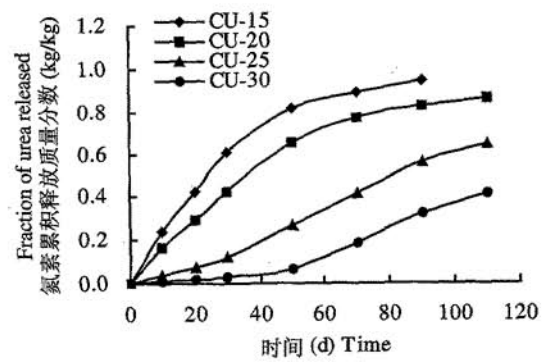

图 5　磷酸氢钙包膜尿素在 25℃土壤中的累积释放曲线

Fig.5　Profiles of urea release for coated urea with $CaHPO_4$ at 25℃ in soil

3　小结

1) 包膜尿素养分释放速率随涂层量的增加而减小，即可以通过控制涂层量的大小来控制包膜尿素养分的释放；

2) 磷酸氢钙包膜尿素在水中的释放行为可用一级动力学方程来描述；

3）本研究所得的缓释/控释尿素已达到无机物包膜尿素的控制释放水平，但比聚合物包膜尿素的要差。

参考文献：

[1] 曹仁林，贾晓葵．我国集约化农业中氮污染问题及防治对策[J]．土壤肥料，2001(3)：3-6.

Cao R L, Jia X K. The problems and control countermeasures of nitrogen pollution in agriculture of China [J]. Soils and Fertilizers, 2001 (3): 3-6.

[2] 许秀成，李茵萍，王好斌．包裹型缓释/控释肥料专题报告[J]．磷肥与复肥，2001，16(4)：4-8.

Xu X C, Li D P, Wang H B. A Special report on coated slow/controlled release fertilizer [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 2001, 16(4): 4-8.

[3] 许秀成．提高肥料利用率化工部门能做些什么[J]．磷肥与复肥，1999(3)：6-11.

Xu X C. What can departments of chemical industry do for raising fertilizer use efficiency [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 1999 (3): 6-11.

[4] Byung-Su Ko, Young-Sang Cho, Hyun-Ku Rhee. Controlled release of urea from rosin-coated fertilizer particles [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35: 250-257.

[5] 方喧．用肥料级磷酸氢钙生产复合肥的技术方案[J]．磷肥与复肥，2001，16(4)：38-41.

Fang X. Technological scheme for production of compound fertilizer from agricultural-grade DCP [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 2001, 16(4): 38-41.

[6] 刘义新，江玉平，于黎莎，张明农．聚乙烯醇对香料烟产量、质量及土壤结构的影响[J]．植物营养与肥料学报，1998，4(3)：294-298.

Liu Y X, Jiang Y P, Yu L S, Zhang M N. Study on effect of application of PVA on yield and quality of oriental tobacco and improving soil structure [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 1998, 4(3): 294-298.

[7] 刘义新，李忻，丁荔萍．聚乙烯醇对土壤钾的吸附及抗淋溶效果研究[J]．土壤通报，1996，27(6)：283-284.

Liu Y X, Li X, Ding L P. Study on effect of application of PVA on absorption of kalium in soil and anti-eluviation [J]. Chinese J. of Soil Sci., 1996, 27(6): 283-284.

[8] 杜建军，王新爱，廖宗文，等．不同浸提条件对包膜控/缓释肥水中溶出率的影响[J]．植物营养与肥料学报，2005，11(1)：71-78.

Du J J, Wang X A, Liao Z W *et al*. Effects of different extract conditions on water dissolution rate of coated controlled/slowed-release fertilizer [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2005, 11(1): 71-78.

[9] 张玉凤，曹一平，陈凯，张福锁．高聚物包膜尿素的氮素释放特性及其评价方法[J]．中国农业大学学报，2003，8(5)：83-87.

Zhang Y F, Cao Y P, Chen K, Zhang F S. N releasing characteristics of polymer coated urea and its evaluation method [J]. J. of China Agric. Univ., 2003, 8(5): 83-87.

[10] Ma C Garcia J A, Vallejo D A *et al*. Use of kraft pine lignin in controlled- release fertilizer [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35: 245-249.

[11] 杜建军，廖宗文，宋波，朱兆华．包膜控释肥养分释放特性评价方法的研究进展[J]．植物营养与肥料学报，2002，8(1)：16-21.

Du J J, Liao Z W, Song B, Zhu Z H. Progress on evaluation methods for nutrient release characteristic of coated controlled release fertilizers [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2002, 8(1): 16-21.

[12] Avi Shaviv, Smadar Raban, Elina Zaidel. Modeling controlled nutrient release from polymer coated fertilizers: Diffusion release from single granules [J]. Environ. Sci. Technol., 2003, 37: 2251-2256.

[13] Sanvant N K. A technique for predicting urea release from coated urea in wetland soil [J]. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 1982, 13(2): 793-802.