

聚合物包膜 NPK 复合肥料养分释放滞后期的研究

杜昌文¹, 周健民¹, 王火焰¹, Avi Shaviv²

(1 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续性发展国家重点实验室, 南京 210008;

2 以色列理工大学土木与环境工程学院, 海法 32000)

摘要: 聚合物包膜肥料养分释放的滞后期是指不释放养分或释放量很少的时期, 主要由水分进入过程和养分溶解过程组成, 滞后期的长短受这两个过程控制; 滞后期的主要影响因素为包膜厚度、养分溶解度、养分组成等。以此为理论基础, 模拟了聚合物包膜肥料养分释放的滞后期, 推导出聚合物包膜肥料滞后期的方程为: $t_{lag} = kr/3(l/P_k\Delta P + 1/D\varphi)$, 估算了聚亚安酯类物质包膜 NPK 复合肥料 (Multicote) 中 K^+ 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 $H_2PO_4^-$ 释放的滞后期。由于养分离子本身的溶解性质不同以及养分间的相互作用, 不同的养分离子的滞后期存在明显差异, 与试验结果一致。同时, 该模型还表明, 当包膜厚度较薄时, 对滞后期起主导作用的是养分溶解过程, 只有当包膜厚度足够大时, 才会对滞后期起主导作用。该模型将对聚合物包膜肥料的研制和应用提供重要的理论指导。

关键词: 聚合物; 包膜肥料; 滞后期; 模拟

中图分类号: S145.5

文献标识码: A

文章编号: 1008-505X(2005)02-0179-04

Lag period of nutrient release from polymer-coated NPK compound fertilizers

DU Chang-wen¹, ZHOU Jian-min¹, WANG Huo-yan¹, Avi Shaviv²

(1 The National Key Laboratory of Soil and Agricultural Sustainable Development, Nanjing 210008, China;

2 Faculty of Civil and Environment Engineering, Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel)

Abstract: The lag period of nutrient release from polymer-coated NPK compound fertilizer was defined as the period in which the cumulative release of nutrients was almost zero. The lag period came from two processes: water was diffused into fertilizer granule, and the void was full of water; the nutrients were dissolved in the water in the granule void. According to the two processes the main parameters that affect the lag period included membrane thickness, nutrients saturated concentration and the ion composition. Based on these results the lag period was modeled and expressed as following formula: $t_{lag} = kr/3(l/P_k\Delta P + 1/D\varphi)$. Polymer-coated NPK compound fertilizers (Multicote), which were provided by Haifa Chemical, were used in this release experiment in water, and the lag period of the release of potassium, nitrate, ammonium and phosphorus was evaluated. Because of the difference of nutrients dissolving properties and their interactions the lag period for varying elements differed significantly, with a longer lag period for phosphorus. The modeled results were in line with the experimental results. In addition, this model also showed that the process of nutrients dissolving mainly controlled the length of lag period when the thickness of coated membrane was very thin and the coated membrane could control the lag period only when it was thick enough. Therefore, this model could be used to provide theoretical basis for the development and study of polymer-coated fertilizers.

Key words: polymers; coated fertilizers; lag period; modeling

控释肥料是提高氮肥利用率、减轻环境胁迫的一种有效途径^[1-2], 其中包膜肥料是技术上较为成熟且已商品化的控释肥料品种。就控释效果而言,

聚合物包膜肥料优于无机材料包膜肥。Zaidel 和 Shaviv^[3-4]认为, 聚合物包膜肥料养分释放包括三个时期: 滞后期、线性期和衰减期。图 1 为三个时期的

收稿日期: 2004-02-23 修改稿收到日期: 2004-04-30

基金项目: 国家自然科学基金(30400273); 国家高新技术发展规划项目(863)(2001AA246021)资助。

作者简介: 杜昌文(1974—), 男, 湖北鄂州人, 博士, 助理研究员, 主要从事控释肥料的研究。

示意图。养分主要在线性期释放出来,衰减期只释放少部分养分,而滞后期则不释放或者释放很少的养分。有关研究主要集中在线性期,因为线性期反映了养分释放的快慢和多少。但滞后期也是值得关注的一个参数,它反映了养分需要多长时间才可以释放出来。控释时间越长的包膜肥料,其滞后期也越长。在指导施肥实践中,弄清滞后时间的长短显得尤为重要,以便在养分释放滞后期内补充必要的速效养分,保证养分供给的连续性,满足植物生长的需要。

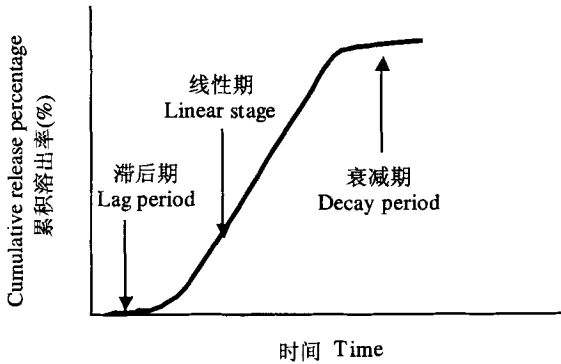


图1 聚合物包膜肥料养分溶出曲线

Fig.1 Nutrients release curve from polymer-coated fertilizer

已有一些关于聚合物包膜肥料养分释放的研究工作^[5-6],但关于聚合物包膜肥料滞后期的研究目前开展得很少。Shaviv^[7-8]认为,滞后期的长短主要受包膜厚度和肥料颗粒空隙度的影响,即滞后期主要受水分通过扩散进入颗粒并填满颗粒内空隙所需时间的影响。根据这个理论,同一种膜材包裹不同的养分离子,其滞后期应该是一样的,但研究表明,不同的养分离子其养分释放的滞后期是不一样的,有的差别还很大^[9]。由于 Shaviv 等的模拟明显存在不足,为此,进行了影响滞后期因素的研究,并对其进行了模拟,为聚合物包膜肥料的研制提供相应的理论基础。

1 模型的推导

对于聚合物包膜肥料,滞后期 t_{lag} (d) 由以下两个过程组成:水分跨膜进入到肥料颗粒内部并填满颗粒内部的空隙,其所需时间为 t_1 (d),称之为水分填充时间;然后是进入到颗粒内部的水分溶解颗粒中的养分并开始扩散释放,所需时间为 t_2 (d),称之为养分溶解时间。

$$\text{假设: } t_{lag} = t_1 + t_2 \quad (1)$$

当颗粒内部空隙填满水分时

$$\omega(t_1) = \kappa\rho_w\nu \quad (2)$$

$\omega(t)$ 为颗粒内空隙填满水分时的水量(g), ρ_w 为水的密度(g/cm^3), ν 为肥料颗粒的体积(cm^3), κ 为颗粒的空隙度。

其中, $\nu = \frac{4}{3}\pi r^3$, r 为颗粒半径(cm)。

而水分吸收方程为:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{P_h}{l} A \rho_w \Delta P \quad (3)$$

P_h 为水分扩散系数($\text{cm}^2/\text{d Pa}$), l 为膜厚度, A 为扩散表面积, ΔP 为颗粒内外水蒸气压差(Pa)。在滞后期内, ΔP 为恒定的,因此:

$$w(t) = \frac{P_h}{l} A \rho_w \Delta P t \quad (4)$$

令方程(2) = (4)

$$w(t_1) = \frac{P_h}{l} A \rho_w \Delta P t_1 = \kappa\rho_w\nu \quad (5)$$

$$t_1 = \frac{\kappa\nu}{\frac{P_h}{l} A \Delta P} = \frac{\kappa r l}{3 P_h \Delta P} \quad (6)$$

当颗粒内水分已完全溶解某一养分时

$$w(t_2) = \kappa\rho_s\nu \quad (7)$$

其中 ρ_s 为该养分的饱和浓度(g/cm^3)。

单位时间内养分的溶解量与溶解面积、饱和溶解度以及各物质的组成呈正相关,因此,设养分溶解的微分方程为:

$$\frac{dw}{dt} D B \alpha \varphi \quad (8)$$

其中 D 为溶解系数($\text{d}^{-1} \text{cm}^{-2}$), B 为溶解面积(cm^2), α 为溶解度(g), φ 为某一物质的质量分数。在一定温度下,该方程的左边均为常数,因此:

$$w(t) = D B \alpha \varphi t \quad (9)$$

令方程(7) = (9)

$$w(t_2) = \kappa\rho_s\nu = D B \alpha \varphi t_2 \quad (10)$$

$$t_2 = \frac{\kappa\rho_s\nu}{D B \alpha \varphi} = \frac{\kappa\rho_s r}{3 D \alpha \varphi} \quad (11)$$

$$\text{令 } \alpha = \rho_s \quad (12)$$

$$t_2 = \frac{\kappa r}{3 D \varphi} \quad (13)$$

所以

$$\begin{aligned} t_{lag} &= t_1 + t_2 \\ &= \frac{\kappa r l}{3 P_h \Delta P} + \frac{\kappa r}{3 D \varphi} \\ &= \frac{\kappa r}{3} \left(\frac{l}{P_h \Delta P} + \frac{1}{D \varphi} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

其中 r 、 l 、 P_h 、 φ 均可以直接测定,而 κ 、 D 和 ΔP 不容

易直接测定,但可以根据实际情况加以估算,因此可以算出包膜肥料养分释放滞后期。

2 模型的验证

2.1 材料与方法

采用以色列海法化学工业公司提供的包膜肥料(商品名为 Multicote),该包膜肥料的膜材是一种聚亚胺酯类物质,核心为 NPK 复合肥料,半径 $r = 0.14 \text{ cm}$;采用了不同包膜厚度的两种肥料,分别为 F1 和 F2,其厚度分别为 0.0065 cm 和 0.0095 cm ;NPK 含量为 19:13:12。其中氮由硝态氮和铵态氮组成,其比例为 9:6。称取 5g 肥料置入磨口广口瓶中,加入 33 mL 超纯水,置于 20°C 恒温箱中测定其养分溶出曲线。

2.2 模型的验证

根据模型(方程 14),需要知道参数 r 、 l 、 P_h 、 φ 、 κ 、 ΔP 和 D , r 、 l 、 P_h 和 φ 可直接测定, κ 、 ΔP 和 D 则不易直接测定,但可以估算。据 Zaidel 等的研究, κ 为 5%^[3];饱和水蒸气压比饱和养分溶液的水蒸气压相对大得多,因此可近似定为 $\Delta P = P_s = 17.3 \text{ mmHg}$ (20°C 时饱和水蒸气压),F1 和 F2 的 P_h 分别为 2.6×10^{-9} 和 $5.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{d Pa}$, 20°C 硝态氮、铵态氮、钾和磷的饱和溶解度(ρ_s)分别为:0.1221、0.1108、0.1008 和 0.0092 g/cm^3 (用未包膜的肥料颗粒测定)。溶解系数 D 则相对复杂,其经验公式为:

$$D = \frac{\alpha_i}{\sum_1^n \alpha_i} \times 10^{-2}$$

其中 α 为溶解度(g), n 表示颗粒中物质的种类数。

由此,通过以上模型可以计算出某一种养分的滞后期。

由于对聚合物包膜肥料养分释放滞后期的定义只是定性的,结合实际情况,本文给出如下量化定义:养分累积释放量不超过 1% 所需要的时间^[9]。根据各养分的溶出曲线,可以定量得出各养分释放的滞后期。表 1 列出了实测的滞后期和模拟的滞后期。

3 分析与讨论

根据实测的滞后期,对不同的养分离子,两种包膜厚度的滞后期是一样的,钾、硝态氮和铵态氮的滞后期是比较接近,而磷的滞后期则比这三种离子长得多,Shaviv 的模拟无法解释这种现象^[7-8],而本研究的模拟结果则较好地解释了这种现象。另外,从

表 1 不同养分离子滞后期的试验值和模拟值(d)

Table 1 Experimental and modeling results of lag period for different nutrients

养分 Nutrient	F1		F2	
	试验值 Experimental value	模拟值 Modeling value	试验值 Experimental value	模拟值 Modeling value
$\text{NO}_3^- \text{-N}$	6	6.5	6	6.9
K	8	8.1	8	8.5
$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	8	8.6	8	9.0
P	40	58.6	40	59.0

该模型可以看出,包膜厚度对滞后期具有一定的影响,只不过当膜的厚度较小时,其对滞后时间的贡献就小,当膜的厚度足够大时,其影响才会较大,直至对滞后期起主导作用。

对于钾、硝态氮和铵态氮,本研究的模拟结果与实际结果一致性较好,但有点偏大,因为模型是将滞后期的水分填充过程和养分溶解过程相互分开的。事实上,养分并不一定要等到水分完全填满空隙时才开始溶解,因此,这两个过程有一定的交叉,模拟的结果就会偏大,但这难以解释磷的偏差。肥料颗粒中含有一定量的填料,本模型中并未考虑填料影响,这些填料可能对磷的溶解产生影响,导致其滞后期也受到影响。另外,研究中发现,单质肥料的饱和浓度和复合肥料的饱和溶解度是不一样的,这也可能影响模拟的结果。通常认为,在一定的温度下单质肥料的溶解度是一定的,而复合肥料则不一定,因为在不同的进水量的情况下,可能会存在优先溶解的问题。本试验称取了 5g 未包膜肥料颗粒,磨碎,放入于带盖的离心管中,分别加入不同量的水(确保水溶液是饱和的),密封,在 20°C 恒温箱中放置 1d,然后离心($\times 5000 \text{ r/min}$),测定上部清液中各养分离子的浓度,结果如图 2。

随着水量的增加,钾、硝态氮和铵态氮的饱和溶解度有较大变化,而磷的变化则不大,也就是说在一定温度的条件下,饱和溶解度并不是一个常数。本试验模拟中所采用的饱和浓度是 5 g 肥料中加入 6 mL 超纯水充分溶解后测得的。但实际情况可能与此有很大差别,在滞后期,水分充填完成后,相对于复合肥料核心来讲,水量仍是非常少的,这个时候离子的溶解过程与较大量水存在时可能是不一样的,而要得到这个极端条件下的溶解参数,通常所用的办法是相当困难的,这有待于研究方法上的改进。

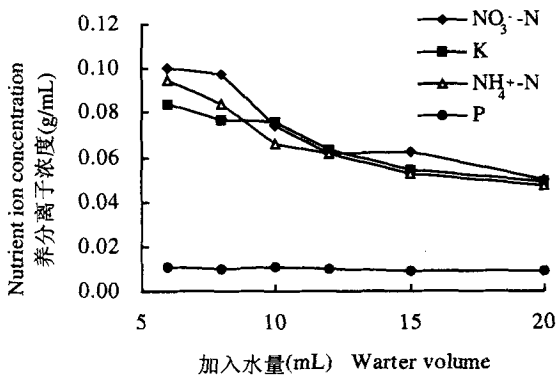


图2 小水量的条件下各养分离子的饱和溶解度
Fig.2 Saturated solubility of different nutrients under a small amount of water

尽管本研究的模拟结果和实际情况有些误差,但该模型还是能较好地估算出不同条件下的滞后期。

在聚合物包膜肥料的研制中,养分离子的组成及其溶解性能和养分释放的滞后期有着重要关系。此外,当研制较长释放时间的聚合物包膜肥料时(如1年或2年),聚合物膜的厚度需要成倍增加,膜厚度(l)增加的同时,水分扩散系数(P_h)会大幅度减小,导致滞后期大幅度增长。通常商品化的聚合物包膜肥料只给出养分释放有效期(即在多长时间内释放完),但控释肥料的滞后期是一个很重要的参数,它对施肥实践也是很重要的。在聚合物包膜肥料的产品质量标准中,如能标出滞后期、线性期和衰减期,这样更能施肥实践提供参考。

4 小结

聚合物包膜肥料的滞后期主要由两个过程组成:水分填充过程和养分溶解过程,在包膜厚度较小的情况下,养分溶解过程对滞后期起主导作用,当膜的厚度足够大时,包膜厚度才对滞后期起较大的作用。影响聚合物包膜肥料的滞后期的主要因素为:

包膜厚度、肥料颗粒中养分的组成及各养分的溶解度,在一定的温度下,养分的溶解度并不一定是常数,在有其它共存离子时,各养分的溶解度还受水分状况的影响。推导出聚合物包膜肥料滞后期的方程为: $t_{lag} = kr/3(1/P_h\Delta P + 1/D\phi)$,该模型能够较好地估算聚合物包膜肥料养分释放的滞后期,尽管与实际情况有一定的误差,但对聚合物包膜肥料的研制和应用仍具有重要的指导作用。

参考文献:

- [1] Shaviv A, Mikkelsen R L. Slow release fertilizers for a safer environment maintaining high agronomic use efficiency[J]. Fertilizer research, 1993, 35: 1-12.
- [2] Peoples M B, Freney J R, Moiser A R. Minimizing gaseous losses of nitrogen[A]. Bacon P E (ed.). Nitrogen fertilization in the environment [M]. New York: Marcel Dekker Inc. 1995. 565-601.
- [3] Zaidel E. Models of controlled release of fertilizers[D]. Israel: Technion IIT, Haifa, Ph. D thesis, 1996.
- [4] Shaviv A. Advances in controlled-release fertilizer[J]. Advances in Agronomy, 2000, 71: 1-49.
- [5] Al-zahrani S M. Controlled-release of fertilizers: modeling and simulation[J]. International J. of Engineering Sci., 1999, 37 (10): 1299-1307.
- [6] Arnoldus J K, Andries T T. Prediction of the release characteristics of alcohols from EVA using model based on Fick's Second Law of Diffusion [J]. J. of Applied Polymer Science, 2002, 84: 806-813.
- [7] Shaviv A, Smadar Raban, Zaidel E. Model of diffusion release from polymer coated granular fertilizers[J]. Envir. Sci. & Tech., 2003a, 37: 2251-2256.
- [8] Shaviv A, Smadar Raban, Zaidel E. Statistically based model for diffusion release from a population of polymer coated controlled release fertilizers[J]. Envir. Sci. & Tech., 2003b, 37: 2257-2261.
- [9] 杜昌文. 缓控释肥料的研制及其养分释放模拟[D]. 中国科学院南京土壤研究所, 博士学位论文, 2003.
Du C W. Development of slow/controlled release fertilizer and modeling of the nutrients release[D]. Inst. of Soil Sci., CAS, Ph. D thesis, 2003.