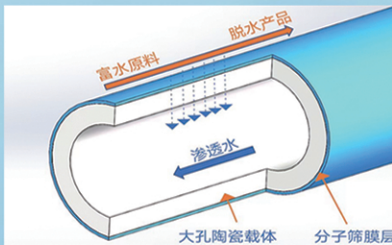
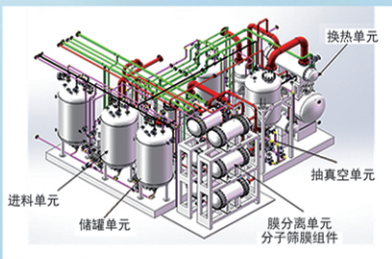




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



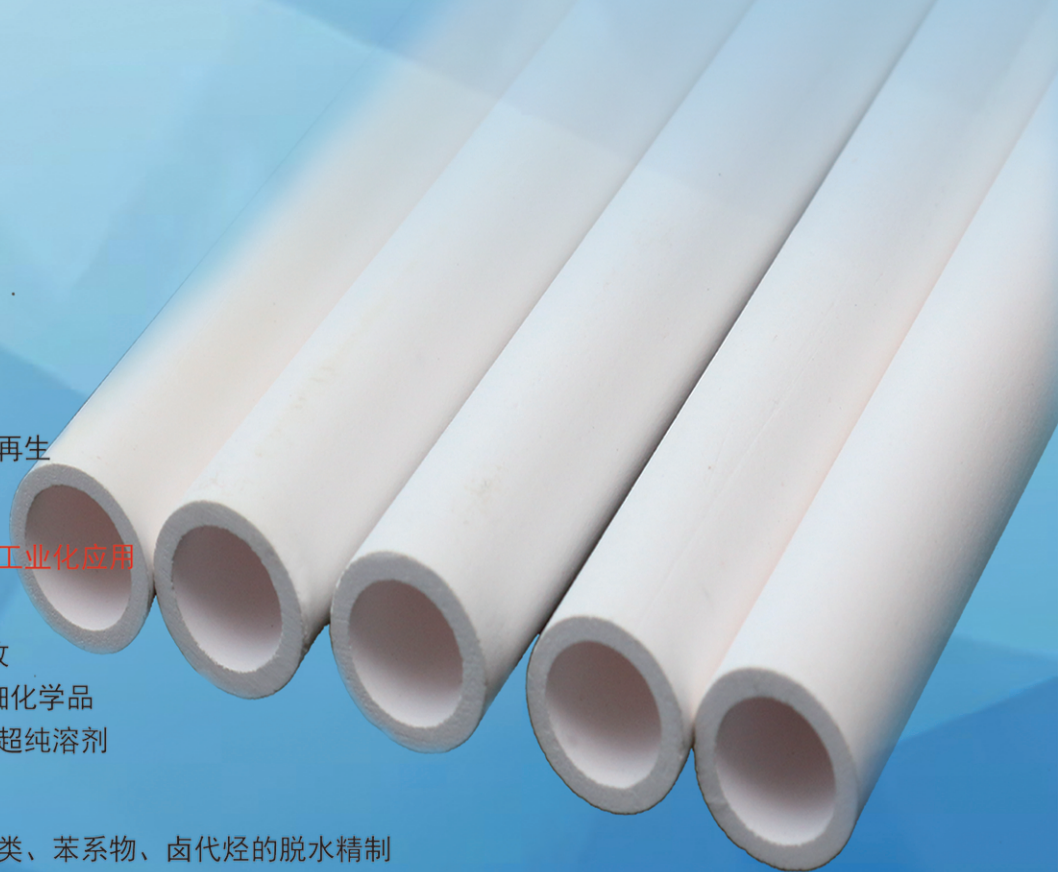
网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化
IChemE全球 创新产品冠军
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



包膜型功能缓控释肥及其膜材料研究进展

成 静^{1,2}, 唐雨昂¹, 朱星宇³, 蔡晴雯¹, 王怡丹¹,
袁一新¹, 袁旭峰¹, 朱万斌¹, 王洪亮^{1*}

(1. 中国农业大学 农学院, 北京 100193; 2. 中国农业大学 理学院, 北京 100193; 3. 北京科技大学 数理学院, 北京 100083)

摘要: 包膜型缓控释肥通常具有核-壳结构, 通过控制外部壳层来调控内层肥料的释放速度, 可减轻环境污染、提高肥料利用率和增加作物产量, 作为传统化肥替代品备受关注。而包膜型缓控释肥的核心在于对所包覆的膜材料的研究, 目前大多数包膜材料都有生产成本较高、难以降解等缺点。因此, 开发缓控释性能好、容易降解、环境友好的功能化膜材料是近年来研究的热点方向。该文综述了国内外包膜型功能缓控释肥的研究现状, 重点从无机、有机和无机-有机复合材料 3 个方面介绍包膜型缓控释肥膜材料的研究进展; 探讨了包膜型缓控释肥性能的影响因素; 总结了包膜型缓控释肥的制备工艺及缓控释机理; 针对该类型肥料应用中存在的问题, 对其在农业中的应用前景进行了展望。

关键词: 包膜型缓控释肥; 生物质; 膜材料; 可持续农业

中图分类号: TQ449.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 01-0039-09

Research progress on film-coated slow-release fertilizers as well as the film materials

CHENG Jing^{1,2}, TANG Yuang¹, ZHU Xingyu³, CAI Qingwen¹, WANG Yidan¹,
YUN Yixin¹, YUAN Xufeng¹, ZHU Wanbin¹, WANG Hongliang^{1*}

(1. College of Agriculture, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 3. School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Film coated slow-release fertilizers, usually with a core-shell structure, could reduce environmental pollution, improve fertilizer utilization rate as well as increase crop yield by regulating the outer shell to control the release rate of the inner fertilizer, and have attracted much attention as a substitute for traditional fertilizers. While the core of membrane-type slow and controlled release fertilizer lies in the research of the membrane material coated, most of the current membrane materials have the disadvantages of high production cost and difficult to degrade. Therefore, the development of functionalized membrane materials with good slow and controlled release performance, easy degradation and environmental friendliness is a hot research direction in recent years. Herein, the status quo of film coated slow-release fertilizers at home and abroad was reviewed, with the focus on the research progress in the film materials in terms of inorganic, organic and inorganic-organic composite materials. The influencing factors on the controlled release performance of film coated fertilizer were then explored, while the preparation technology and slow-release mechanism were summarized. With the existing problems considered, their application prospect in agriculture was further discussed.

收稿日期: 2024-01-04; 定用日期: 2024-02-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240018

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2023YFD1701500); 国家自然科学基金项目 (22278422); 现代农业产业技术体系北京市创新团队项目 (BAIC08-2024)

作者简介: 成 静 (2002—), 女, 硕士生, E-mail: chengjing77@cau.edu.cn。联系人: 王洪亮 (1986—), 男, 教授, E-mail: Hllwang@cau.edu.cn。

Key words: film-coated slow and controlled release fertilizers; biomass; film materials; sustainable agriculture

联合国预测报告显示,世界人口在 2050 年前将 >90 亿,并且在 21 世纪末将突破 100 亿的大关^[1],由于人口数量的刚性增长,粮食的需求量也不断增加。中国在坚守 18 亿亩耕地“红线”的基础上,如何确保粮食安全是目前亟待解决的重大问题^[2]。化肥是农业增产中最重要的投入物质,根据联合国粮农组织统计,化肥在对农作物增产总份额中约占 40%~60%^[3]。传统化肥的使用虽然提高了农作物的产量,但也不可避免地带来了一些环境问题^[4],如养分利用效率过低、流失过快,不仅造成资源的极大浪费,而且对土壤、空气、水体等带来了不同程度的污染,从而威胁到人体健康^[5]。缓控释肥的出现对此有了一定的改善。

缓控释肥是指通过化学复合或物理掺混等作用,使养分以缓慢释放的方式提供给作物,从而实现长效、稳定和可控的肥效。该肥料肥效期要比传统化肥长,通过控制肥料的释放速率,使作物能够持续吸收所需的养分^[6],减少养分的流失和浪费,提高肥料利用率,从而提高作物产量和品质。此外,其持续释放特性也可降低施肥频率,延长施肥间隔,减少农民的劳动量和施肥的繁琐性^[7]。目前,缓控释肥可分为包膜型与非包膜型。包膜型缓控释肥通常是由内核和外壳组成,内核是含有丰富养分的肥料颗粒,而外壳则是一层具有缓控释功能的膜材料。这层膜材料可以根据植物的需求和生长阶段来控制养分的释放速率^[8]。包膜型缓控释肥的优势在于通过调控膜材料的物性和结构来调控内核养分的释放,其灵活性与可控性较强,是一种高效和环保的缓控释肥形式,也是当前和未来肥料产业的发展方向之一。

21 世纪以后,随着对包膜缓控释肥的需求增加,对膜材料性能的改性研究也进一步深入。纳米技术^[9]、共聚合技术^[10]等的应用为包膜缓控释肥的性能改进提供了新的方法。为实现可持续发展的目标,近年来开始探索和开发更绿色、环保的膜材料^[11],并致力于改进包膜技术,以进一步提高资源利用效率和减轻环境负面影响(图 1)。

本文拟对近年来包膜缓控释肥膜材料的研究进展进行总结,探讨其缓控释性能的影响因素,介绍包膜缓控释肥的制备工艺及缓控释机理,并对其未来的发展方向进行展望。以期开发高效化、智能化、绿色环保化、可持续化的包膜缓控释肥提供理论指导。



图 1 包膜缓控释肥及其膜材研究与应用

Fig. 1 Research and application of film-coated slow and controlled release fertilizers and their membrane materials

1 包膜型缓控释肥膜材料

1.1 无机膜材料

1.1.1 硫

硫是氮代谢和蛋白质合成所必需的元素,1961 年,美国国家化肥中心首先研制出使用硫包膜尿素的缓释肥料,与之相类似的还有硫包膜氯化钾,硫包膜磷酸二铵等缓释肥^[12]。但硫作为包膜材料呈现脆性和易断裂性,通常会在其中加入石蜡、阿拉伯胶等黏结剂来改性硫包膜材料以提高其抗碎强度^[13]。MEHMOOD 等^[14]利用石膏、膨润土、淀粉来改善单一的硫包膜,以石蜡为黏合剂,通过改变包膜混合物的组成比例,成功地将其用作尿素的缓控释。ZHAO 等^[15]采用廉价的蓖麻油与硫磺合成了一种互穿聚合物网络来调控尿素释放,结果表明,预聚合后,材料的强度和抗溶胀能力均明显提高。GHUMMAN 等^[16]采用不需任何溶剂和引发剂的逆硫化反应合成了富硫聚合物,以二异丙烯基苯为交联剂、植物油为单体,合成了三元共聚物,以其为包膜材料开发了一种新型的尿素缓释肥料。硫作为包膜材料应用较早,但其仍存在问题,如在潮湿环境下容易吸湿,导致肥料质量下降;酸碱度较高,容易对土壤产生不良的影响;适应性较差,不适于所有的作物等。

1.1.2 生物炭

生物炭是指生物质在 300~800 °C 的限氧或无氧条件下热解所得的固态产品,近年来在农业领域中引起了广泛关注。生物炭可通过增加土壤的含水

量、土壤阳离子的交换能力及改变土壤微生物群落来提高土壤肥力, 并促进植物生长^[17]。此外, 生物炭具有比表面积大、微观形貌多孔、表面基团丰富等突出特点, 因此, 可用于改良土壤结构、提高土壤肥力和保护环境等。在包膜缓控释肥的壳层中使用生物炭, 不仅能提高肥效, 还能固定重金属和有机污染物、减少温室气体排放、促进作物生长。WANG 等^[18]归纳了生物炭基包膜缓控释肥的合成策略, 见图 2。

由于生物炭的脆性大、密度小、粒径小, 强降雨等自然条件很容易造成其养分损失大, 因此, 选择合适的造粒工艺以减少应用过程中养分不必要的损失十分重要。

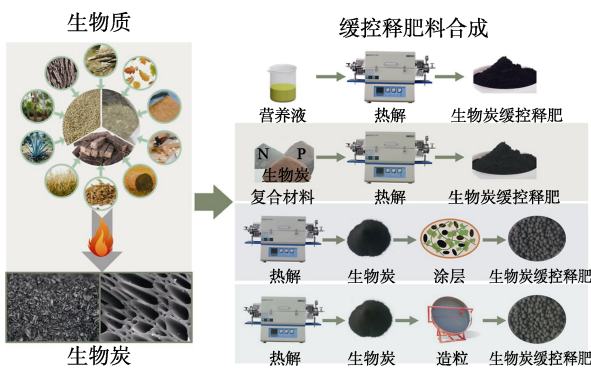


图 2 生物炭基包膜缓控释肥的合成策略^[18]

Fig. 2 Synthesis strategy of biochar-based film-coated slow and controlled release fertilizers^[18]

AN 等^[19]利用秸秆、膨润土共热解衍生的生物炭来缓控释肥, 可显著提高磷的缓控释性能, 且包膜在土壤中更容易降解。CHEN 等^[20]采用生物炭、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮的共聚物作为膜材料, 制备了包膜尿素, 结果表明, 生物炭的加入降低了材料的吸水性, 从而提高了膜的生物降解性, 有助于改善包膜尿素的缓控释性能。

在未来的研究中, 基于生物炭的包膜缓控释肥仍需向生产成本低、制备工艺简单、环境友好以及具有出色的养分缓控释性能等方向发展。

1.1.3 金属氧化物和金属盐

金属氧化物和金属盐也常被用作膜材料, 如先将肥料颗粒与金属碳酸盐或氢氧化物混合, 随后喷涂长链有机酸^[21], 稍加热即可在肥料颗粒表面上形成金属盐包膜。通常将金属氧化物和惰性物, 如滑石、石灰石、黏土等与一些营养物质混合使用, 配成复合膜材料。该类膜材料制备时间较短、成本较低且储存性能好。ZHANG 等^[22]将硝酸钾颗粒封装在氧化石墨烯薄膜中, 制备了一种膜材料, 石墨烯的加入使其制备更简单, 性能更优异。由于生物炭在农业应用中的众多优势, 金属氧化物也常与生物

炭结合, 用于制备复合膜材料。采用金属氧化物对生物炭进行表面改性, 可显著改善养分的吸附与释放, 如 LIU 等^[23]利用 MgO 对养分离子的静电吸引力, 进一步抑制营养物质从生物炭中过早释放。IBRAHIM 等^[24]研究表明, MgO 改性生物炭可用于从废水中回收磷, 由此产生的含磷 MgO 改性生物炭也可被视为缓控释肥。

1.2 有机膜材料

1.2.1 人工合成材料

许多石化基合成聚合物, 如聚氨酯、聚氯乙烯、脲醛树脂和聚丙烯酸酯等已被用于缓控释肥的包膜。WU 等^[25]研究发现, 在聚乙烯醇-淀粉混合物中添加一些黏合剂或交联剂, 可使膜材料具有更好的柔韧性、强度和耐水性。ZAFAR 等^[26]以丙烯酸、柠檬酸和马来酸为交联剂来封装尿素颗粒, 将不同质量分数的羧酸添加到聚乙烯醇和淀粉溶液中以形成包膜配方。QIAO 等^[27]采用流化床包膜技术, 以聚己内酯为原料, 通过聚醚多元醇与亚甲基二苯基二异氰酸酯反应制备了聚氨酯膜材料, 以其包覆肥料, 该缓控释肥具有优异的氮素释放特性。工业中使用的聚氨酯等材料通常源于石化原料, 成本较高^[28], 在总养分消耗后, 土壤中残留大量的非功能性聚合物, 可降解性很差, 长期施用不仅影响土壤肥力, 还会导致农田的微塑料污染加剧等, 限制了这些聚合物的市场扩张^[29]。综上, 有必要使用可生物降解的材料来包覆化肥颗粒, 以消除传统膜材料对环境的有害影响^[30]。

基于此, 开始使用生物质基材料, 如糖蜜、树脂、淀粉、聚氨酯^[31]和蜂蜡。廉价的木质纤维素及其类似材料, 如稻草和稻壳、木质素、纤维素、壳聚糖等, 近年来也开始被用于尿素等肥料的包膜, 但整体包膜和缓控释效果参差不齐。

1.2.2 生物质基材料

生物质基膜材料通常采用生物纤维、生物提取物、农产废弃物等生物质作为原料, 经过加工和改性处理后制成了一种具有良好的可降解性和可再生性的膜材料。该材料可替代传统的塑料膜材料, 减轻了环境污染, 更符合生态环保的发展趋势。目前, 最常用的有木质纤维素基包膜材料, 主要包括纤维素、半纤维素、木质素等^[32]。木质素是自然界中最丰富的芳香族生物聚合物, 也是造纸过程中产生的主要废弃物^[33], 全球每年大约有 3000 万 t 的木质素不能得到有效利用^[34]。作为天然的芳香族聚合物, 木质素绿色、无毒且能被生物降解, 有望规模化替代石化产品, 用以制备各种高附加值材料^[35]。BOUCHTAOUI 等^[36]以木质素/甲基纤维素生物复合材料为包膜材料, 制备的缓控释肥在提高小麦叶面积、

叶绿素含量和产量方面具有巨大的潜力。ELHASSANI 等^[37]通过混合壳聚糖和聚乙烯醇，然后添加不同负载量的木质素纳米颗粒，制备了肥料包膜材料，表征了其结构、热学、形态学、机械和物理化学等性能，证明该纳米复合材料体系作为包膜材料具有明显优势。除木质素外，纤维素及其衍生物也被大量用作肥料包膜。CHEN 等^[38]以秸秆为原料，通过提

取纤维素并对其进行碱化、醚化等处理，成功制备出无毒且可生物降解的纤维素基包膜材料。YUAN 等^[39]从农业废弃物中提取纤维素，并通过改性制备了乙基纤维素包膜材料，包覆后的肥料表面可形成光滑、精细的膜，初始养分释放率仅为未包膜的 37.91%，提高了小麦对于氮的利用率，实验流程如图 3 所示^[39]。

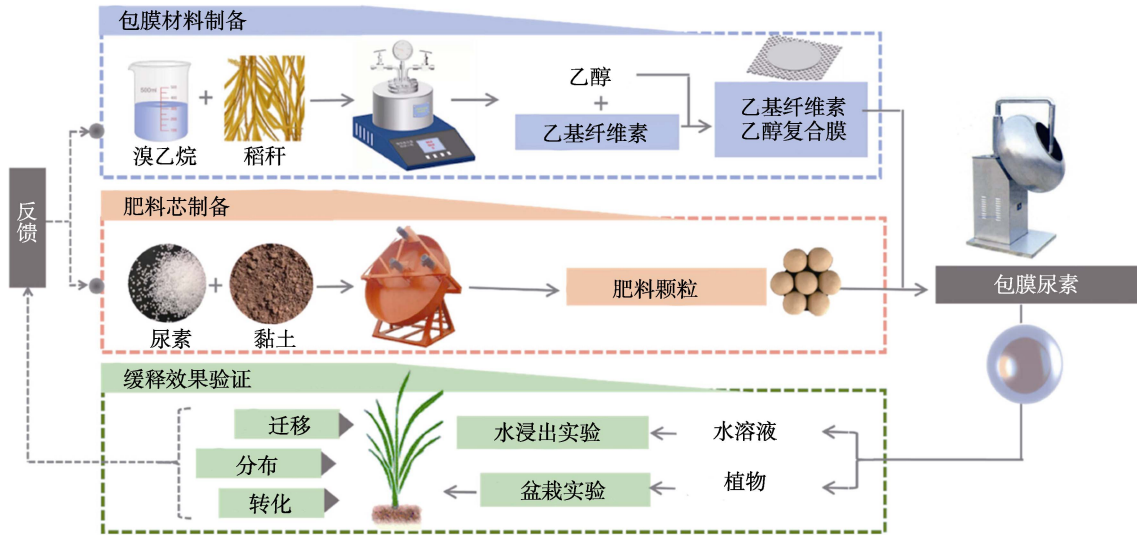


图 3 乙基纤维素包膜缓控释肥的制备流程示意图^[39]

Fig. 3 Schematic diagram of preparation procedure of ethyl cellulose film-coated slow-release fertilizer^[39]

1.3 无机-有机复合材料

1.3.1 多孔/层状无机材料

生物质材料因来源广泛、易于成膜而被用作包膜材料，但由于其力学性能差、亲水性高、抗氧化性差等原因，在应用上受到限制。一些无机材料和有机材料具有较好的亲和性，改性后能与有机材料形成复合材料用作肥料包膜材料，该类膜材料兼具无机包膜材料和有机包膜材料的优点，可显著提高肥料的缓控释效果。沸石具有良好的力学特性和热稳定性的多孔

材料，LI 等^[40]利用壳聚糖、氧化石墨烯和沸石制备了尿素缓控释肥包膜，采用简单的浸渍法制备了纳米复合薄膜所包膜的尿素，可大大延长氮的释放时间。CAIRO 等^[41]将沸石与有机肥结合使用来评估对甘蔗产量的影响，最终甘蔗产量是对照组的 2 倍，说明沸石的加入使肥料性能有很大的提高。LIU 等^[42]以 Fe_3O_4 纳米颗粒修饰蓖麻油 (OS) 为包膜材料，制备了具有优异缓控释性能的超疏水生物基缓控释肥 (Fe_3O_4/SiO_2 -GTS)，其制备流程示意图如图 4 所示。

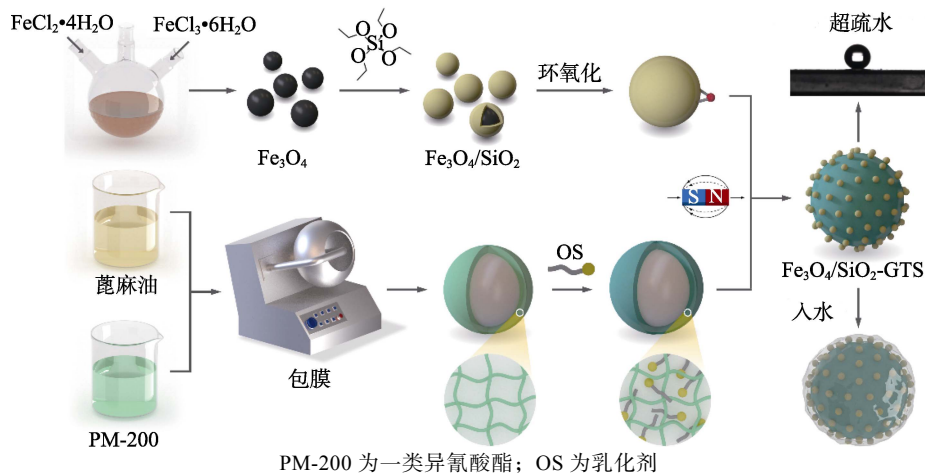


图 4 Fe_3O_4 铁修饰蓖麻油制备包膜缓控释肥流程示意图^[42]

Fig. 4 Schematic diagram of preparation process of film-coated slow and controlled release fertilizer by modifying castor oil with Fe_3O_4 ^[42]

该修饰过程极大提高了膜材料的疏水性、交联性、孔隙率、热稳定性和营养物质的缓控释效果。

2 缓控释性能的影响因素

2.1 膜材料对缓控释性能的影响

膜材料的化学组成和物理结构对其缓控释性能起关键作用。不同的材料具有不同的渗透性和溶解性, 从而影响养分的释放速率和持续时间。如聚乙烯醇(PVA) 凭借其降解速率的可调控性和易于加工成膜, 被广泛应用于膜材料中^[43]。PVA的相对分子质量、交联度等参数会影响膜材料的溶解性、结构稳定性、均匀性和力学性能。通过调节相关结构参数, 可改变包膜缓控释肥的物化特性, 从而影响其溶解速率和释放速率。PVA包膜缓控释肥适合于需要长期、缓慢释放养分的作物, 如果树、蔬菜等。另外, 木质素等生物质基材料也常被用来制备缓控释肥包膜, 其释放速率受到pH和离子强度的影响, 具有较好的生物相容性^[44]。木质素具有三维网状结构, 可以提供较好的保护性和稳定性, 有助于保护肥料免受外界环境的影响。此外, 木质素作为天然黏结剂和表面活性剂, 可增加膜材料的力学性能、提高其耐久性。木质素本身具有一定的降解性, 可以通过调节木质素的相对分子质量、官能团等参数来控制包膜缓控释肥的释放速率和持续时间。由于木质素是天然的生物材料, 对环境友好, 因此, 适用于有机农业和生态农业。此外, 聚乳酸、聚己内酯等可生物降解材料也被广泛应用于缓控释肥包膜, 其降解产物对人体无害, 能够实现持续的缓慢释放^[45]。聚乳酸和聚己内酯具有不同的结晶性和玻璃化转变温度, 这些特性会影响膜材料的物化结构。聚乳酸具有较高的结晶度和玻璃化转变温度, 因此, 可以提供较好的力学性能和稳定性; 聚己内酯的结晶度较低, 具有较好的可塑性, 可以增加膜材料的柔韧度。

膜材料的厚度对包膜缓控释肥的缓控释性能有影响。一般来说, 膜材料的厚度越大, 肥料的释放速率越慢, 持续时间越长, 释放模式越稳定^[46]。因为较厚膜材料的降解时间和肥料的扩散传递时间更长, 从而延缓了肥料的释放速率。相反, 较薄的膜材料会导致肥料的释放速率较快、持续时间较短、肥料释放速率的波动较大。

膜材料的结构会直接影响肥料释放速率和方式。膜材料的开放孔隙结构通常会使肥料释放速率较快, 从而影响释放速率的均匀性, 而闭合孔隙结构则呈相反趋势^[47]。具有离子交换功能的膜材料易

于受土壤中离子浓度的影响, 从而调节肥料的释放速率。膜材料的结构还会影响肥料与膜材料之间的相互作用, 如具有亲水性表面的膜材料易于与水溶液中的离子发生相互作用, 进而影响肥料的释放性能^[48]。

膜材料的降解速率决定了肥料的释放速率。如果膜材料降解速度过快, 可能导致肥料在短时间内释放完毕, 无法实现长期缓控释效果; 反之, 如果降解速度过慢, 可能导致肥料长时间无法释放, 影响作物的养分吸收。因此, 膜材料的降解速率需要与作物生长的养分需求相匹配, 以实现适当的缓控释效果^[49]。此外, 降解产物对肥料释放的影响也需要考虑。一些膜材料在降解过程中会释放出有机酸等物质, 这些物质可与肥料发生化学反应而降低肥效。膜材料的降解方式也会影响肥料的释放。一些膜材料可能会产生微孔或裂纹, 使得肥料通过这些通道释放, 而另一些膜材料可能会形成溶解或断裂, 直接导致肥料的释放。因此, 膜材料的降解方式对肥料释放的速率和均匀性有重要影响。

2.2 环境因素对缓控释性能的影响

环境因素包括温度、湿度、土壤的pH和土壤微生物等, 对肥料的缓控释性能也会产生重要的影响^[50]。温度是影响养分释放的一个关键因素, 较高的温度会加速膜材料的降解、破裂或溶解, 从而加速养分的释放速率和改变养分的释放方式。温度还会影响包膜缓控释肥的应用范围。温度较高时可能会更快地释放养分, 适合于作物生长期较短的地区或季节; 而温度较低时可能需要更长的时间才能释放养分, 适合于作物生长期较长的地区或季节。

湿度会影响膜材料的溶解速率。高湿度环境下, 包膜中的膜材料可能会溶解或变软, 导致肥料提前释放或失去缓控释效果。特别是一些基于水溶性材料的包膜缓控释肥, 在高湿度环境下更容易受到影响。而且肥料颗粒可能因吸湿而发生结块, 导致肥料释放不均匀, 甚至造成肥料堵塞包膜孔隙, 影响肥料的释放速度和均匀性。

土壤的pH会影响膜材料的物化结构, 从而改变其稳定性。酸性土壤中的酸性成分可以与膜材料发生化学反应, 导致其被破坏和降解。例如: 硫酸和硝酸等酸性物质可以与膜材料中的聚合物发生酸碱中和反应, 破坏聚合物的结构, 导致膜材料的溶解和降解; 而在碱性土壤中, 膜材料可能会更加稳定, 养分释放速率可能会减缓。

膜材料可能会受到土壤中微生物的侵蚀或降解, 如一些真菌和细菌会分解膜材料, 导致其结构变化和稳定性降低, 从而加速养分的释放。另外,

一些微生物也可能参与肥料中养分的转化过程,如氮素的硝化还原过程,从而影响养分的释放速率和形态^[51]。因此,在包膜缓控释肥的生产和应用中,需要充分考虑土壤微生物的活性因素,以便更好地调控其缓控释性能,确保养分能够适时、适量地释放,满足作物生长的需要。

3 包膜缓控释肥的制备工艺及缓控释机理

3.1 包膜工艺

包膜缓控释肥制备工艺大致可分为物理方法和化学方法。由于物理方法过程简单、易于操作、成本较低,因此,更适用于大规模生产。以下介绍 3 种常见的包膜方法。

3.1.1 喷雾干燥法

喷雾干燥法具有速度快、操作简单等优势,是将液体物料通过喷雾器雾化成微小液滴,随后在热空气中快速干燥的一种方法,主要有喷雾、干燥、分离等步骤,采用喷雾干燥工艺可有效降低成本^[52]。目前,使用的喷雾干燥设备包括旋转碟式喷雾干燥机、双螺杆喷雾干燥机等^[53]。喷雾干燥法制备的肥料形貌与性能等特征与干燥工艺有关,液体进料速率、干燥气体流速、温度等对肥料性质影响也很大。FRANÇA 等^[54]利用喷雾干燥技术并选用不同的喷嘴类型,制备了基于壳聚糖包覆的缓控释肥,研究了壳层结构与养分释放行为之间的关系,证明了不同的喷嘴类型形成的核壳结构对营养物质的缓控释存在明显差异。

3.1.2 流化床喷涂法

流化床喷涂法具有环保、低尘、能耗低等优点,可以在包膜制备过程中调节流化床温度、喷涂速率、雾化压力等参数来控制颗粒包膜的性能^[55]。流化床喷涂法主要是利用流化床将粉末材料悬浮于气体中,形成均匀分布的粉末-气体混合物,之后通过喷嘴将粉末-气体混合物附着于肥料表面。WANG 等^[56]结合流化床喷涂工艺,利用聚单宁酸制备了以尿素颗粒为核心的包膜缓控释肥。研究表明,流化床技术的应用使包膜更加光滑致密,SEM 图显示,包膜表面几乎没有气孔和裂纹,与未包膜尿素相比,包膜后缓控释效果明显优异,养分在水和土壤中的释放时间明显延缓。

3.1.3 乳液聚合法

乳液聚合法是指利用乳液聚合,在聚合物微球表面进行二次包膜,形成核-壳结构。先将单体溶解在不溶于水的有机溶剂中形成油相,之后将该油相乳化在水相中,形成稳定的水乳混合物,最后在水相中引发聚合反应,使单体在油滴界面聚合生成微球或微粒。该包膜技术可控制养分的释放效果,如

以尿素为内核、pH 敏感聚合物为外壳进行包膜,实现对 pH 的选择性释放。SCHANTZ 等^[57]利用甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚乳胶颗粒与聚乙二醇接枝聚合,形成外壳包膜,表征了其结构、动力学和成膜特性,证明其在控制粒径与表面光滑性上具有优势。

3.2 缓控释机理

对包膜缓控释肥机理的研究有利于更深入地掌握养分的释放特性,为制备性能更加优异的膜材料提供指导,进一步提高肥料的生物利用率。其缓控释机理主要可分为扩散机制和破裂机制。扩散机制将养分释放过程分为 3 个阶段:迟滞期,此阶段水分逐渐渗透进入膜壳,养分不释放;恒定释放期,此阶段水分不断积累达到释放条件,养分通过膜材料孔隙进行恒定释放;滞后期,此阶段由于养分含量不断减少,释放速率降低,整个过程类似于“S”型曲线^[58]。破裂机制是水分渗透进入膜壳并不断积累,使内部压力变大,造成膜材料的破裂,养分快速释放,整个过程类似于“L”型曲线^[59]。具体的养分释放机制见图 5^[60]。(1)膜体渗透缓控释:利用包膜膜体本身的渗透性,允许水分和部分养分通过膜体渗透出去,实现缓慢释放;(2)膜体破损缓控释:包膜膜体在土壤环境中逐渐老化和破损,通过破损口实现肥料的逐步释放;(3)多层结构缓控释:采用多层不同材质的膜体,因内外层膜渗透率不同,实现养分分期释放,如外层低渗透率膜初期阻隔,内层高渗透率膜后期释放;(4)膜体腔内结构控释:在膜体腔内设置隔膜或孔隙结构,控制养分从不同通道向外释放,分期实现养分利用;(5)膜体溶解缓控释:采用可溶性包膜材料,随着土壤 pH 和温度变化包膜材料逐渐溶解,从而控制养分释放速率;(6)膜体厚薄控释:调节同一膜体不同部位的厚薄,实现不同阶段的养分释放速率的调控。需要注意的是,同一种包膜缓控释肥可能存在多种养分释放机制,其中可能有一种是主导的,而其他机制则是辅助或次要的。

3.3 养分释放相关数学模型

目前,已提出众多数学模型来更准确地描述养分释放行为。其中,最常用的模型包括菲克定律和一级释放动力学模型。菲克定律包括菲克第一定律和菲克第二定律。菲克第一定律描述了养分扩散速率与浓度梯度之间的关系,适合于描述在扩散过程中各处浓度不随时间变化的情况,也更适用于球形颗粒状的肥料^[61],其表达式如式(1)所示:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

式中: J 为养分的扩散通量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; D 为养分在

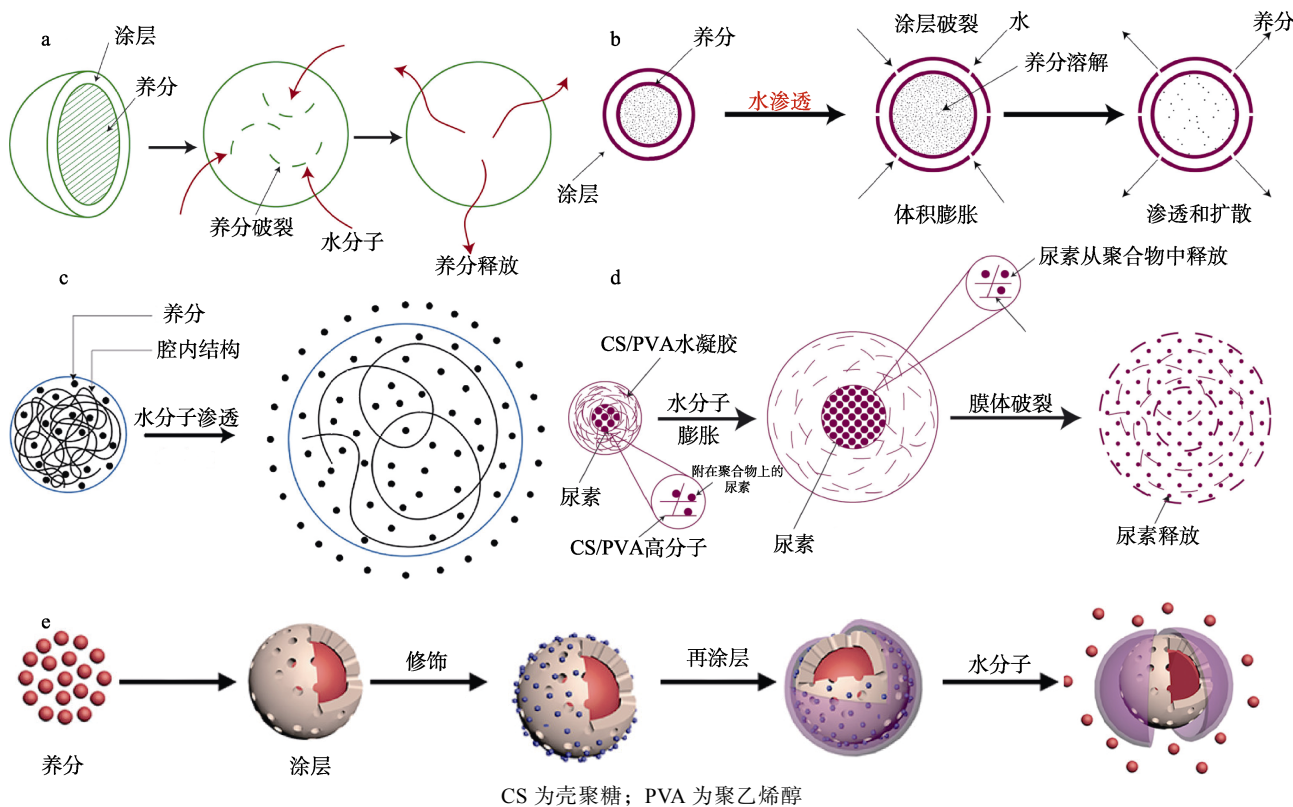
水中的扩散系数, m^2/s ; C 为养分质量浓度, kg/m^3 ; x 为包膜的厚度, m 。

菲克第一定律适用于稳态扩散, 而菲克第二定律进一步描述了养分在扩散过程中的变化规律, 即养分的浓度随时间的变化率与浓度梯度的二阶导数

成正比, 可更深入地理解养分在介质中的扩散行为, 其表达式如式 (2) 所示:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

式中; t 为释放时间, s ; 其他物理量的意义同式 (1)。



a—膜体渗透缓控释; b—膜体渗透和破损缓控释; c—腔内结构缓控释; d—膜体溶解和多层结构缓控释; e—膜体厚薄和多层结构缓控释

图 5 包膜缓控释肥机理示意图^[60]

Fig. 5 Schematic diagram of mechanism of film-coated slow and controlled release fertilizers^[60]

一级释放动力学模型能更好地预测有机高分子材料所包的缓控释肥养分释放机制。一级反应动力学指出, 养分释放速率与其含量成正比, 其方程如式 (3) 所示:

$$Q_1 = Q_0(1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

式中: Q_1 为释放量, g ; Q_0 为初始含量, g/kg ; k 为释放速率常数, d^{-1} ; t 为释放时间, d 。

通过探究一级释放动力学模型中的速率常数, 可以预知不同类型的包膜缓控释肥在不同条件下的养分释放速率和释放持续时间。通过实验数据拟合或数值模拟, 可以确定特定包膜缓控释肥的一级释放动力学方程参数, 从而得到准确的养分释放动力学过程。养分释放数学模型的构建有助于优化包膜缓控释肥的设计和应用、提高养分利用效率、减少肥料的过量施用和环境污染。目前, 在包膜缓控释肥养分释放动力学研究中, 利用这些模型对养分释

放过程进行模拟, 都取得了较好的结果。

4 结束语与展望

目前, 随着研发和生产技术的不断更新升级, 包膜缓控释肥的质量和稳定性得到了很大的提高, 应用范围已扩大到粮食作物、经济作物、果蔬等多个领域。概括来说, 中国包膜缓控释肥正朝着高效、智能、绿色环保、可持续的方向发展。为落实可持续发展理念和实现农业现代化的目标, 各级政府对包膜缓控释肥的推广应用给予了一定的政策支持, 相关科研机构和农业部门主管也积极开展包膜缓控释肥的研究和示范推广工作, 促进了这一产品和技术的应用。随着其在实际生产中的应用效果逐渐显现, 农民对这一肥料的接受度也在不断增加。迄今为止, 聚乙烯、聚丙烯、聚醚、聚乳酸等材料凭借着良好的抗水解性和透气性以及缓控释效果可控

性等优势,已进入工业化生产阶段。随着人们环境保护意识的增强,生物可降解材料、智能响应材料和纳米材料等也成为近年来的研究热点。然而,这些新兴膜材料的经济性、可放大性和实际应用特性还有待深入探究。与发达国家相比,中国包膜缓控释肥的研发水平相对滞后,缺乏一些先进的技术和工艺,而且创新能力相对不足,缺少一些具有国际领先水平的原创成果和专利技术。在应用效果方面,中国缺少长期的生态环境监测数据,未能全面地掌握和评估肥料使用后对环境的影响。因此,需要进一步加大科研投入,提高技术水平,加强标准制定工作,改进包膜缓控释肥在中国农业生产应用中的不足。未来,可以从以下 4 个方面对包膜缓控释肥作进一步改进:(1)开发廉价、环保包膜材料,尤其要注重来源广泛、价格低廉的生物质原料,以增加经济效益并减少对环境的污染;(2)充分利用纳米技术等前沿材料加工技术,研发结构更加明晰、可控的包膜缓控释肥,以降低生产成本,并提高肥料释放速率的可控性;(3)结合数字化农业技术,利用传感器和智能控制系统,更加深入地认识肥料释放机制,实现精准施肥,提高施肥效果和农作物产量;(4)针对不同作物和施肥场景,研制具有智能响应特性的缓控释肥,实现肥料定时、定点释放,并研发配套的施肥设备,提供资源利用效率。

参考文献:

- [1] FERTAHI S, ILSOUK M, ZEROUAL Y, *et al.* Recent trends in organic coating based on biopolymers and biomass for controlled and slow release fertilizers[J]. *Journal of Controlled Release*, 2021, 330: 341-361.
- [2] JADON P, SELLADURAI R, YADAV S S, *et al.* Volatilization and leaching losses of nitrogen from different coated urea fertilizers[J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2018, 18: 1036-1047.
- [3] TIMILSENA Y P, ADHIKARI R, CASEY P, *et al.* Enhanced efficiency fertilisers: A review of formulation and nutrient release patterns[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2015, 95(6): 1131-1142.
- [4] DUAN Q F, JIANG S, CHEN F Y, *et al.* Fabrication, evaluation methodologies and models of slow-release fertilizers: A review[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 192: 116075.
- [5] YAO Z S, ZHENG X H, DONG H B, *et al.* A 3-year record of NO₂ and CH₄ emissions from a sandy loam paddy during rice seasons as affected by different nitrogen application rates[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2012, 152: 1-9.
- [6] LI H F, AN S D, ZHANG L Y, *et al.* Urea fertilizer with precisely regulable slow-release performance by complexing with random copolyester[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 105120.
- [7] LIU Z H (刘兆辉), WU X B (吴小宾), TAN D S (谭德水), *et al.* Application and environmental effects of one-time application of fertilizer in major food crops in China[J]. *Chinese Agricultural Sciences (中国农业科学)*, 2018, 51(20): 3827-3839.
- [8] MIKULA K, IZYDORCZYK G, SKRZYPCZAK D, *et al.* Controlled release micronutrient fertilizers for precision agriculture-A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 712: 136365.
- [9] FAIZAN M, KARABULUT F, KHAN I, *et al.* Emergence of nanotechnology in efficient fertilizer management in soil[J]. *South African Journal of Botany*, 2024, 164: 242-249.
- [10] SOFYANE A, AYED E B, LAHCINI M, *et al.* Waterborne butyl methacrylate (co) polymers prepared by Pickering emulsion polymerization: Insight of their use as coating materials for slow release-fertilizers[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 156: 110598.
- [11] ARAFA E G, SABAA M W, MOHAMED R R, *et al.* Preparation of biodegradable sodium alginate/carboxymethylchitosan hydrogels for the slow-release of urea fertilizer and their antimicrobial activity[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, 174: 105243.
- [12] WANG X G (王兴刚), LYU S Y (吕少瑜), FENG C (冯晨), *et al.* Research status and progress of coated multifunctional slow/controlled release fertilizers[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2016, 7: 9-22.
- [13] HASEEB U R, ASGHAR M G, IKRAM R M, *et al.* Sulphur coated urea improves morphological and yield characteristics of transplanted rice (*Oryza sativa* L) through enhanced nitrogen uptake[J]. *Journal of King Saud University-Science*, 2022, 34(1): 101664.
- [14] MEHMOOD A, NIAZI M B K, HUSSAIN A, *et al.* Slow-release urea fertilizer from sulfur, gypsum, and starch-coated formulations [J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2019, 42(10): 1218-1229.
- [15] ZHAO X H, QI X, CHEN Q L, *et al.* Sulfur-modified coated slow-release fertilizer based on castor oil: Synthesis and a controlled-release model[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(49): 18044-18053.
- [16] GHUMMAN A S M, SHAMSUDDIN R, NASEF M M, *et al.* A degradable inverse vulcanized copolymer as a coating material for urea produced under optimized conditions[J]. *Polymers*, 2021, 13(22): 4040.
- [17] HAO Z D, XU X L, WANG H, *et al.* Review on the roles of carbon materials in lead-carbon batteries[J]. *Ionics*, 2018, 24(4): 951-965.
- [18] WANG C Q, LUO D, ZHANG X, *et al.* Biochar-based slow-release of fertilizers for sustainable agriculture: A mini review[J]. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2022, 10: 100167.
- [19] AN X F, WU Z S, QIN H H, *et al.* Integrated co-pyrolysis and coating for the synthesis of a new coated biochar-based fertilizer with enhanced slow-release performance[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 283: 124642.
- [20] CHEN S L, YANG M, BA C, *et al.* Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by biochar-based waterborne copolymers[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 431-437.
- [21] SHIN J, KWAK J, KIM S, *et al.* Enhanced selectivity and recovery of phosphate and nitrate ions onto coffee ground waste biochars via co-precipitation of Mg/Al layered double hydroxides: A potential slow-release fertilizer[J]. *Environmental Research*, 2023, 231: 116266.
- [22] ZHANG M, GAO B, CHEN J J, *et al.* Slow-release fertilizer encapsulated by graphene oxide films[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 255: 107-113.
- [23] LIU Z W, TIAN F, AN X F, *et al.* Microwave co-pyrolysis of biomass, phosphorus, and magnesium for the preparation of biochar-based fertilizer: Fast synthesis, regulable structure, and graded-release[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 9(6): 106456.
- [24] IBRAHIM M M, GUO L, WU F, *et al.* Field-applied biochar-based MgO and sepiolite composites possess CO₂ capture potential and alter organic C mineralization and C-cycling bacterial structure in fertilized soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 813: 152495.
- [25] WU Z Q, YANG W C, CHEN L, *et al.* Catalytic effects of the typical alkali metal on gaseous products distribution and char structure during co-pyrolysis of low rank coal and lignocellulosic biomass[J]. *Energy Procedia*, 2017, 105: 102-107.
- [26] ZAFAR N, NIAZI M B K, SHER F, *et al.* Starch and polyvinyl alcohol encapsulated biodegradable nanocomposites for environment friendly slow release of urea fertilizer[J]. *Chemical Engineering*

- Journal Advances, 2021, 7: 100123.
- [27] QIAO D, LI J, ZHANG S, *et al.* Controlled release fertilizer with temperature-responsive behavior coated using polyether polyol (PPG)/polycaprolactone (PCL) blend-based polyurethane performs smart nutrient release[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 26: 101249.
- [28] LI L X, DONG S Q, LI H Y, *et al.* Introducing hydroxyl-containing POSS to liquefaction of biomass: An alternative route to bio-based polyurethane nanocomposites for coated fertilizers[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 192: 112082.
- [29] WEI B C, JIANG J Q, GAO C X, *et al.* Revealing channel controlled nutrient release mechanism of bio-oil polymer coated controlled-release fertilizer[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 173: 114096.
- [30] KETABCHI M R, MASOUDI SOLTANI S, CHAN A. Synthesis of a new biocomposite for fertiliser coating: Assessment of biodegradability and thermal stability[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(41): 93722-93730.
- [31] LI L X (李丽霞), ZHAO T K (赵同科), YI W P (衣文平), *et al.* Research progress of polyurethane applied to solvent-free coating of slow and controlled release fertilizers[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38 (2): 269-275, 281.
- [32] CHEN S S, YAN P X, YU X N, *et al.* Conversion of lignin to high yields of aromatics over Ru-ZnO/SBA-15 bifunctional catalysts[J]. *Renewable Energy*, 2023, 215: 118919.
- [33] ZHAO J, WILKINS R M. Controlled release of the herbicide, fluometuron, from matrix granules based on fractionated organosolv lignins[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(14): 4023-4028.
- [34] FELDMAN D, BANU D, LACASSE M, *et al.* Recycling lignin for engineering applications[J]. *MRS Online Proceedings Library*, 1992, 266(1): 177-192.
- [35] YU X N, YANG B, ZHU W B, *et al.* Towards functionalized lignin and its derivatives for high-value material applications[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 200: 116824.
- [36] BOUCHTAOUI F Z E, ABLOUH E H, MHADA M, *et al.* Methylcellulose/lignin biocomposite as an eco-friendly and multifunctional coating material for slow-release fertilizers: Effect on nutrients management and wheat growth[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 221: 398-415.
- [37] ELHASSANI C E, EL GHARRAK A, ESSAMLALI Y, *et al.* Lignin nanoparticles filled chitosan/polyvinyl alcohol polymer blend as a coating material of urea with a slow-release property[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(16): 1-19.
- [38] CHEN J H, GUAN Y, WANG K, *et al.* Regenerated cellulose fibers prepared from wheat straw with different solvents[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2015, 300(8): 793-801.
- [39] YUAN S N, ZHOU T, TAN Z X. New straw coating material for improving the slow-release performance of fertilizers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(33): 39818-39826.
- [40] LI T T, GAO B, TONG Z H, *et al.* Chitosan and graphene oxide nanocomposites as coatings for controlled-release fertilizer[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2019, 230(7): 1-9.
- [41] CAIRO P C, DE ARMAS J M, ARTILES P T, *et al.* Effects of zeolite and organic fertilizers on soil quality and yield of sugarcane[J]. *Australian Journal of Crop Science*, 2017, 11(6): 733-738.
- [42] LIU X Q, WU L L, WANG J Y, *et al.* Self-assembled superhydrophobic bio-based controlled release fertilizer: Fabrication, membrane properties, release characteristics and mechanism[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 378: 134586.
- [43] OH K, KIM S, SHEN Z, *et al.* Effect of carboxymethyl cellulose and polyvinyl alcohol on the cracking of particulate coating layers[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 170: 106951.
- [44] EDDARAI E M, MOUZAHIM M E, RAGAOUI B, *et al.* Chitosan/kaolinite clay biocomposite as a sustainable and environmentally eco-friendly coating material for slow release NPK fertilizers: Effect on soil nutrients and tomato growth[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 242(3): 125019.
- [45] MOUAT A E, ASSIMI T E, RAIHANE M, *et al.* Exploiting poly(ϵ -caprolactone) grafted from hydrohydroxymethylated sunflower oil as biodegradable coating material of water-soluble fertilizers[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 179: 107513.
- [46] BANSAL A, SINGH J, SINGH H. Erosion behavior of hydrophobic polytetrafluoroethylene (PTFE) coatings with different thicknesses [J]. *Wear*, 2020, 456: 203340
- [47] YANG X D, JIANG R F, LIN Y Z, *et al.* Nitrogen release characteristics of polyethylene-coated controlled-release fertilizers and their dependence on membrane pore structure[J]. *Particuology*, 2018, 36: 158-164.
- [48] CUI Y J, XIANG Y S, XU Y M, *et al.* Poly-acrylic acid grafted natural rubber for multi-coated slow release compound fertilizer: Preparation, properties and slow-release characteristics[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 146: 540-548.
- [49] WENG J Q, ZHAI X S, ZHANG G W, *et al.* Densified and water-repellent biodegradable starch/PBAT composite films-packaged fertilizers: Prediction model, controlled-release mechanism and rice application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146242.
- [50] KETABCHI M R, SOLTANI S M, CHAN A Y. Synthesis of a new biocomposite for fertiliser coating: Assessment of biodegradability and thermal stability[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(41): 93722-93730.
- [51] JAHNS T, KALTWASSER H. Mechanism of microbial degradation of slow-release fertilizers[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2000, 8(1): 11-16.
- [52] BI S W, BARINELLI V, SOBKOWICZ M J. Degradable controlled release fertilizer composite prepared *via* extrusion: Fabrication, characterization, and release mechanisms[J]. *Polymers*, 2020, 12(2): 301.
- [53] SCHAPPO H, GIRY K, DAMIA C, *et al.* Screening method for producing suitable spray-dried HA powder for SLS application[J]. *Powder Technology*, 2021, 384: 62-69.
- [54] FRANÇA D, MEDINA Â F, MESSA L L, *et al.* Chitosan spray-dried microcapsule and microsphere as fertilizer host for swellable-controlled release materials[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 196: 47-55.
- [55] MEYER K, BÜCK A, TSOTSAS E. Dynamic multi-zone population balance model of particle formulation in fluidized beds[J]. *Procedia Engineering*, 2015, 102: 1456-1465.
- [56] WANG Y, GUO H L, WANG X L, *et al.* Spout fluidized bed assisted preparation of poly(tannic acid)-coated urea fertilizer[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(2): 1127-1133.
- [57] SCHANTZ S, CARLSSON H T, ANDERSSON T, *et al.* Poly(methyl methacrylate-co-ethyl acrylate) latex particles with poly(ethylene glycol) grafts: Structure and film formation[J]. *Langmuir*, 2007, 23(7): 3590-3602.
- [58] WANG C (王超), YANG Z M (杨子明), JIAO J (焦静), *et al.* Research progress of film coated controlled release fertilizer and its membrane material[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2020, 9: 37-42.
- [59] WANG X G (王兴刚), LYU S Y (吕少瑜), FENG C (冯晨), *et al.* Research status and progress of coated multifunctional slow/controlled release fertilizer[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2016, 7: 9-22.
- [60] LAKSHAN N, WIJERATHNE H S, SANDARUWAN C, *et al.* Release kinetic models and release mechanisms of controlled-release and slow-release fertilizers[J]. *ACS Agricultural Science & Technology*, 2023, 3(11): 939-956.
- [61] DUAN Q F, JIANG S, CHEN F Y, *et al.* Fabrication, evaluation methodologies and models of slow-release fertilizers: A review[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 192: 116075.