

# 基于胶粘物质的肥料控释装置的方案设计及其养分释放模拟

杜昌文<sup>1</sup>, 周键民<sup>1</sup>, 王火焰<sup>1</sup>, A. Shaviv<sup>2</sup>

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续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:** 该文提出了可应用于农田的肥料控释装置方案设计, 此装置由肥料主管道和养分释放分管道组成, 选取天然、半天然高分子材料壳聚糖和果胶作为释放分管道的胶粘物质, 在实验室条件下检测了其控释效果, 结果表明: 养分主要呈线性释放, 装置具有良好控释效果。利用 Fick 第一扩散定律和欧姆定律模拟了装置养分的释放, 结果表明: 养分的释放主要受扩散系数或物阻率、扩散面积、胶粘物质厚度等因素影响。该模型表明, 养分是呈线性释放的, 和实测结果相一致, 并由此计算出了胶粘物质的控释参数: 扩散系数或物阻率, 为实际应用提供了理论基础。

**关键词:** 控释; 肥料控释装置; 胶粘物质; 模拟

**中图分类号:** S224.29

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1002-6819(2004)01-0104-04

## 0 引言

从 20 世纪 80 年代到现在的 20 年时间, 是我国化肥施用量增加最快的时期, 但肥料养分的有效利用率却越来越低。肥料的损失不但造成了经济损失, 而且对环境和可持续发展带来了越来越大的影响, 并由此对人类的健康构成了严重的威胁, 引起了世界各国的高度重视<sup>[1]</sup>。缓控释肥料是提高肥料利用率、减轻环境污染的一种有效途径<sup>[2-4]</sup>。控制肥料养分释放的方法主要有 3 种, 包膜法、载体法和控释装置<sup>[5,6]</sup>。包膜法是目前商品化的控释肥料主要采用的方法<sup>[7,8]</sup>, 但肥料成本较高, 是普通肥料的 3~8 倍, 所以多用于花卉、草坪等园艺作物, 而很少用于农作物; 关于载体肥料, 目前国内研究得较少, 杜昌文等<sup>[9,10]</sup>对其控释原理及其研制作了一些探讨, 但还不成熟; 控释装置法是将肥料放入到某种特别容器中, 通过对容器某些部分的渗透性的调整, 使养分能逐步扩散出来, 从而达到控制肥料释放的目的<sup>[11]</sup>, Uri Shavit 等<sup>[12]</sup>利用聚丙烯酰胺(PAM)和羧甲基纤维素钠(CMC)做胶粘材料, 研究了不同养分离子释放的特性, 取得了较好的控释效果。这是一种具有较好应用前景的养分控释方法, 本文将对这种控释装置的设计及其养分释放模拟作初步探讨。

## 1 材料与方法

### 1.1 控释肥料装置的方案设计

控释装置可分为两部分, 一部分为透性部分, 一部分为不透性部分, 如图 1 所示。透性部分的数量和面积是可以控制的。显然透性部分所占的面积越大, 透性越强, 养分的释放的速度就会越快。容器的形状是可以任

意设计的, 既可以是圆形, 也可以是方形, 还可以是柱形等, 但无论如何设计, 都要考虑以较低的成本达到较满意的控释效果。

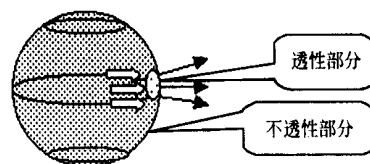


图 1 养分控释装置原理图

Fig 1 Principle diagram of release system for nutrients controlled release

在生产实际中, 我们希望这种容器能够重复利用, 并且在操作上要求比较方便。因此, 要求所设计的控释装置具有一定的连续性, 不仅能供应单个的植株, 而且能供应一定面积上的植株对养分的需求。与滴灌相似, 管道是控释装置的首选容器。为此, 作以下设计(图 2)。

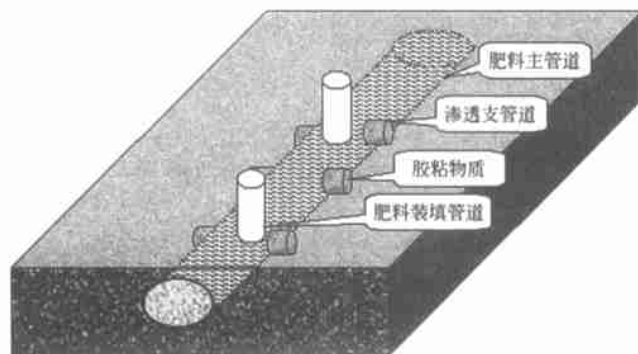


图 2 养分控释装置示意图

Fig 2 Diagram of release system for nutrients controlled release

在一定面积的耕地中水平安置一根适当内径的管道, 这种管道应具有较强抗腐蚀能力的, 如 PVC 管等。主管道上每隔一定距离在水平方向装有适当长度的支管(渗透支管), 支管深入到一定厚度的土壤里, 与土壤相接, 其内径和装设密度视实际情况而调整。另外在主管道的垂直方向上装有进料管(即肥料装填管)。水平支

收稿日期: 2003-06-27 修订日期: 2003-12-09

基金项目: 中国科学院资源环境领域知识创新重要方向项目(KZCX2-402); 国家高新技术研究发展计划(863)项目(2001AA 246021)资助

作者简介: 杜昌文, 男, 博士, 助理研究员, 南京市北京东路 71 号 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 210008, Email: chwdu@issas.ac.cn

管里装填一定厚度的胶粘物质, 该胶粘物质具有一定的亲水性(亲水性的大小也可视具体情况而调整)。肥料通过装填管道装入到主管道中, 土壤中的水分通过支管道中的亲水性胶粘物质进入到主管道中, 溶解主管道中的肥料养分, 然后养分分子利用扩散作用通过胶粘物质释放到土壤中, 如图 3 所示。当主管道中的肥料用完时, 可以再次装填, 并可反复使用。

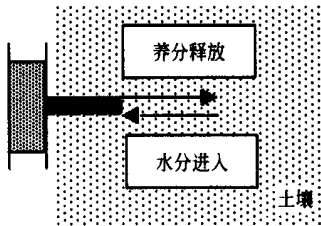


图 3 养分从控释装置释放到土壤中的示意图  
Fig 3 Diagram of nutrients released from release system into soil

1.2 控释装置的养分释放模拟

为了便于实验室模拟, 参照 Shaviv<sup>[6]</sup>的研究设计了以下装置(图 4)。

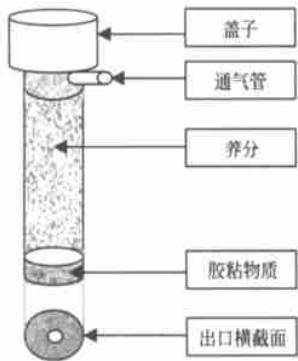


图 4 模拟养分释放装置结构示意图  
Fig 4 Diagram of a release system for nutrients controlled release in modeling

这个控释装置主要由一根玻璃管组成, 上端有一密封盖, 和一通气管(模拟时可以排除负压对养分扩散产生的影响), 下端开口, 水分从下端进入, 养分从下端释放出来。将这种肥料控释装置置于 500 mL 的装水广口瓶中, 如图 5 所示。

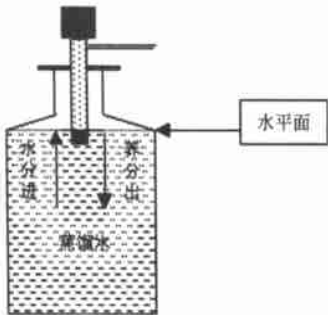


图 5 模拟养分释放的装置图  
Fig 5 Controlled release system for nutrients release modeling

1.3 控释效果

选择开口的直径为 1.5 mm, 管长 70 mm, 直径 20 mm。采用的胶粘物质为壳聚糖和果胶的混合物, 果胶

和壳聚糖的比例分别为 4 : 1, 4 : 2, 4 : 3, 4 : 4。分别称取 0.3 g 混合胶粘物, 小心放入控释装置玻璃管的底部, 再加入 3 g 结晶尿素, 一边装一边小心振动, 使尿素装柱均匀。用泡沫塑料做支架, 将控释装置放在装有 500 mL 蒸馏水的磨口广口瓶上, 且使胶粘物质与结晶尿素的界面刚好落在水面之下。将此控释装置置于 25℃ 恒温培养室中, 每间隔一定的时间测定水溶液中尿素的量, 并换入另外 500 mL 蒸馏水。水中尿素含量用电导法测定<sup>[13]</sup>。

2 结果与分析

2.1 尿素溶出的模拟

根据图 4 和 5, 设  $S$ ——管子的横截面积,  $\text{cm}^2$ ;  $l$ ——下端胶粘物质的厚度,  $\text{cm}$ ;  $C_{in}$ ——管子中肥料的浓度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $C_{out}$ ——广口瓶中养分的浓度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $\Delta C = C_{in} - C_{out}$ ;  $m(t)$ ——单位时间内释放出的养分,  $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ ;  $M_0$ ——装置中的总养分,  $\text{g}$ ;  $M(t)$ ——单位时间养分溶出率, %;  $D$ ——养分在胶粘物质中的扩散系数(假定扩散系数  $D$  是一常数),  $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ 。胶粘物质的选择是影响养分控释时间的重要因素之一, 根据材料的不同, 控释时间可以从几个星期到几年。

根据 Fick 第一定律:

$$dm = D \frac{S \Delta C}{l} dt \tag{1}$$

如果  $D$  和  $\Delta C$  是独立于时间  $t$ ,  $d$  的量, 式(1)积分得:

$$m(t) = \frac{D S \Delta C}{l} t \tag{2}$$

则养分的溶出率为:

$$M(t) = \frac{m(t)}{M_0} = D \frac{S \Delta C}{M_0 l} t \tag{3}$$

又根据欧姆定律可得到物质流的扩散定律, 在本文中即为养分扩散:

$$Q = \frac{\Delta C}{R_0} \tag{4}$$

式中  $Q$ ——单位时间物质的流量,  $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ ;  $\Delta C$ ——物质流驱动力,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $R_0$ ——物阻,  $\text{d} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

而物阻:

$$R_0 = \rho_0 \frac{l}{S} \tag{5}$$

$\rho_0$ ——物阻率,  $\text{d} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;  $l$ ——胶粘物质的厚度,  $\text{cm}$ ;  $S$ ——横截面积,  $\text{cm}^2$ 。

因此

$$Q = \frac{1}{\rho_0} \frac{S \Delta C}{l} \tag{6}$$

而  $m = Q t$

$$dm = \frac{1}{\rho_0} \frac{S \Delta C}{l} dt \tag{7}$$

同样, 如果  $D$  和  $\Delta C$  是独立于时间  $t$  的量, 则式(7)积分得:

$$m(t) = \frac{1}{\rho_0} \frac{S \Delta C}{l} t \tag{8}$$

则养分的溶出率为:

$$M(t) = \frac{m(t)}{M_0} = \frac{1}{\rho_0} \frac{S \Delta C}{M_0} t \quad (9)$$

比较式(3)和式(9)可以发现, Fick 第一定律和欧姆定律是一致的, 尽管参数有所不同, 但可以看出, 扩散系数为物阻率的倒数, 即  $D = 1/\rho_0$ 。根据推导前的假设, 式(3)和式(9)中各参数与时间无关, 则养分的溶出与时间呈现为线性关系。以上模拟是一种简单的模拟, 是在理想假设的条件下推导出来的, 但不失为一种近似方法, 具有一定的应用价值, 因为其表达式较为简单, 参数较为明确, 理解起来也较为容易, 尽管在结果上会有一些的偏差, 但偏差不会很大, 且在实践中应该是完全可以接受的。

## 2.2 模型的验证

### 2.2.1 尿素溶出率

图6是控释装置中尿素的累积释放曲线(果胶与壳聚糖的比分别为4:1, 4:2, 4:3和4:4)。随着壳聚糖含量的增加, 尿素的溶出率明显减慢, 当果胶与壳聚糖的比例为4:1时, 管内的尿素完全释放大约需90 d, 而这一比例为4:4时, 90 d才释放出70%。另外, 对不同比例的胶粘物质而言, 尿素的释放均有一个滞后期, 但不同的比例胶粘物质处理的装置其滞后期是一样的, 大约为13 d左右。

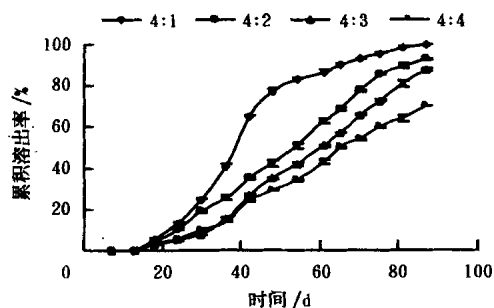


图6 控释装置尿素溶出曲线

Fig. 6 Urea release curve of release system

### 2.2.2 模型的验证

果胶与壳聚糖的比例分别为4:1, 4:2, 4:3和4:4时, 设其扩散系数分别为  $D_1, D_2, D_3, D_4$ , 物阻率分别为  $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4$ 。其经验线性方程分别为:

$$4:1, y = 1.4416x - 9.4021 \quad R^2 = 0.9359^{**}$$

$$4:2, y = 1.2513x - 13.9 \quad R^2 = 0.9778^{**}$$

$$4:3, y = 1.1296x - 15.729 \quad R^2 = 0.9555^{**}$$

$$4:4, y = 0.9127x - 11.541 \quad R^2 = 0.9676^{**}$$

由以上方程的相关系数可看出, 各处理尿素的释放在稳定释放阶段基本上是呈线性的, 与模拟结果相一致。

根据模拟方程  $M(t) = \frac{m(t)}{M_0} = D \frac{S \Delta C}{M_0} t$

又考虑到滞后期为13 d, 所以

$$M(t) = \frac{m(t)}{M_0} = D \frac{S \Delta C}{M_0} (t - 13)$$

而  $S = 3.14 \text{ cm}^2$ ,  $l = 1.3 \text{ cm}$ , 因为  $C_{in} = C_s$  (尿素在水中的饱和浓度),  $C_{out} = 0$ , 所以设  $\Delta C = C_s = 1.22 \text{ g/cm}^3$  (25℃ 尿素在水中的饱和浓度)。

由此可得不同比例胶粘物质的扩散系数:

$$D_1 = 1.42, D_2 = 1.23, D_3 = 1.11, D_4 = 0.89$$

因此, 随着壳聚糖比例的增加, 扩散系数  $D$  越来越小, 所以尿素的溶出率就变慢。

根据  $D = 1/\rho_0$ , 可得4种不同比例胶粘物质的物阻率:

$$\rho_1 = 0.70, \rho_2 = 0.81, \rho_3 = 0.90, \rho_4 = 1.12$$

显然, 随着壳聚糖比例的增加, 物阻率是逐渐增加的。

由此可见, 扩散系数和物阻率可能主要由材料性质和多少决定, 通过物阻率或扩散系数可以判断胶粘物质的控释性能。

## 3 结论与讨论

本文就控释装置对肥料养分的控释作用进行了初步的研究, 结果表明这种方法对养分进行控释是可行的。本研究只选用了果胶和壳聚糖两种天然多糖, 果胶是较亲水性物质, 能溶于热水中, 而壳聚糖几乎不直接溶于水, 但溶于稀酸。根据两种物质不同的配比可以在一定范围内调整胶粘物质的亲水性, 实际上就是调整养分在胶粘物质中的扩散系数或者物阻率, 以对控释时间进行调节, 从而达到一定的控释目的。当然, 作为这种控释装置的胶粘物质不仅限于壳聚糖和果胶, 其它天然、半天然或人工合成高分子物质亦可选用, 如各种改性纤维素、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺等。选用不同的胶粘物质所导致的控释效果是不同的, 如何在理论上对这种控释效果进行定量描述是今后必须做的工作。

本文利用 Fick 第一定律和欧姆定律对控释装置养分的释放进行了模拟, 结果表明, 这种控释装置中养分的释放基本上是线性的, 且在释放前有一定长度的滞后期, 滞后期的长短是由胶粘物质的性质和养分在胶粘物质中的扩散距离决定的。通过对养分释放的模拟可以得到两个重要的参数: 扩散系数和物阻率, 这两个参数可用来刻画胶粘物质的性质, 如果知道了这两个参数, 就可能估算养分的控释曲线。这两个参数实际上是物质的物理参数, 我们现在还无法给它们准确的定义, 只能通过试验来估算它, 但有一点是明确的, 在定义前必须明确一定的条件, 如温度、水分状况及胶粘物质质量等, 否则它将是一个变量。

本试验是在一定的温度下进行的, 在进一步的试验中, 还须考虑温度对养分释放的影响。同时, 选用不同的介质如不同 pH 的水溶液或土壤及不同含水量的土壤来模拟养分的释放, 这样能更好地模拟田间实际情况, 为以后的应用打下基础。

### [参考文献]

- [1] Shaviv A, Mikkelsen R L. Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation—A review [J]. Fertilizer Research, 1993, 35: 1-2.
- [2] Hauck R D. Slow-release fertilizers and bioinhibitor-amended nitrogen fertilizers [A]. In: Fertilizer Technology

- and Use[C]. SSSA, Madison WI 1985, 293- 322
- [3] Peoples M B, Freney J R, Moiser A R. Minimizing gaseous losses of nitrogen[A]. In: Nitrogen fertilization in the environment[C]. New York, Marcel Dekker Inc, 1995, 565- 601
- [4] Ombodi A, Saigusa M. Improvement of nitrogen use efficiency of tender green mustard grown in the field during rainy seasons by using polyolefin-coated urea[J]. Tohoku Journal of Agricultural Research, 2000, 51: 1- 6
- [5] 杜昌文, 周健民. 控释肥料的研究及其进展[J]. 土壤, 2002, 34(3): 127- 133
- [6] Shaviv A. Advances in controlled-release fertilizer[J]. Advances in Agronomy, 2000, 71: 1- 49
- [7] Shaviv A. Preparation methods and release mechanism of controlled release fertilizers: agronomic efficiency and environment significances[J]. Paper presented to the International Fertilizer Society. 1999, Proceeding, No. 431: 1 - 35
- [8] Wilson F N, Cantab M A, Chem C. Slow release-trure or false? A case for control[J]. Paper read before the Fertilizer Society of London on the 21 April 1988, Proceeding, No. 268: 1- 33
- [9] 杜昌文, 周健民, 王火焰, 等. 载体缓控释尿素初探[J]. 土壤, 2003, 35(5): 397- 400
- [10] Du Changwen, Zhou Jianmin, Wang Huoyan. Preliminary study on natural matrix materials for controlled release nitrogen fertilizer[J]. Pedosphere (in press), 2004
- [11] Uri Shavit, Shaviv A, Zaslavsky D. Solute diffusion coefficient in the internal medium of a new gel-based controlled release fertilizer[J]. J of Controlled Release, 1995, 37: 21- 32
- [12] Uri Shavit, Avi Shaviv, Gil Shalit, et al. Release characteristics of a new controlled release fertilizer[J]. J of Contr. Release, 1997, 43: 131- 138
- [13] 杜昌文, 周健民. 水溶液中微量尿素的测定[J]. 土壤肥料, 2002, 4: 41- 43

## Release system for controlled release fertilizers based on gel materials

Du Changwen<sup>1</sup>, Zhou Jianmin<sup>1</sup>, Wang Huoyan<sup>1</sup>, A Shaviv<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Faculty of Civil and Environment Engineering, Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel)

**Abstract:** A release system for controlled release fertilizer was developed for practical use, which was composed of main tube for holding fertilizers and branch tube for releasing nutrients. Natural and semi-natural materials such as chitosan and pectin were used as gel materials in branch tube, and the controlled release effect was checked in laboratory. The results showed that the nutrients in release system were released linearly, and a good controlled effect was observed. The nutrients release was modeled respectively according to the Second Fick Diffusion Law and Ohm law, and the results were almost the same. The nutrients release was mainly controlled by diffusion coefficient, resistance, diffusion area and thickness of gel materials. From this model nutrients were released linearly, which agreed with experimental result, and then the diffusion coefficient and resistance were evaluated, which gave a theory basis for further application.

**Key words:** controlled release; fertilizer release system; gel materials; modeling