

新型多营养缓释化肥的制备 及养分释放性能研究

周丽凤^{1,2}, 刘亚青^{1,2*}, 毋登辉^{1,2*}

(1. 中北大学山西省高分子复合材料工程技术研究中心, 山西 太原 030051;
2. 中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051)

摘要:以硫脲、异丁醛和磷酸二氢钾为原料制备了一种新型多营养缓释化肥(MNSRF),并通过红外吸收光谱(FTIR)、核磁共振波谱(¹H-NMR、¹³C-NMR、³¹P-NMR)对其结构进行了表征。研究了反应温度、反应时间等工艺条件对MNSRF缓释性能的影响。通过静水释放试验研究了MNSRF中氮、硫、磷和钾等多种营养元素的养分释放特性,实验结果表明,MNSRF具有很好的缓释性能。

关键词:缓释化肥;硫脲;静水释放试验

中图分类号:TQ449.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)02-0117-04

Preparing and properties of a novel slow release fertilizer containing multiple nutrient elements

ZHOU Li-feng^{1,2}, LIU Ya-qing^{1,2*}, WU Deng-hui^{1,2*}

(1. Research Center for Engineering Technology of Polymeric composites of Shanxi Province, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. College of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The novel slow release fertilizer containing multiple nutrient elements (MNSRF) is synthesized with thiourea and isobutyraldehyde as raw materials. The structure of MNSRF is characterized by infrared absorption spectrum (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR). The effects of reaction temperature and reaction time on the slow-release performance of MNSRF are studied. The nutrient element release properties are investigated through hydrostatic releasing test. The results confirm the good slow release performance of MNSRF.

Key words: slow release fertilizer; thiourea; hydrostatic releasing test

缓释化肥是一种绿色环保高效性化肥,相比传统的化肥,具有利用率高,肥效长,减少养分淋失等特点^[1-3]。至目前为止,缓释肥的生产已有几十年的历史。我国于20世纪70年代开始研究以包膜缓释肥为主的缓释肥料^[4],包膜缓释肥表现出良好的缓释性能,但是,该类肥料存在着颗粒表面的涂层容易脱落和所加密封剂和调理剂不能被植物吸收等缺点,易对土壤造成二次污染,因此开发新型的环保型缓释化肥成为目前研究的热点。

化学型缓释肥即通过化学合成的方法将肥料直接或间接通过共价键或离子键与其他物质化合、聚合生成难溶性物质,改变了原肥料的化学性质。相比包膜缓释肥,化学型缓释肥不存在对膜厚度、膜均一性等方面的技术要求,合成工艺简单,肥效期长,

提高作物产量的同时可以改善土壤肥力,很好地解决了包膜缓释肥所存在的缺点^[5-6]。目前,市场上所用的化学型缓释肥主要以缓释氮肥为主,典型代表为脲甲醛,但其存在营养元素单一,无法满足作物对除氮之外的磷、钾和硫等营养元素的需求。同时有相关研究表明,氮、磷、硫的复合可以更好地提高作物产量以及产品品质^[7-8]。

目前缓释性、全营养复合性、高效性以及环保性成为世界肥料未来的发展方向^[9-11]。笔者以硫脲、异丁醛和磷酸二氢钾为原料,制备了一种新型的化学型多营养缓释肥(MNSRF),该缓释肥中含有氮、磷、钾和硫营养元素,可以同时满足作物对氮、磷、钾和硫的需求,进而达到增产,改良土壤,保护作物健康,提高产品品质的作用,还可以提高氮、磷、钾和硫

收稿日期:2014-08-15

作者简介:周丽凤(1989-),女,硕士生,主要从事功能高分子材料的研究,zli5222241@163.com;刘亚青(1970-),女,博士,教授,博士生导师,通讯联系人,0351-3559669,lyq@nuc.edu.cn;毋登辉(1980-),男,博士,讲师,通讯联系人,0351-3559669,wdh5160@163.com。

多种营养元素的利用率,具有较高的利用价值及研究意义。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂和仪器分别见表 1 和表 2。

表 1 主要试剂

试剂名称	分子式	试剂等级	生产厂家
异丁醛	(CH ₃) ₂ CHCHO	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
硫脲	CS(NH ₂) ₂	分析纯	天津市东丽区天大化学试剂厂
磷酸二氢钾	KH ₂ PO ₄	分析级	天津市化学试剂六厂三分厂
浓硫酸	H ₂ SO ₄	分析纯	天津市凯通化学试剂有限公司
溴化钾	KBr	光谱纯	北京康普汇维科技有限公司
氘代二甲基亚砜	(CD ₃) ₂ SO	优级纯	上海业坦化工科技有限公司
四氢呋喃	C ₄ H ₈ O	色谱纯	天津市富宇精细化工有限公司

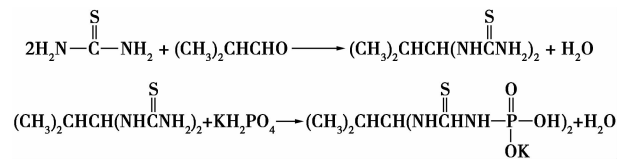
表 2 主要仪器

仪器名称	规格型号	生产厂家
电热恒温鼓风干燥箱	DHG	巩义市予化仪器有限责任公司
电子分析天平	BS124S	德国 Sartorius 公司
增力无极油浴锅	DW-1	天津科普仪器设备有限公司
恒温恒湿箱	HPX-150BS-III	上海新苗医疗器械制造有限公司
紫外可见分光光度计	UV759S	苏州江东精密仪器有限公司
凯氏蒸馏仪	HN-01	上海勇规分析仪器有限公司
火焰光度计	FP640	上海欣益仪器仪表有限公司
红外消化炉	HN-12A	上海市沛欧分析仪器有限公司
红外光谱仪	VERTEX70	德国布鲁克
超导核磁共振波谱仪	AVANCE IIIITM 400 MHz	瑞士 Bruker 公司
液相色谱仪	Breeze 1525	美国 Waters 公司

1.2 MNSRF 的制备

将 68.4 g (0.9 mol) 硫脲置于 500 mL 三口烧瓶中,加入 68.0 mL 蒸馏水,机械搅拌均匀后,滴加质量分数为 5% 的硫酸溶液调节反应体系 pH 为 3~4,再缓慢加入 40.7 mL (含 0.45 mol 异丁醛)的异丁醛溶液,在 50℃ 下反应 0.5 h 后^[12-13],向上述反应体系中加入 24.6 g (0.18 mol) 磷酸二氢钾,在 90℃ 下反应 5 h 后,将反应体系冷却至室温,过滤后将产物水洗 3 次,烘干,得白色固体 MNSRF。反应方程

式为:



2 结果与讨论

2.1 反应参数分析

在 MNSRF 的制备过程中,第二步反应是制备缓释化肥的关键步骤,直接影响 MNSRF 的缓释性能^[14-15],因此,重点考察了第二步反应过程的工艺条件对 MNSRF 缓释性能的影响。其中,根据植物对氮磷钾质量比 $m(\text{N}):m(\text{P}_2\text{O}_5):m(\text{K}_2\text{O}) = 1:0.5:0.3$ 的比例要求^[16-17],确定硫脲:异丁醛:磷酸二氢钾的摩尔比为 1:0.5:0.2。此外,参考相关文献^[18],借助水中浸出率法的测试原理,笔者利用缓释肥的冷水溶解度来初步评判缓释性能,方法快速简便,可用于缓释肥的综合评价。

2.1.1 反应温度对 MNSRF 冷水溶解度的影响

在其他实验条件不变的情况下,考察了反应温度对 MNSRF 冷水溶解度的影响,结果如表 3 所示。

表 3 反应温度对冷水溶解度的影响

反应温度/℃	60.0	90.0	120.0
冷水溶解度/%	15.3	24.4	29.6

由表 3 可以看出,随着反应温度的升高,缓释化肥的冷水溶解度升高,产物状态也由固态变成液态。由于产物的状态会影响到产物反应后的强度,进而影响到缓释化肥的冷水溶解度。因此,结合对 MNSRF 冷水溶解度的要求以及能耗,确定 90.0℃ 为最佳反应温度。

2.1.2 反应时间对 MNSRF 冷水溶解度的影响

反应时间对 MNSRF 冷水溶解度的影响如表 4 所示。

表 4 反应时间对冷水溶解度的影响

反应时间/h	1.0	3.0	5.0
冷水溶解度/%	45.5	34.4	23.8

由表 4 可以看出,随着反应时间的延长,产物冷水溶解度降低。反应时间越长,反应越充分,结合对 MNSRF 冷水溶解度的要求,确定 5.0 h 为最佳反应时间。

2.2 MNSRF 的结构表征

2.2.1 红外吸收光谱分析

MNSRF 的红外光谱如图 1 所示。在 3256 cm^{-1} 处较宽特征吸收峰为 O—H 和 N—H 的伸缩振动, 在 2963 cm^{-1} 处有 $-\text{CH}_3$ 的特征吸收峰, 在 2621 cm^{-1} 处为 $(\text{P}=\text{O})-\text{OH}$ 的弯曲振动吸收峰, 同时在 1263 cm^{-1} 处为 $\text{P}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 在 1607 、 1553 、 146 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{CS}-\text{NH}$ 的伸缩振动吸收峰, 在 1416 、 1356 、 1263 cm^{-1} 处为 O—H 的弯曲振动吸收峰^[9]。

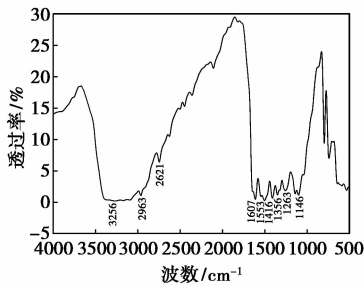


图 1 新型多营养缓释肥的红外光谱图

2.2.2 核磁共振波谱分析

以氘代 DMSO 为溶剂, $^1\text{H}-\text{NMR}$ 、 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 和 $^{31}\text{P}-\text{NMR}$ 核磁共振谱图分别如图 2、图 3 和图 4 所示。由图 2 可知, 化学位移 $\delta=0.9\text{ ppm}$ 处出现的峰为端基 $-\text{CH}_3$ 中氢质子的吸收峰, 化学位移 $\delta=1.6$ 、 1.7 ppm 处出现的峰为 $-\text{NH}-$ 中氢质子的吸收峰, 化学位移 $\delta=2.0\text{ ppm}$ 处出现的峰为 $-\text{OH}$ 中氢质子的吸收峰, 在化学位移 $\delta=2.5\text{ ppm}$ 处出现的

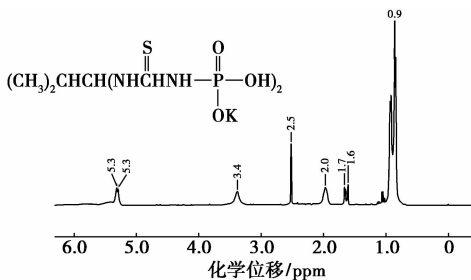


图 2 MNSRF 的 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 谱图

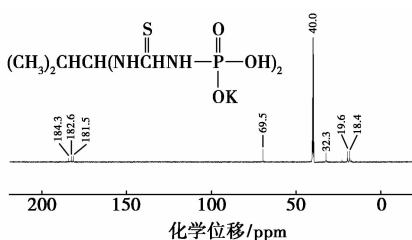


图 3 MNSRF 的 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 谱图

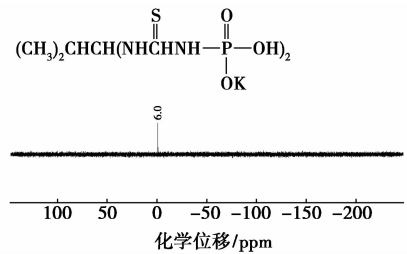


图 4 MNSRF 的 $^{31}\text{P}-\text{NMR}$ 谱图

峰为溶剂氘代 DMSO 中氢质子的吸收峰, 化学位移 $\delta=3.4\text{ ppm}$ 处出现的峰为 $-\text{CH}$ 次甲基中氢质子的吸收峰, 化学位移 $\delta=5.3\text{ ppm}$ 处出现的峰为与 2 个 $-\text{NH}-$ 相连的 $-\text{CH}$ 中氢质子的吸收峰。

由图 3 可知, 化学位移 $\delta=18.4$ 、 19.6 ppm 处出现的峰均可归属为甲基碳的吸收峰, 化学位移 $\delta=32.3\text{ ppm}$ 处出现的峰为次甲基碳的吸收峰, 化学位移 $\delta=40.0\text{ ppm}$ 处为溶剂氘代 DMSO 的吸收峰, 化学位移 $\delta=69.5\text{ ppm}$ 处出现的峰为与 2 个 $-\text{NH}-$ 相连的次甲基的吸收峰, 化学位移 $\delta=181\sim 184\text{ ppm}$ 范围内出现的峰为 $-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}-$ 中硫代酰胺基碳的吸收峰。

由图 4 可知, 化学位移 $\delta=-0.9\text{ ppm}$ 处的峰为与硫代酰胺基相连磷的吸收峰。由于硫代酰胺基为供电子基团, 故与 P 相连后, 使磷酸二氢钾中 P 的电子云密度变大, 使得其化学位移 δ 值变小。通过对 MNSRF 的 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 谱图、 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 谱图和 $^{31}\text{P}-\text{NMR}$ 谱图进行分析, 可确定合成 MNSRF 的结构与推测结构相一致。

2.3 MNSRF 在水中的养分释放特性

新型多营养缓释肥 (MNSRF) 中氮的质量分数为 22.7%, 磷的质量分数为 10.1% (以 P_2O_5 计), 钾的质量分数为 1.9% (以 K_2O 计), 硫的质量分数为 31.6%。在 25°C 静水中, 该 MNSRF 中氮、磷、钾、硫 4 种营养元素的养分释放特性曲线如图 5 所示。

由图 5 可知, 4 种营养元素的释放曲线均呈现出先上升后平稳的趋势。其中, 在 24 h 内, 全氮的累积释放率为 8.2%, 全磷的累积释放率为 30.1%, 全钾的累积释放率为 69.2%, 全硫的累积释放率为 1.9%; 在 28 d 内, 全氮的累积释放率为 19.6%, 全磷的累积释放率为 53.6%, 全钾的累积释放率为 100.0%, 全硫的累积释放率为 11.8%。由此可知, MNSRF 中氮在 24 h 内的累积释放率为 8.2%, $<15\%$, 在 28 d 内的累积释放率为 19.2%, $<75\%$; 硫在 24 h 内的累积释放率为 1.9%, 均在 $<15\%$, 在 28 d 内的累积释放率为 19.8%, $<75\%$ 。表明

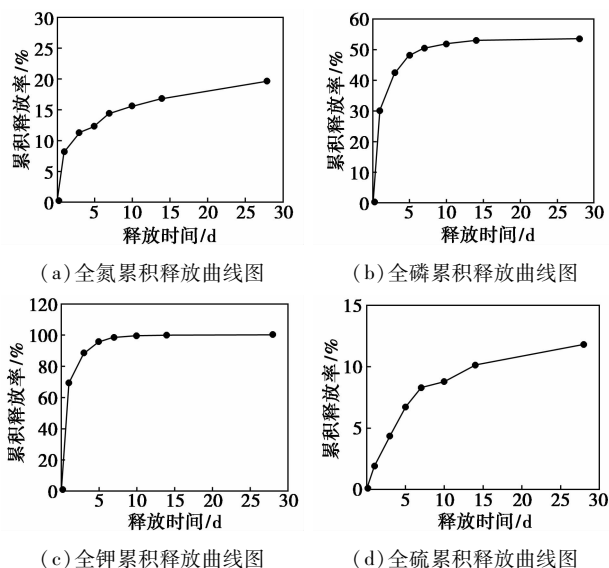


图 5 MNSRF 的养分释放特性曲线图

MNSRF 符合 Trenkel^[19] 提出的作为缓释肥应具备的标准,具有很好的缓释性能。

3 结论

(1) 以硫脲、异丁醛和磷酸二氢钾为原料合成了一种新型多营养缓释肥 (MNSRF), 确定了其最佳制备工艺, 并且通过红外吸收光谱 (FTIR)、核磁共振波谱法 ($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{31}\text{P-NMR}$) 对 MNSRF 进行了结构表征。

(2) 在 25℃ 下, 通过静水释放试验对新型多营养缓释肥 (MNSRF) 的养分释放特性进行了研究, 结果表明, MNSRF 符合 Trenkel 提出的作为缓释肥应具备的标准, 具有很好的缓释性能, 是一种同时含有氮、磷、钾和硫等多种营养元素的环保缓释肥料。

参考文献

[1] Chandra P K, Ghosh K, Varadachari C. A new slow-releasing iron fertilizer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 155 (1/2): 451 - 456.

[2] 李卫华, 陈超, 黄东风, 等. 缓/控释肥的最新研究动态及其展望[J]. *水土保持研究*, 2008, 15(6): 263 - 266.

[3] Hu Hengyu, Ning Tangyuan, Li Zengjia, *et al.* Coupling effects of urea types and subsoiling on nitrogen-water use and yield of different varieties of maize in northern China[J]. *Field Crops Research*,

2013, 142: 85 - 94.

[4] 王亮, 秦玉波, 于阁杰, 等. 新型缓释肥的研究现状及展望[J]. *吉林农业科学*, 2008, 3(4): 38 - 42.

[5] 赵琳琳, 熊汉国. 包膜化肥的特点及应用概况[J]. *湖北农业科学*, 2006, 45(2): 42 - 44.

[6] 祝红福, 熊远福, 邹应斌, 等. 包膜型缓/控释肥的研究现状及应用前景[J]. *化肥设计*, 2008, 46(3): 61 - 64.

[7] Islam M, Mohsan S, Afzal S, *et al.* Phosphorus and sulfur application improves the chickpea productivity under rainfed conditions[J]. *International Journal of Agriculture and Biology*, 2011, 13(5): 713 - 718.

[8] Hussain K, Islam M, Siddique M T, *et al.* Soybean growth and nitrogen fixation as affected by sulfur fertilization and inoculation under rainfed conditions in pakistan[J]. *International Journal of Agriculture and Biology*, 2011, 13(6): 951 - 955.

[9] 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.

[10] 谷夺魁, 刘树庆, 宁国辉. 缓释肥料研究进展及其环境安全研究[J]. *河北农业科学*, 2004, 8(4): 100 - 104.

[11] 廖宗文, 刘可星, 王德汉, 等. 发展有中国特色的控释肥[J]. *中国农业科技导报*, 2001, 3(4): 71 - 75.

[12] 郑学根. 异丁叉二脲的合成及应用[J]. *湖北化工*, 1999(2): 25 - 26.

[13] 张智, 张迎, 王文民, 等. 异丁叉二脲的合成研究[J]. *山东化工*, 2005, 34(3): 7 - 8.

[14] Zhao Gui-zhe, Liu Ya-qing, Yu Tian, *et al.* Preparation and properties of macromolecular slow-release fertilizer containing nitrogen, phosphorus and potassium[J]. *Journal of Polymer Research*, 2010, 17: 119 - 125.

[15] 王月祥, 赵贵哲, 刘亚青, 等. 新型高分子多营养元素缓释肥的制备工艺研究[J]. *化肥设计*, 2008, 46(1): 59 - 60.

[16] 奚旺, 刘勇, 马履一, 等. 不同氮磷钾配比缓释肥对华北落叶松容器苗生长的影响[J]. *中南林业科技大学学报*, 2014, 34(5): 26 - 30.

[17] 王春梅, 赵贵哲, 刘亚青, 等. 含氮、磷包膜缓释肥的制备及其缓释性能研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 2010, 16(4): 1027 - 1031.

[18] 段路路, 杨一, 商照聪, 等. 缓释和控释肥料快速检测方法及其养分释放特性评价研究[J]. *化肥工业*, 2012, 39(2): 12 - 21.

[19] Trenkel M E. Controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture[M]. Paris: the International Fertilizer Industry Association, 1997: 3 - 123. ■