

泔水油醇解制备固液反应型包膜控释肥膜材的方法及膜控释性能*

毛小云^{1,2} 莫莉萍² 谷文祥^{2**} 徐勇军³ 廖宗文^{1,2}

1. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 2. 华南农业大学理学院/生物材料研究所, 广州 510642;
3. 东莞理工学院清洁生产中心, 东莞 523808

摘要 探讨以泔水油为主要原料制备包膜缓/控释肥膜材的工艺方法, 并采用固液反应包膜工艺制备了6种包膜尿素, 通过水浸泡法对包膜尿素的氮素控释性能进行了研究。结果表明: 泔水油精制以添加浓硫酸2.6%、水40%和6次水洗可获得较高的回收率, 比采用磷酸精制经济; 醇解工艺中泔水油与多羟基化合物物质的量比为1.0:0.7~1.0:0.9时可获得适宜粘度和羟值的醇解产物; 醇解泔水油与多聚异氰酸酯不同配比的膜材预聚体与膨润土制得的膜对尿素饱和溶液中尿素透过量测定结果显示, 膜的通透性随膜材预聚体中醇解泔水油比例的增加而增大; 分别采用2种不同羟值醇解泔水油与多聚异氰酸酯按质量比2.0:1.0、2.5:1.0和3.0:1.0配制膜材预聚体制备的6种包膜尿素水中溶出率试验结果表明, 6种包膜尿素均具有良好的控释效果, 养分水中24 h溶出率为8.9%~11.1%, 7 d累计溶出率为35.7%~42.1%。

关键词 泔水油; 包膜控释肥膜材; 控释性能

中图分类号 S 145.6, TB 33, X 799.3 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2010)06-0704-06

目前, 昂贵的包膜控释材料和复杂的包膜工艺导致较高的生产成本仍然是包膜控释肥在大田范围内推广应用困难的主要原因, 研发廉价且控释性能优良的包膜控释材料和与之配套的简捷包膜工艺是包膜控释肥突破高成本瓶颈的技术关键^[1-3]。以泔水油为原料研制包膜缓/控释肥膜材不仅可大幅度降低包膜控释材料成本, 而且可为泔水油找到一条新的资源化利用途径。

泔水油是从宾馆、酒楼的地沟隔油池中捞取, 经过简单的加热脱水、去渣、中和、沉淀等工艺提取的油脂, 也称泔水油, 是不可再食用的有毒有害的油脂^[4]。2000年, 欧洲食用油脂消耗量为1700万t, 收集的废食用油脂约40万t, 中国食用油脂消费量为1200万t, 废食用油脂产生量估计为210万t^[5]。近年来, 随着对废食用油脂管理法制的健全和规范, 阻断了传统简单的利用途径(如添加到饲料中等), 利用废食用油脂生产生物柴油等新的资源化利用研究成为热点^[6-11]。但由于废食用油脂游离脂肪酸含量高, 特别是各种动、植物油脂混杂, 且酸败程度不一

的泔水油, 用于生产生物柴油仍然存在诸多的技术和经济问题。泔水油在农业领域的应用研究鲜见报道, 尚未见作为包膜控释肥膜材原料的研究报道。目前, 工业化生产的包膜控释肥的膜材料以合成高聚物为主, 采用流化床涂布法, 使用的合成高聚物及溶剂价格高, 工艺较复杂。泔水油主要是C₁₆和C₁₈的甘油三酸酯^[12], 通过醇解等改性后可与多聚异氰酸酯反应制备成预聚体膜材, 在无溶剂和非封闭设备条件下可在肥料表面聚合反应成膜。笔者对利用泔水油制备包膜缓/控释肥膜材的工艺方法以及膜的养分控释特性进行了初步研究, 以期开发廉价且控释性能优良的包膜材料以及与之配套的简捷包膜工艺提供技术支撑, 同时, 为泔水油的高效利用提供一条可行的农用资源化渠道。

1 材料与方法

1.1 材料

泔水油, 由广州市从化神岗东顺油脂厂提供, 其基本性状为酸价(KOH) 148 mg/g, 含水量3.24%,

收稿日期: 2009-08-20; 修回日期: 2010-01-28

* 国家科技支撑计划项目(2006BAD10B03)、国家自然科学基金项目(30600374)、华南农业大学“211工程”三期重点建设项目(2009B010100001)和广东省科技计划项目(2006B20701004)资助

** 通讯作者. E-mail: wenxgu@scau.edu.cn

毛小云, 男, 1972年生, 在职博士研究生, 副教授. 研究方向: 废弃物资源化和新型肥料研发. E-mail: xymao@scau.edu.cn

饱和脂肪酸 30.98%, 脂肪酸组成中 C_{16} 25.23%、 C_{18} 72.15%。

浓硫酸(98%)、磷酸(85%), 均为分析纯。多羟基化合物, 包括甘油、季戊四醇、二乙醇胺、丙二醇等均为分析纯。多聚异氰酸酯, 常温下液体, 粘度为 $100 \sim 350 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), $-\text{NCO}$ 含量为 28%~32%, 自行配制。大颗粒尿素, 含氮 46.67%, 粒径 $2.0 \sim 4.8 \text{ mm}$, 产自海南。膨润土, 产自广东三水。

1.2 涌水油的精制与醇解

根据用酸种类不同设“硫酸”和“磷酸”2组, 每种酸根据用水量不同(用水量分别为涌水油用量的 10%、20%、30%、40% 和 50%) 各设 5 个处理。在涌水油中加入一定量的水, 不停搅拌并加热, 至温度达 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 缓慢滴加硫酸或磷酸至 pH 值 $2 \sim 3$, $85 \text{ }^\circ\text{C}$

恒温继续搅拌 30 min; 静置 1.5 h 后用分液漏斗分出下部水层; 油层用等量的热水 ($85 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$) 洗涤至 pH 6 左右, 于 $110 \text{ }^\circ\text{C}/666.61 \text{ Pa}$ 干燥 3 h, 冷却至室温, 得精制涌水油, 备用, 并计算精制涌水油的回收率。

按表 1 配比上述试验中得到的精制涌水油和多羟基化合物加入带有温度计和搅拌装置的四口烧瓶中, 通氮气, 加热至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌并加入涌水油总量的 $0.6 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ 的氧化钙, 保温搅拌 15 min, 继续升温至 $230 \sim 240 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温搅拌 2 h, 检测羟基含量, 待符合要求(羟基含量为 $2.5 \sim 3.5 \text{ mmol/g}$) 后出锅, $110 \text{ }^\circ\text{C}/666.61 \text{ Pa}$ 干燥 3 h, 在干燥器中冷却至室温, 得醇解涌水油, 分别记为 SP1、SP2、SP3、SP4、SP5、SP6、SP7 和 SP8, 测粘度, 备用。

表 1 精制涌水油醇解试验配比方案¹⁾

Table 1 Alcoholysis design of hogwash oil

处理 Treatment	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	SP6	SP7	SP8
S:P(物质的量比 Mole ratio)	1.00 : 0.25	1.00 : 0.40	1.00 : 0.50	1.00 : 0.60	1.00 : 0.70	1.00 : 0.80	1.00 : 0.90	1.00 : 1.00

1) 表中的 S 指涌水油, P 指多羟基化合物, 下同。The S was hogwash oil, and the P was polyol.

1.3 膜的制备及不同配方膜对尿素饱和溶液的渗透性能测定

1) 膜预聚体的配制。分别取本文“1.2”干燥后醇解涌水油 SP5、SP6 与多聚异氰酸酯按质量比 $1.5 : 1.0$ 、 $2.0 : 1.0$ 、 $2.5 : 1.0$ 和 $3.0 : 1.0$ 混合制得膜预聚体, 在室温下搅拌均匀, 静置备用。

2) 膜的制备。取一定量的膜预聚体与膨润土按质量比 $1.0 : 1.5$ 的比例混合均匀制得膜材料, 在玻璃板上的两侧放置外径为 0.5 mm 的均匀玻璃棒并将其固定好, 再将膜材料倒于玻璃棒间的板上, 铺开, 用一块表面均匀的玻璃片沿棒推过, 室温下固化成均匀膜层。

3) 膜对尿素饱和溶液渗透性能的测定。将膜层剪成直径为 2.4 cm 的小圆片(面积 4.52 cm^2), 固定于直径为 2.2 cm 、高 10 cm 、一端密封的塑料管中间, 在密封端事先注满蒸馏水, 膜与下端水相接, 在膜上层塑料管中注入 30 mL 尿素饱和溶液, 密封置于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 培养, 分别于 7、14、21、28 d 取上层尿素溶液测定其中氮含量, 通过差减法计算尿素的渗透量。

1.4 包膜尿素的制备及包膜尿素水中溶出率的测定

1) 包膜尿素的制备。分别采用本文“1.2”中醇

解涌水油 SP5、SP6 与多聚异氰酸酯按质量比 $2.0 : 1.0$ 、 $2.5 : 1.0$ 和 $3.0 : 1.0$ 混合制得膜预聚体作为液体粘结剂, 膨润土作为包裹粉末, 采用下述工艺制得 6 种包膜尿素样品, 分别记为 SP5-2.0、SP5-2.5、SP5-3.0、SP6-2.0、SP6-2.5 和 SP6-3.0, 含氮量均为 30%。包膜尿素生产工艺^[14-15]: 在匀速转动的开放式包膜机中加入颗粒尿素, 喷淋占尿素质量约 $0.15\% \sim 1.00\%$ 左右的醇解涌水油与多聚异氰酸酯按相应比例混合制得的膜预聚体粘结剂, 使尿素表面形成一层粘结液, 撒施 $15\% \sim 30\%$ 的膨润土粉末, 转动片刻, 使尿素表面形成一层紧密的包裹层。再加占尿素质量约 $0.15\% \sim 1.00\%$ 左右的膜预聚体粘结剂以浸润包膜层, 撒施 $15\% \sim 30\%$ 的膨润土粉末, 继续转动, 直到粘结剂完全浸润于包裹层中, 外表呈现油亮光泽为止, 重复上述过程 $2 \sim 3$ 次。包膜完毕可直接包装, 得到包膜尿素样品。

2) 包膜尿素水中溶出率的测定。参照熊又升等^[16]、杜建军等^[17]的方法: 分别称取待测肥料样品 5 g 于带塞的 250 mL 三角瓶中, 加 100 mL 蒸馏水, 加塞密封于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温箱中放置, 每处理 8 次重复。分别于 24 h、7 d 取出其中 4 个重复过滤, 测定浸取滤液中全氮含量。

2 结果与分析

2.1 不同酸及用水量对泔水油精制回收率的影响

泔水油中含有部分无机盐、非油脂类有机物,其精制过程需要加入一定量的水和酸以便于油杂的分离。表2是硫酸和磷酸在不同加水量条件下所需的酸量、水洗次数和油脂回收率试验结果。可以看出,随着加水量的增加,所需加入酸的量亦增加。随着加酸量的增加,油层用等量热水(85~90℃)洗涤至pH 6左右的次数亦增加。从油脂回收率看,不管用硫酸还是磷酸,最适宜的加水量为40%。而从不同酸对油脂回收率的影响看,虽然磷酸用量小于硫酸,但使用硫酸得到的回收率较高,且磷酸价格高,故使用硫酸更经济。

表2 加水量及不同酸对回收率的影响

Table 2 Effect of different kinds of acid and additive water amount on the hogwash oil percent recovery

酸的种类 Kinds of acid	加酸量/% Acid amount	加水量/% Water amount	水洗次数 Washing time	回收率/% Percent recovery
	1.0	10	乳化 Emulsifying	—
H ₂ SO ₄	1.2	20	3	83.5
	1.7	30	5	90.5
	2.6	40	6	91.8
	3.2	50	7	85.6
	0.2	10	1	80.2
H ₃ PO ₄	0.4	20	3	83.1
	0.8	30	5	84.0
	1.1	40	6	86.7
	1.3	50	7	84.2

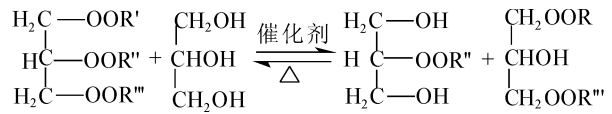
表3 泔水油与多羟基化合物不同物质的量比对醇解物的粘度及羟值影响

Table 3 Effect of hogwash oil/polyol mole ratio on the alcoholysis productions viscosity and hydroxyl value

处理 Treatment	S : P (物质的量比 Mole ratio)	粘度/(mPa · s) Viscosity	羟值/(mmol/g) Hydroxyl value
SP1	1.00 : 0.25	室温时仍为固体 Solid state at room temperature	
SP2	1.00 : 0.40	室温时仍为固体 Solid state at room temperature	
SP3	1.00 : 0.50	放置2 d后有固体 Solid appears after standing 2 d	
SP4	1.00 : 0.60	放置3 d后有固体 Solid appears after standing 3 d	
SP5	1.00 : 0.70	134.33	2.745
SP6	1.00 : 0.80	189.17	2.891
SP7	1.00 : 0.90	283.75	3.188
SP8	1.00 : 1.00	464.70	3.209

2.2 泔水油与多羟基化合物不同配比对醇解的影响

泔水油的主要成分是十六碳和十八碳的甘油三酸酯,其羟基含量不高。按照一定的配比将精制泔水油与多羟基化合物在相应条件下进行醇解反应,能得到一定羟值的醇解物,其反应如下:



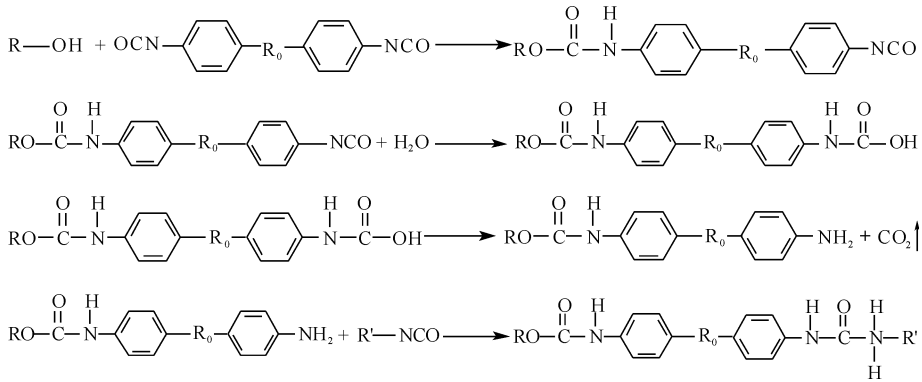
在此反应中,多羟基化合物的加入量是关键的技术参数。加入多羟基化合物越多,则产物羟值越高,但粘度也会越大,且成本越高;而多羟基化合物加入过少,则醇解物羟值太小,或放置一段时间后会凝结成固体。

泔水油与多羟基化合物不同的物质的量比对醇解物的粘度和羟值影响试验结果见表3。从表3可以看出,当物质的量比为1.00 : (0.25~1.00) : 0.60时,得到的醇解物在室温(25~33℃)下为固体或放置2~3 d后有固体产生,说明醇解不完全;当其物质的量比为1.00 : 0.70~1.00 : 1.00时,得到的醇解产物在常温下一直为液体,无固体产生,但随着多羟基化合物物质的量比的增加粘度随之增加,且当泔水油与多羟基化合物物质的量比达到1.00 : 1.00时粘度急剧升高,SP8的粘度已达464.7 mPa · s,将会增加后续配制的预聚体粘度,在包膜时容易导致肥料颗粒间粘结。SP5~SP6的粘度不影响后续包膜,且羟值已能满足试验要求,因此采用SP5、SP6做后续相关试验。

2.3 3 种醇解涌水油与多聚异氰酸酯不同配比制备的膜的渗透性能

醇解涌水油与多聚异氰酸酯反应制备膜材预聚体,通过吸收空气中的水分或与醇解涌水油中的羟基反应固化成膜,反应中,醇解涌水油与多聚异氰酸

酯的配比直接影响膜的性能。多聚异氰酸酯所占比例过大,固化时由于大量 CO₂ 的释放将增加膜的通透性,且由于多聚异氰酸酯价格较高将导致膜材成本高;而醇解涌水油所占比例过大则会影响膜的固化。其反应如下:



通过对醇解涌水油与多聚异氰酸酯混合后成膜情况的研究发现,醇解涌水油 SP5 和 SP6 与多聚异氰酸酯质量比为 1.50 : 1.00 ~ 3.00 : 1.00 均可以制成膜,且成膜固化情况良好。故针对上述比例制成的膜进行了尿素饱和溶液渗透性能的试验,结果见图 1。

涌水油制得膜的尿素透过量测定结果显示,随着涌水油羟值的增加,其膜的通透性降低,养分控释性能增强。从膜材预聚体 4 种涌水油加入比例对膜尿素透过量数值来看,醇解涌水油与多聚异氰酸酯质量比 1.50 : 1.00 与 2.00 : 1.00 制得的膜尿素透过量十分接近:图 1 中,SP5 : M 为 1.50 : 1.00 和 2.00 : 1.00 时 7 d 尿素的累计透过量分别为 0.213 和 0.214 g,14 d 透过量分别为 0.225 和 0.226 g,SP6 中这 2 种配比的尿素累计透过量亦十分接近。这一结果表明,醇解涌水油与多聚异氰酸酯质量比为 1.50 : 1.00 和 2.00 : 1.00 所制得的膜通透性相似,从降低成本考虑,选用醇解涌水油与多聚异氰酸酯质量比 2.00 : 1.00、2.50 : 1.00 和 3.00 : 1.00 的配比进行后续包膜尿素试验。

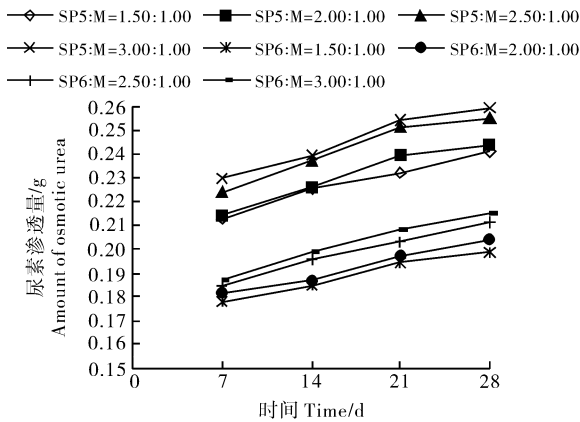


图 1 2 种涌水油醇解物 (SP5、SP6) 与多聚异氰酸酯 (M) 不同比例所制膜尿素饱和溶液中尿素的累积透过量
Fig. 1 Urea accumulative transit dose of different kinds of film from two kinds of alcoholysis hogwash oil (SP5 and SP6) to different mass ratio polyisocyanate (M)

从图 1 中可以看出,所有处理前 7 d 的尿素累计透过量较大,后期透过量变小,这与前期膜两侧渗透压较大而随着下层蒸馏水侧尿素的增加两侧渗透压差变小有关。从各处理的尿素累计渗透量来看,随着膜材预聚体中醇解涌水油所占比例的增加,尿素累计透过量也增加,表明膜的通透性随膜材预聚体中醇解涌水油的增加而增强。2 种不同羟值的醇

2.4 不同配比膜材的包膜尿素水中的氮素释放特性

表 4 是以 2 种醇解涌水油 (SP5、SP6) 与多聚异氰酸酯按 2 种不同配比配制的膜材预聚体与膨润土制得的 6 种包膜尿素水中溶出率测定结果。从表 4 可以看出,6 种包膜尿素初次溶出率为 8.95% ~ 11.10%,符合欧洲标准委员会 (CEN) 对缓/控释肥料初次溶出率不大于 15% 的要求。包膜控释肥初次溶出率的大小代表包膜层中大孔隙的多少,是包膜控释肥颗粒中膜层完整性的反应^[18],而膜的叠层致密程度影响养分的释放速度^[19]。测定结果表明这 6 种包膜尿素膜层的大孔隙较少,成膜性能较好。6 种包膜尿素在水中的 7 d 溶出率和微分溶出率分别在 35.77% ~ 42.11%、4.47% ~ 5.17% 之间,与

表 4 2 种醇解湍水油与多聚异氰酸酯
不同配比的包膜尿素水中溶出率

Table 4 Nitrogen dissolution rate of coated urea %

肥料样品 Fertilizer sample	24 h(初次) 溶出率 Dissolution rate of 24 h	7 d 溶出率 Dissolution rate of 7 d	微分溶出率 ¹⁾ Differential coefficient dissolution rate
SP5-2.00	10.03	38.07	4.67
SP5-2.50	10.74	38.98	4.71
SP5-3.00	11.10	42.11	5.17
SP6-2.00	8.95	35.77	4.47
SP6-2.50	9.22	36.11	4.48
SP6-3.00	10.57	38.46	4.65

$$1) \text{微分溶出率} = \left(\frac{\text{累积养分溶解量}}{\text{试样中养分含量}} \times 100 - \text{初级溶出率} \right) \times \frac{1}{\text{放置天数} - 1} \times 100\%$$

Differential coefficient dissolution rate =

$$\left(\frac{\text{Accumulative total dissolution nutrient}}{\text{Total nutrient of test sample}} \times 100 - \text{Dissolution rate of 24 h} \right) \times \frac{1}{\text{days of soak} - 1} \times 100\%$$

完全用聚合物包膜、价格昂贵但性能优良的包膜控释肥相比有所偏大,而对于以无机矿物为主要包膜材料(本试验中膨润土占包膜层的 80%左右)的包膜尿素而言已是难得的优良控释性能。

从 2 种醇解湍水油为原料的包膜尿素水中溶出率结果来看,羟值较高的 SP5 小于羟值较低的 SP6,表明控释性能前者优于后者。同种醇解湍水油则随着膜材预聚体中多聚异氰酸酯比例的增加尿素溶出率减少,控释性能增强。

3 讨论

在世界范围内,缓控释肥生产与消费的制约条件是产品价格^[20],而导致包膜控释肥价格昂贵的主要原因有两方面,一是以聚合物为主的包膜材料价格昂贵,二是主流生产工艺复杂(如流化床工艺),能耗大,溶剂回收困难等。针对控释肥生产成本中存在的上述两方面问题,郑州大学通过肥包肥的方式实现养分的缓释,先后开发出以钙镁磷肥、部分酸化磷矿粉、磷酸铵镁包裹尿素或硝铵的包裹型复合肥料,产品远销美国、日本等国外市场^[21];北京农林科学院在高聚物包膜材料方面进行改进,用废旧塑料作为包膜材料,自行研制出相应设备和工艺,大幅度降低了聚合物包膜成本而产品控释性能良好^[22];笔者所在的研发团队 1999 年研发出包膜肥的固-液反应成膜技术并获得国家发明专利,利用

常规开放式设备在常温和无溶剂条件下反应成膜获得成本低而肥效好的包膜控释肥^[23-24];近年来不断在反应成膜材料上进行改进,本研究通过湍水油改性制备反应成膜膜材即是这方面的尝试。

湍水油污染环境并威胁人体健康,以其为原料研制包膜控释肥膜材既为湍水油开拓了一条全新的资源化利用途径,同时可为包膜控释肥提供廉价包膜材料以突破高成本技术瓶颈,促进这一环境友好型肥料的推广应用。本研究的结果显示,通过湍水油改性并与多聚异氰酸酯预聚作为液体粘结剂,与廉价的无机矿物通过反应成膜制备的包膜尿素样品水中初期(24 h)溶出率均可达到缓释肥料国家标准 GB/T23348-2009 不大于 15%的要求,表明具有较好的控释效果。膜材预聚体中醇解湍水油所占比例可达到 75%,使包膜材料中价格较高的多聚异氰酸酯用量降至包膜肥产品质量的 2%以下,从而大幅度降低了膜材成本;由于包膜肥料生产工艺采用独特的反应成膜工艺,加工成本远低于常规流化床工艺和硫包衣工艺,因而将具有较大的成本优势。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 赵秉强,张福锁,廖宗文,等. 我国新型肥料发展战略研究[J]. 植物营养与肥料学报,2004,10(5):536-545.
- [3] 张民,史衍玺,杨守祥,等. 控释和缓释肥料的研究现状与进展[J]. 化肥工业,2003,28(5):27-30.
- [4] 汪习生,罗继权. 餐饮泔水油及废动植物油下脚料深加工利用大有可为[J]. 再生资源研究,2001,3(3):24-26.
- [5] 王延耀,李里特. 废食用油再利用的研究现状与发展趋势[J]. 粮油加工与食品机械,2003(11):45-47.
- [6] GUI M M, LEE K T, BHATIA S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock[J]. Energy,2008,33:1646-1653.
- [7] PENG B X, SHU Q, WANG J F, et al. Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis[J]. Process Safety and Environment Protection,2008,86:441-447.
- [8] MENG X M, CHEN G Y, WANG Y H. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test[J]. Fuel Processing Technology,2008,89:851-857.
- [9] ZHANG Y, DUBE M A, MCLEAN D D, et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. economic assessment and sensitivity analysis[J]. Bioresource Technology,2003,90(3):229-240.
- [10] 余灯华. 高酸值废油脂制备生物柴油工艺研究进展[J]. 现代化工,2007,27(Suppl 2):117-120.
- [11] 吕凡,何晶晶,邵立明. 废食用油脂作生物柴油原料的可行性分

- 析[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(2): 9-15.
- [12] 尹平河, 王桂华, 赵玲, 等. GC-MS法鉴别食用油和餐饮业中废弃油脂的研究[J]. 分析实验室, 2004, 23(4): 8-11.
- [13] KANG E C, PARK S B, SUN X S, et al. Curing behavior of urea-formaldehyde resin modified with cooking waste oil-based pMDI prepolymer and its influence on particleboard properties [J]. Forest Products Journal, 2007, 57(6): 51-58.
- [14] 毛小云, 廖宗文, 谷文祥. 一种包膜控释肥的生产方法: 中国, ZL200510011978. 9[P]. 2008-11-12.
- [15] 陈娟, 毛小云, 王德汉, 等. 控释肥的物理-生化复合控释技术及其效果研究[J]. 华中农业大学学报, 2009, 28(3): 300-305.
- [16] 熊又升, 陈明亮, 熊桂云, 等. 包膜控释肥料养分释放速率测定方法的研究[J]. 华中农业大学学报, 2000, 19(5): 442-444.
- [17] 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.
- [18] 山添文雄, 越野正义, 藤井国博. 肥料分析方法详解[M]. 修订版. 北京: 化学工业出版社, 1983: 483-486.
- [19] 熊又升, 陈明亮, 袁家富, 等. 包膜肥料膜结构及养分释放动力学特性[J]. 华中农业大学学报, 2008, 27(6): 736-740.
- [20] 许秀成. 缓释、控释肥料生产、使用前景展望[J]. 磷肥与复肥, 2006, 21(6): 9-11.
- [21] 许秀成, 李荫萍, 王好斌. 包裹型缓释/控制释放肥料专题报告第三报包膜(包裹)型控制释放肥料各国研究进展(续)4. 中国[J]. 磷肥与复肥, 2001, 16(4): 4-8.
- [22] 徐秋明. 利用废旧塑料包膜控缓释肥料[J]. 中国农资, 2005(4): 51-53.
- [23] 毛小云, 冯新, 王德汉, 等. 固-液反应包膜尿素膜的微结构与红外光谱特征及氮素释放特性研究[J]. 中国农业科学, 2004, 37(5): 704-710.
- [24] 冯新, 毛小云, 卢其明, 等. 麦饭石混合物包膜尿素的肥效及成膜理化特征研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(4): 508-513.

Preparation and Releasing Capability of Solid-Liquid Reaction Coated Controlled-Release Fertilizers Films from Hogwash Oil

MAO Xiao-yun^{1,2} MO Li-ping² GU Wen-xiang² XU Yong-jun³ LIAO Zong-wen^{1,2}

1. College of Resources and Environmental Sciences, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2. Institute of Biomaterial/College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou, 510642, China;

3. Faculty of Chemical Biotechnology, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China

Abstract The preparation techniques of slow/controlled-release fertilizers films with hogwash oil as the starting material was studied. Six coated urea were prepared through solid-liquid reaction, and their controlled-release capability of nitrogen was researched with water dissolution. Results showed that the maximum recovery rate of hogwash oil can be obtained by addition of sulphuric acid 2.6%, water 40%, and then water washing six times. Sulphuric acid is more economic than phosphate acid. Alcoholysis hogwash oil with suitable viscosity and hydroxyl value can be got when hogwash oil reacts with polyisocyanate (mole ratio (1.0 : 0.7)-(1.0 : 0.9)); The characteristic films made from prepolymer of alcoholysis hogwash oil and polyisocyanate with bentonite were determined by nitrogen transiting dose of the saturated urea solution, and the membrane permeability was increased along with the proportion of alcoholysis hogwash oil. Six coated urea with well controlled-release effect for water dissolution rate could be produced along with two kind hydroxyl value alcoholysis hogwash oil and two ratio of hogwash oil to polyisocyanate (mass ratio: 2.5 : 1.0 and 3.0 : 1.0), the dissolution rate in water is 8.9%-11.1% in 24 h, seven days cumulate ones is 35.7%-42.1%.

Key words hogwash oil; coated controlled-release (films) materials; controlled-release capability