

# 基于不同辅料和基料的肥料包裹剂的防潮效果评价

张 灿<sup>1,2</sup>, 伍 华<sup>1</sup>, 木 强<sup>1</sup>, 杜令攀<sup>1,2</sup>, 彭丽群<sup>1,2</sup>, 刘润哲<sup>1,2</sup>

(1. 云南磷化集团有限公司, 云南 昆明 650600; 2. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 云南 昆明 650600)

**[摘要]** 为探寻绿色可持续、成本低廉的新型肥料包裹剂, 选择棕榈蜡、软脂酸替代石蜡作为包裹剂辅料, 在此基础上探究利用植物沥青作为矿物沥青基料的代替品, 对比评价由不同辅料和基料组成的包裹剂的相关性能。各方面综合比较后发现, 由植物沥青和棕榈蜡组成的包裹剂具有较好的性能, 能够在生产上更好的作用于磷肥的防潮、亮度保护, 且更易于降解。此外, 改变包裹剂其他组分物质或比例有助于优化植物沥青包裹剂性能。

**[关键词]** 包裹剂; 辅料; 基料; 降解; 棕榈蜡; 植物沥青; 磷肥

**[中图分类号]** TQ440.4 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2024) 10-0035-05

## Evaluation of moisture-proof effects of fertilizer wrapping agents based on different auxiliary materials and base materials

ZHANG Can<sup>1,2</sup>, WU Hua<sup>1</sup>, MU Qiang<sup>1</sup>, DU Lingpan<sup>1,2</sup>, PENG Liqun<sup>1,2</sup>, LIU Runzhe<sup>1,2</sup>

(1. Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming 650600, China; 2. National Engineering and Technology Research Center for the Development & Utilization of Phosphorous Resources, Kunming 650600, China)

**Abstract:** In order to explore a new type of green, sustainable and low-cost fertilizer wrapping agent, palm wax and palmitic acid are selected as auxiliary materials instead of paraffin wax, and plant asphalt is used as a base material instead of mineral asphalt, and the relevant performance of wrapping agents composed of different auxiliary materials and base materials are compared and evaluated. After comprehensive comparison of all aspects, it is found that the wrapping agent composed of plant asphalt and palm wax has better performance, and can be better used in the production of moisture-proof, brightness protection of phosphate fertilizer, and more easily degraded. In addition, it is helpful to optimize the performance of the plant asphalt wrapping agent by changing the proportion of other components of the wrapping agent.

**Key words:** wrapping agent; auxiliary material; base material; degradation; palm wax; plant asphalt; phosphate fertilizer

## 0 引言

化肥作为农作物生长发育必需的营养物质<sup>[1]</sup>, 为植物高效成长提供所需的各种元素。磷铵作为一种重要的肥料, 以较高的磷和氮元素含量在化肥领域发挥着至关重要的作用<sup>[2]</sup>, 特别是磷酸二铵的作用更是突出。然而, 化肥存储、使用过程中存在易吸水产生结块、养分释放快而难以控制等问题。包裹剂的发明有效解决了这一问题<sup>[3]</sup>, 降低了磷肥在生产工序、运输和贮藏环节、施用过程中的吸潮结块、泛白、色度衰减快、养分流失快等问题<sup>[4]</sup>。随着对其使用效果的进一步研究发现, 组成包裹剂的部分原料依赖于不可再生、不易降解的石油进行加工制取, 不仅工艺过程精细、要求高, 且还含有一些杂质, 这对包裹剂的可持续使用和采购成本提出

了挑战<sup>[5]</sup>。同时, 大部分包裹剂都是以矿物沥青作为主要的基底物质, 矿物沥青通过石油提炼获得, 主要成分为难降解的烷烃和芳香烃化合物, 因难以被微生物或真菌分解而长期存在于土壤中形成污染源<sup>[6]</sup>。同时, 随着石油存量减少, 也提高了原材料成本, 并增加了可持续化利用的难度。此外, 包裹剂的其他组分也存在相同的问题<sup>[7]</sup>。

为此, 在确保原有包裹剂效果的基础上, 研究

**[收稿日期]** 2024-07-01

**[作者简介]** 张 灿(1995-), 男, 云南昆明人, 硕士, 从事磷矿选矿技术研究。E-mail: bfzcan@126.com

**[通信作者]** 刘润哲(1984-), 男, 河南汝南人, 博士, 高级工程师, 从事磷资源开发利用研究。E-mail: liurunzhe@126.com

**[基金项目]** 云南省磷资源技术创新中心(202305AK340002)

开发来源丰富、绿色无污染、可直接使用的原料作为包裹剂辅料的替代品,同时,开发绿色可降解、性能更佳的包裹剂也显得至关重要<sup>[8-9]</sup>。经查阅相关资料得知,棕榈蜡主要由脂肪酸酯、脂肪醇、脂肪酸等组成,含有较高的饱和脂肪酸,熔点一般在82~86℃,具有良好的润滑性能和防水性能<sup>[10]</sup>,还具有较好的生物降解性,能增强养分的控制释放能力,在肥料粒子表面成膜性更好;软脂酸也有与棕榈蜡类似的作用,熔点在61.0~62.5℃,具有优良的润滑性和稠化性,大多来源于可再生的植物油或动物脂肪,且两者都不溶于水的性能十分符合包裹剂原料的要求<sup>[11]</sup>。另一方面,基料作为包裹剂占比最大的组分,其本身的性质对包裹剂各方面性能具有关键性的影响。植物沥青相较于矿物沥青具有来源广泛、可再生性强、经济环保的优势,其主要成分为树脂、油脂、芳香烃等植物成分,易被分解,所以选择植物沥青代替矿物沥青作为包裹剂的基底材料,其环保意义重大<sup>[12]</sup>。

为逐步探索满足绿色可降解环保要求的包裹剂<sup>[13]</sup>,更进一步提高包裹剂的可降解性、可持续性和经济实用性,先分别在矿物沥青、矿物油和复合酯混合物中加入石蜡、棕榈蜡和软脂酸制备包裹剂,然后再选择植物沥青作为基料制备包裹剂,对几种以不同辅料和基料组成的包裹剂包覆磷肥的效果比较后发现,植物沥青类包裹剂较矿物沥青类包裹剂对磷肥具有更好的保护作用,且易于降解,含有棕榈蜡和植物沥青的包裹剂各方面性能相对较优。

## 1 实验方法

### 1.1 原材料

磷肥,磷酸二铵(DAP);基料,植物沥青(四川某植物沥青所提供)、矿物沥青(采购自云南某公司);表面活性剂,复合酯;辅料,矿物油、石蜡、棕榈蜡、软脂酸。

### 1.2 仪器设备

烧杯(100 mL)、电子天平(LT 5001)、电子调温万用电炉(DK-98-II)、糖衣机(BY-300)、数显恒温水浴锅(HH-S4)、转动黏度测试仪(NDJ-1D)、恒温恒湿箱(RQM-1000)、标准分光测色仪、培养皿、压力套筒(M20)、破碎压力机(YDS-M)。

### 1.3 包裹剂的制备

按一定比例分别称取3份矿物沥青、矿物油、复合酯于100 mL烧杯中,分别加入等量的石蜡、棕榈蜡、软脂酸3种原材料,制备3种包裹剂;随

后再用植物沥青替代矿物沥青制备3份含不同辅料的包裹剂。把烧杯置于60~80℃的电子调温万用电炉上加热搅拌混匀,制备植物沥青基底类包裹剂时加热温度为40~50℃,待熔化后恒温持续加热搅拌30 min,保温留置待用。

### 1.4 包裹化肥工艺

取云南某公司某厂生产的磷酸二铵(DAP)7份,每份100 g,1份作空白对照样,另外6份依次倒入糖衣机中,把6种包裹剂按照27 kg/t的用量加入60~80℃的糖衣机中搅拌5 min,待所有化肥颗粒表面都包覆包裹剂后取出,冷却后留作测试。

### 1.5 各项性能测试

#### 1.5.1 包裹剂溶解性能测试

分别将未被包裹和已被包裹的磷肥等量(包裹剂量另计)放置于盛有100 mL水的烧杯中,温度为室温,观察并记录磷肥、包裹剂的溶解情况。

#### 1.5.2 包裹剂黏度性能测试

先将各包裹剂加热到60℃,再分别取10 mL各类包裹剂倒入内部装有转子的旋转黏度测试仪的转筒中,将转筒5/6的部分垂直放置于60℃的数显恒温水浴锅中加热,待温度恒定后,从最小转速开始依次测量不同包裹剂的黏度,测定时间为4 min,最后取最高转速下的黏度作为包裹剂在该温度条件下的黏度。

#### 1.5.3 包裹剂防潮性能测试

取6个空培养皿并测量其质量( $m_1$ ),再分别称取表面无包裹剂、含有不同包裹剂的肥料( $m_2$ )放置于培养皿中,然后将培养皿放置于40℃、相对湿度80%的恒温恒湿箱内保持一定时间,前5 h内每隔1 h称量样品和培养皿的质量( $m_3$ ),后面隔一段时间取一次样。计算肥料吸潮率:

$$\text{吸潮率} = (m_3 - m_1 - m_2) / m_2 \times 100\% \quad (1)$$

#### 1.5.4 包裹剂色度性能测试

按色度皿2/3的体积取被不同包裹剂包覆的磷肥放置于色度测试仪测试口,盖上盖子后按下测试按键,测试磷肥表面包裹剂的明度值 $L$ 以及色度值 $a$ 、 $b$ ,每个样品测3次,取平均值,白度按照Hunter白度公式计算:

$$\text{白度值} = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2} \quad (2)$$

#### 1.5.5 包裹剂光泽持久性测试

分别取被包裹剂包覆的磷肥以及空白磷肥50 g放入对应的培养皿中,再放置于40℃、相对湿度为80%的恒温恒湿箱里观察,记录样品失去光泽的时间。

## 2 结果与分析

### 2.1 包裹剂包覆磷肥的完全溶解时间

不同包裹剂包覆磷肥的完全溶解时间见表1, 其中矿物沥青-石蜡(KS)包裹化肥实验时, 由于条件控制不准确, 所得实验数据没有参考意义, 结果未列出(下同)。由表1中结果可知, 磷酸二铵未被包裹剂包覆时, 能够短时间内完全溶解于水中, 而被包裹剂包覆后完全溶解时间延长, 说明包裹剂本身的疏水性会延长磷肥在水中的溶解时间。包裹矿物沥青-棕榈蜡(KZ)、矿物沥青-软脂酸(KR)的磷肥完全溶解时间比植物沥青-石蜡(ZS)、植物沥青-棕榈蜡(ZZ)和植物沥青-软脂酸(ZR)更长, 且磷肥溶解后, 包裹剂KZ、KR始终在水中呈难溶的黑褐色悬浮物状态, 而ZS、ZZ、ZR则与水混合形成共溶液态。这表明以矿物沥青为基底物质的包裹剂在肥料的施用过程中能够较长时间降低肥料进入土壤中的量, 便于被农作物缓慢吸收, 而以植物沥青为基底物质的包裹剂则只能在相对较短的时间内降低肥料进入农作物的量; 但肥料溶解后, 植物沥青基底类包裹剂不会大量残存在土壤中, 而矿物沥青基底类包裹剂则以难溶难降解的物质长期存在于土壤中。

表1 不同包裹剂包覆磷肥的完全溶解时间

Table 1 Complete dissolution time of phosphate fertilizers with different wrapping agents

序号	包裹剂		肥料质量/g	肥料完全溶解时间/h
	组成	存在形式		
1			25.03	0.40
2	矿物沥青-棕榈蜡(KZ)	难溶于水	25.11	12.21
3	矿物沥青-软脂酸(KR)	难溶于水	25.08	13.86
4	植物沥青-石蜡(ZS)	油水混合	25.12	6.10
5	植物沥青-棕榈蜡(ZZ)	油水混合	25.19	5.30
6	植物沥青-软脂酸(ZR)	油水混合	25.13	8.20

### 2.2 包裹剂黏度性能比较

不同包裹剂的黏度性能见表2。分析表2数据可知, 在相同条件下, 相同基料和表面活性剂、不同辅料的包裹剂中, 以矿物沥青基底类包裹剂中含有石蜡的包裹剂有最高的黏度, 而植物沥青中含有石蜡的包裹剂则黏度最低; 矿物沥青中含有软脂酸的包裹剂黏度最低, 而植物沥青中含有软脂酸的包裹剂黏度最高, 含有棕榈蜡的不同包裹剂的黏度则居中。矿物沥青中含有和石蜡结构相似的脂肪烷烃, 植物沥青中含有跟软脂酸类似骨架的脂肪酸, 彼此之间有较好的相似相容性, 有助于促进分子之

间的紧密度, 进而提高黏度。矿物沥青-棕榈蜡包裹剂也有较高的黏度。同时, ZS、ZZ和ZR3种植物沥青基底类包裹剂的黏度都相对较低, 而以KS、KZ、KR为代表的矿物沥青基底类包裹剂的黏度则较高, 前三者和后三者仅基底物质不一样却导致黏度差异较大, 这主要是由于矿物沥青的组分多为高分子高黏度物质, 而植物沥青组分的分子量相对较小, 且常温下为液态, 而且沥青作为基料在包裹剂的组分中所占比重较大, 因此当包裹剂产品中其他组分含量相同时其黏度由所使用的沥青种类和包裹剂各组分之间的亲和性决定。黏度高、各组分亲和性强的包裹剂可以有效地阻碍被包裹肥料粒子外部水分和内部磷肥的作用, 从而提高了对磷肥的防潮、肥效释缓性能。

表2 不同包裹剂的黏度性能

Table 2 Viscosity properties of different wrapping agents

序号	包裹剂	温度/°C	最大转速/(r·min <sup>-1</sup> )	黏度/(mPa·s)
1	KS	60	100	1 248.9
2	KZ	60	100	1 246.1
3	KR	60	100	1 016.3
4	ZS	60	100	29.6
5	ZZ	60	100	48.1
6	ZR	60	100	58.9

### 2.3 包裹剂防潮性能比较

以矿物沥青为基料的包裹剂的防潮性能对比见图1。根据图1可知, 包裹KZ、KR包裹剂的磷肥吸潮率低于无包裹剂的磷肥; 在66 h以前KZ包裹的磷肥吸潮率低于KR包裹的磷肥, 66~72 h KR包裹的磷肥吸潮率与KZ相近, 这说明以矿物沥青为基底、棕榈蜡为辅料的包裹剂的防潮效果相对较好, 且从贮藏时间角度来讲, 该包裹剂更有利于磷

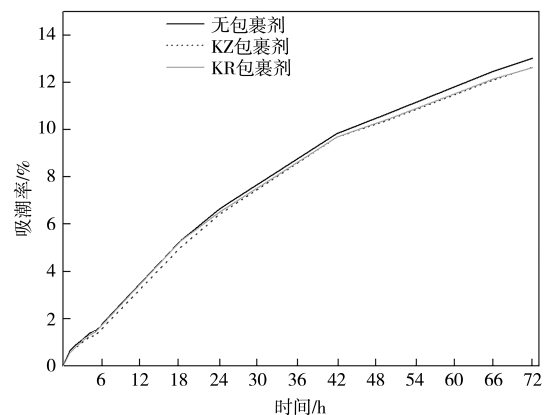


图1 矿物沥青基料类包裹剂包覆的磷肥吸潮率  
Fig. 1 Moisture absorption of DAP with wrapping agent based on mineral asphalt

肥长期放置。

以植物沥青为基料的包裹剂的防潮性能对比见图2。根据图2可知，在0~5 h内，包裹ZS、ZZ和ZR的吸潮率差值较小，且吸潮率都在2%以下，对磷肥的抗吸潮效果较好；在5~43 h，包裹剂包覆磷肥的吸潮率大小为ZZ<ZS<ZR；在43~48 h，ZZ和ZS包覆的磷肥吸潮率相近，且比ZS的低；在48~52 h，包裹剂包覆磷肥的吸潮率大小为ZS<ZZ<ZR。另外，不论是在图1还是图2中，包裹KZ和KR的磷肥吸潮率、包裹ZZ和ZS的磷肥吸潮率在整个时间段内的差值较小，与表2对比可知，黏度较高的包裹剂防潮效果不一定较好；防潮效果还与材料的疏水性有关，三种材料的疏水性强弱关系为石蜡<棕榈蜡<软脂酸。

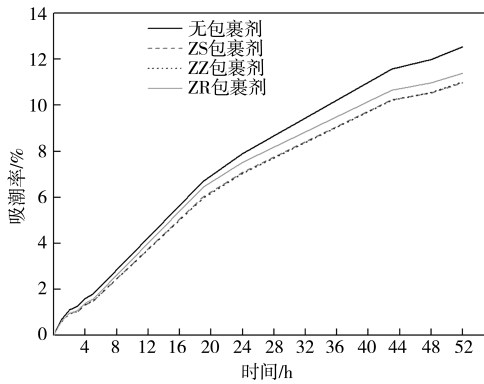


图2 植物沥青基料类包裹剂包覆的磷肥吸潮率

Fig. 2 Moisture absorption of DAP with wrapping agent based on plant asphalt

无包裹剂磷肥与不同辅料和基料包裹剂包覆的磷肥吸潮率差值见图3。由图3结果可知，包裹ZZ的DAP超过5 h以后，与未包裹磷肥的吸潮率差值逐渐增大，说明其防吸潮效果较好。不论是在矿物沥青基料还是植物沥青基料的包裹剂中，棕榈蜡的防吸潮效果始终比软脂酸强；从长期贮存磷肥和可降解的角度来看，含有植物沥青和棕榈蜡的包裹剂效果较佳。

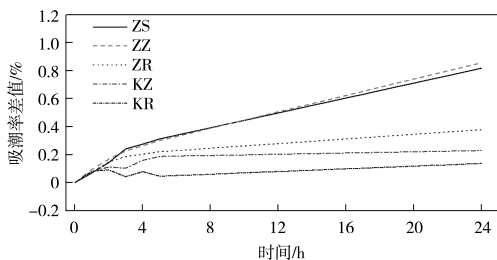


图3 无包裹剂磷肥与不同包裹剂包覆磷肥吸潮率差值

Fig. 3 Difference of moisture absorption between DAP without wrapping agent and DAP with wrapping different agents

### 2.4 包裹剂白度性能比较

不同包裹剂包覆的磷肥明度和白度性能见表3。根据表3的数据分析可得，以矿物沥青为基料的不同包裹剂包覆的化肥的明度和白度大小关系为：未包裹>KZ>KR，说明包裹有包裹剂的化肥比无包裹剂的化肥有更好的抗泛白效果，含软脂酸的包裹剂对磷肥的防泛白能力比含棕榈蜡的包裹剂更好。对比以植物沥青为基料的不同包裹剂对磷肥的防泛白效果可知，其明度和白度大小关系为：ZS>ZR>ZZ，同时，对比无包裹剂包覆的磷肥白度和色度，棕榈蜡在对磷肥的防泛白效果中有较好的作用。此外，对于同一辅料不同基料的包裹剂而言，含有矿物沥青的包裹剂在降低磷肥明度和白度方面比植物沥青基料类包裹剂有更佳的效用。

表3 不同包裹剂包覆的磷肥明度和白度性能  
Table 3 Comparison of lightness and whiteness properties of DAP with different wrapping agents

序号	包裹剂	磷肥指标			
		明度L	色度a	色度b	白度
1	无	34.45	4.06	9.20	33.68
2	KZ	27.44	4.97	11.56	26.36
3	KR	27.32	4.85	11.42	26.27
4	ZS	33.90	4.45	12.00	32.67
5	ZZ	31.94	4.48	11.05	30.90
6	ZR	32.70	4.47	11.43	31.59

### 2.5 包裹剂光泽保持时间比较

对不同包裹剂包覆的磷肥表面的光泽保持时间持续观察和记录，结果见表4。由表4可知，5种包裹剂都有一定周期的光泽保持时间，其中，在矿物沥青基料包裹剂中，KR包裹磷肥光泽保持时间最长，达61 d。而在以植物沥青为基料的包裹剂中，光泽保持时间结果依次为ZS>ZR>ZZ。同时发现，在同一辅料条件下，矿物沥青基料的包裹剂对磷肥表面的光泽保持时间要长于植物沥青基料类包裹剂。

表4 不同包裹剂光泽保持时间比较  
Table 4 Comparison of gloss retention time of different wrapping agents

序号	包裹剂	磷肥光泽保持时间/d
1	KZ	58
2	KR	61
3	ZS	58
4	ZZ	51
5	ZR	53

### 3 结论与展望

以不同的原料分别代替原包裹剂中的基料和辅料,从而在原有包裹剂的基础上探究满足绿色可降解、来源广泛、成本低廉、综合性能相对较优的新型包裹剂。通过对比矿物沥青或植物沥青中含有软脂酸、棕榈蜡、石蜡的包裹剂包覆磷肥和未包裹磷肥的各项实验结果,发现在矿物沥青基料类包裹剂中以含有棕榈蜡的包裹剂防潮性能较优,在植物沥青基料类包裹剂中含有棕榈蜡的包裹剂在防吸潮性、防泛白以及光泽保持时间方面效果最佳,而此外,要想更进一步提升植物沥青类包裹剂对磷肥的防吸潮、防泛白性能以及延长色度保持时间等,需要改变包裹剂其他组分的种类和含量。植物沥青类包裹剂的绿色可降解性是下一步包裹剂发展的方向,对磷肥生产、农业和生态等领域有着重要的意义。

#### [参考文献]

- [1] 李允亮,裴戌,李永涛,等.有机替代化肥对作物生长及土壤养分的影响[J].农业工程技术,2023,43(25):22-24.  
LI Y L, PEI X, LI Y T, et al. Effects of organic substitution of fertilizer on crop growth and soil nutrients [J]. Agricultural Engineering Technology, 2023, 43(25): 22-24.
- [2] 李博.从2019世界磷肥和复合肥产业发展大会看全球化肥产业——要与农业,资源,环境协同发展[J].中国农资,2019(38):15.  
LI B. Global fertilizer industry: to develop in concert with agriculture, resources and environment from the perspective of 2019 World Conference on Phosphate Fertilizer and Compound Fertilizer Industry Development [J]. China Agri-production News, 2019(38): 15.
- [3] 汪敬恒,谷利敏,杨素芬,等.化学肥料防结块研究与应用[J].河南科学,2018,36(8):1200-1204.  
WANG J H, GU L M, YANG S F, et al. Research and application of chemical fertilizer wrapping prevention [J]. Henan Science, 2018, 36(8): 1200-1204.
- [4] 王仁宗,阮自斌,李淑华,等.应用多功能包裹剂提高肥料品质[J].磷肥与复肥,2012,27(4):85-87.  
WANG R Z, RUAN Z B, LI S H, et al. Application of multifunctional wrapping agent to improve fertilizer quality [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2012, 27(4): 85-87.
- [5] 李振兴,刘有智,冯霞.石蜡应用研究进展[J].精细与专用化学品,2011,19(12):46-48.  
LI Z X, LIU Y Z, FENG X. Research progress on the application of paraffin wax [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2011, 19(12): 46-48.
- [6] 柴丽娜,张文文,许端平,等.调理剂对多环芳烃污染黏性土壤热脱附的影响[J].环境科学研究,2023,36(1):72-80.  
CHAI L N, ZHANG W W, XU D P, et al. Effect of conditioner on thermal desorption of clayey soil polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Research of Environmental Sciences, 2023, 36(1): 72-80.
- [7] 刘国飞.复合肥防结块剂的研制及其防结块性能的研究[D].青岛:青岛科技大学,2017.  
LIU G F. Development of compound fertilizer anti-caking agent and its anti-caking performance [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017.
- [8] 李淑华,孙阳,吴初柱,等.新型化肥多功能包裹剂在磷酸二铵上的应用效果评价[J].磷肥与复肥,2018,33(3):19-20.  
LI S H, SUN Y, WU C Z, et al. Application effect evaluation of a new fertilizer multifunctional wrapping agent on diammonium phosphate [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2018, 33(3): 19-20.
- [9] 李书海,黄祥川,徐爱叶.浅析复合肥料结块原因及防结块剂的开发[J].化肥工业,2018,45(4):23-25.  
LI S H, HUANG X C, XU A Y. Analysis on caking causes of composite fertilizers and development of anti-caking agents [J]. Chemical Fertilizer Industry, 2018, 45(4): 23-25.
- [10] 杨帅帅,杨国龙,刘伟,等.棕榈酸单甘酯-巴西棕榈蜡大豆油凝胶热性质及结晶动力学研究[J].河南工业大学学报(自然科学版),2020,41(5):9-15,30.  
YANG S S, YANG G L, LIU W, et al. Study on thermal properties and crystallization kinetics of glyceryl palmitate-Carnauba wax soybean oil gel [J]. Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science), 2020, 41(5): 9-15, 30.
- [11] 刘哲峰,夏群康,周渝,等.复混肥防结块包裹剂的制备[J].化工技术与开发,2020,49(Z1):50-52.  
LIU Z F, XIA Q K, ZHOU Y, et al. Preparation of anti-caking wrapping agent for compound fertilizer [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2020, 49(Z1): 50-52.
- [12] 李廷刚,赵济平.废胎胶粉植物沥青用于筑路技术的研究[J].市政技术,2019,37(3):231-234.  
LI T G, ZHAO J P. Research on road construction technology of waste tire rubber powder plant asphalt [J]. Municipal Engineering Technology, 2019, 37(3): 231-234.
- [13] 曾琳钧,杨先,苟苹,等.环保型包裹剂在复合肥领域中的应用与展望[J].广州化工,2013,41(18):24-26.  
ZENG L J, YANG X, GOU P, et al. Application and prospect of environmental protection coating agent in compound fertilizer field [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(18): 24-26.