

◆ 提质增效产品创制技术 ◆

聚磷酸铵结块机制及防结块剂研发

杨旭东^{1,2}, 王凤霞^{3,4}, 王远方^{1,2}, 刘永昌^{1,2}, 王剑峰^{1,2}, 冯杰^{1,2}, 韩丽^{1,2}

- (1. 郑州大学 生态与环境学院, 河南 郑州 450001;
2. 郑州大学 河南省减污降碳协同工程技术研究中心, 河南 郑州 450001;
3. 瓮福(集团)有限责任公司, 贵州 贵阳 550000;
4. 中低品位磷矿及其共生资源高效利用国家重点实验室, 贵州 贵阳 550000)

[摘要] 低聚合度聚磷酸铵具有短链结构、低聚合性及全水溶性的特点, 可作为一种具有螯合作用和缓释效果的水溶性肥料, 由于其独特的物理化学性质, 聚磷酸铵表现出较强的吸湿性, 易结块。采用TG-DSC热分析仪、扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪探究了聚磷酸铵结块机制; 结合结块性能的快速测定方法, 开展了防结块剂开发实验, 成功制备了一种具有显著防结块效果的防结块剂。研究表明, 在聚磷酸铵中添加质量分数为0.5%的防结块剂, 可有效改善其结块现象, 同时不影响产品的质量性能。

[关键词] 聚磷酸铵; 结块机制; 防结块剂; 研发

[中图分类号] TQ442.14 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 04-0050-06

Mechanism of ammonium polyphosphate caking and development of anti-caking agentsYANG Xudong^{1,2}, WANG Fengxia^{3,4}, WANG Yuanfang^{1,2}, LIU Yongchang^{1,2},
WANG Jianfeng^{1,2}, FENG Jie^{1,2}, HAN Li^{1,2}

(1. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Research Centre of Engineering and Technology for Synergetic Control of Environmental Pollution and Carbon Emissions of Henan Province, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. Wengfu (Group) Co., Ltd., Guiyang 550000, China; 4. State Key Laboratory for Efficient Utilization of Middle and Low Grade Phosphate Rock and Its Associated Resources, Guiyang 550000, China)

Abstract: Low polymerization degree APP has the characteristics of short chain structure, low polymerization, and full water solubility. It can be used as a water-soluble fertilizer with chelating and slow-release effects. Due to its unique physical and chemical properties, APP exhibits strong hygroscopicity, which can easily lead to clumping. The caking mechanism of APP is investigated using TG-DSC thermal analyzer, scanning electron microscope, and Fourier transform infrared spectrometer; A rapid measurement method for anti-caking performance is used to develop an anti-caking agent, and a significant anti-caking agent is successfully prepared. The research results indicate that adding the anti-caking agent with a mass fraction of 0.5% to APP can effectively improve its caking phenomenon without affecting the quality performance of the product.

Key words: ammonium polyphosphate (APP); caking mechanism; anti-caking agent; development

0 引言

低聚合度聚磷酸铵 (APP) 包含磷酸铵、二聚磷酸铵、三聚磷酸铵和四聚磷酸铵等多种聚磷酸铵组分, 具有短链结构、低聚合性及全水溶性的特点, 可作为一种具有螯合作用和缓释效果的水溶性肥料^[1]。然而, 由于其独特的物理化学性质, APP表现出较强的吸湿性, 易导致肥料结块。这不仅给APP的生产、储存和运输带来了诸多不便, 更对农业施肥过程造成困难, 因吸湿引起的结块问题已成为企业亟待解决的难题^[2]。

针对影响APP结块的多种因素, 通常采取两种

途径来改善其防结块性能。第一种途径是通过优化操作工艺^[3], 包括改进干燥工艺以降低产品含水量; 应用先进的造粒技术以增大颗粒粒径, 从而减少颗粒间的接触面积来降低结块趋势; 改进包装和

[收稿日期] 2025-01-17

[作者简介] 杨旭东 (1997-), 男, 河北邢台人, 在读硕士研究生, 主要从事多孔材料的合成及其催化性能研究。

[通信作者] 韩丽 (1974-), 女, 河南商丘人, 教授, 硕士生导师, 主要从事多孔功能材料的研制及其在吸附和催化等领域的应用。

[基金项目] 黔科合中引地[2023]004 萃余磷酸梯级高值化利用技术创新中心

优化储存条件等。第二种途径是通过加入防结块剂^[4]来改善或消除APP的结块问题。基于无机盐防结块的经验,第一种途径的成本较高且效果有限,因此更倾向于采用第二种途径,即添加防结块剂以达到理想效果。

防结块剂的研发已有较长历史,常见的防结块剂包括以下几类。(1)无机防结块剂:惰性粉末类(如滑石粉和硅藻土),这类物质通过在颗粒表面形成隔离层,减少颗粒间的接触面积来防止结块;然而,由于需要较高的添加量,对产品质量影响较大,且经济效益不明显^[5]。无机盐类(如无水硫酸镁等),此类物质通过调节环境湿度、颗粒表面改性及离子效应来减少结块。(2)有机防结块剂:表面活性剂类(如烷基苯磺酸盐),表面活性剂的亲水端附着于肥料颗粒表面,疏水端朝向大气。一方面,疏水端能隔绝颗粒与空气中的水分接触;另一方面,亲水端可改善颗粒表面的润湿性,减少水分的积聚^[6]。高分子聚合物类(如聚丙烯酰胺和聚乙烯醇),这类物质在颗粒表面形成保护膜,增加颗粒的流动性,从而有效防止结块^[7]。(3)复合型防结块剂:复合型防结块剂由多种不同类型的防结块剂复配而成,结合了各类防结块剂的优点,以实现更优的防结块性能。

本研究对水溶性APP的结块机制进行了系统研究,筛选出价格低廉、防结块效果良好且不影响肥效的复合防结块剂,考察了温度、湿度以及防结块剂添加量对APP防结块效果的影响。

1 实验原理及方法

1.1 实验原理

无机盐类防结块剂通过其与化肥中水分发生部分或完全水合反应的特性,可有效降低化肥体系中的自由水含量,从而缓解溶解和毛细管吸附作用,达到防止化肥结块的目的。本研究选择价格低廉、无毒且易降解的两种无机盐和一种表面活性剂作为主要原料,通过正交实验设计对两种无机盐与表面活性剂的配比进行优化,最终确定各组分的最佳配比。

1.2 实验原料

APP,由瓮福(集团)有限责任公司提供;两种工业实验用无机盐防结块剂,外购;一种工业实验用表面活性剂防结块剂,外购。

1.3 实验方法

称取50g APP于多个试剂袋中,通过调整防结块剂原料的配比分别标记为样品2至样品20。每个样品中加入质量分数为0.5%的防结块剂,充分

混合均匀后,敞口于温度25℃、空气相对湿度45%的环境中静置24h。同时,以未添加防结块剂的APP作为1号空白对照样品。记录样品质量变化,其中 m_1 为初始质量, m_2 为放置24h后的质量。

吸湿率 K 的计算方法为:

$$K = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

1.4 表征

热重-差示扫描量热分析仪(TG-DSC,日本HITACHI STA200),主要用来测试样品质量变化和热量变化,通过实验样品热量的变化,得出其相转变温度和相转变焓,分析防结块剂对水溶肥样品相变的影响。在同一台仪器中,同时对样品进行热重和差示扫描量热分析。在实验过程中,样品在加热或冷却的同时,质量变化和热量变化被同步测量和记录,从而可以在一次实验中获得与温度相关的质量损失和热响应的双重数据。

扫描电子显微镜(SEM,捷克TESCAN MIRA LMS),主要用来观察样品的表面形貌及元素分布和比例。本实验使用场发射扫描电镜分析样品的表面形貌,以观察水溶肥样品经防结块剂处理前后的表面形貌变化。

傅里叶变换红外光谱法(FTIR,美国Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20),主要用来分析样品的化学结构组成,不同的化学键有其特定的振动频率,吸收红外光的频率也不同,因此可以用来分析样品的化学结构。

2 实验结果与讨论

2.1 聚磷酸铵结块机制探究

关于聚磷酸铵的结块机制,不同理论给出了不同的解释,目前较为常见的主要有以下两种观点。

晶体架桥理论:由日本学者Gamonde于1977年提出^[8],该理论认为,由于物理和化学因素的作用,复合肥晶体内部存在水分梯度,受外界温度、湿度等条件的影响,复合肥颗粒的物理和化学平衡发生变化,水分不断从晶体内部向颗粒表面迁移,或因颗粒表面吸收空气中的水分,导致颗粒表面反复发生溶解与重结晶,从而在颗粒间形成晶体架桥。随着时间推移,晶体间的相互生长进一步加剧,最终导致颗粒结块。

毛细管吸附机制:同年,Gamonde还提出了毛细管吸附理论^[9],该理论指出,复合肥颗粒由于存在毛细管吸附力,导致其间隙的饱和蒸汽压升高,促使颗粒表面溶解,形成饱和或过饱和溶液膜。当环境温度或压力发生变化时,由表面张力引起的凹

面效应使溶液向颗粒接触处移动，颗粒间通过交联作用黏结成块。该理论还认为，液体的表面张力越小，毛细管吸附力越弱，颗粒越不易结块。

此外，一些学者提出了扩散控制理论和塑性变形理论。近年来，随着电子扫描显微镜及其他高精度分析技术的发展，各种理论得到了进一步丰富和完善。然而，针对聚磷酸铵的结块机制，目前仍未形成统一结论。

尽管尚无定论，但学界普遍认为，聚磷酸铵的结块是由于接触点处发生的物理和化学变化所引起的。在这一点上，各种理论观点是一致的^[10]。影响磷酸铵结块趋势的因素包括产品成分、杂质含量、水含量、临界湿度、储存压力、温度、存放时间及颗粒大小的均匀性等。此外，产品的晶型特征也对其结块行为具有重要影响，使得结块机制更为复杂。

2.1.1 热重分析

APP的TG-DSC曲线如图1所示。TG曲线揭示了样品质量随温度变化的规律，而DSC曲线则反映了样品在不同温度下的热效应变化。

初始阶段：在约100℃时，TG曲线显示一个小的失重峰，此阶段主要是由于APP中的水分逐渐蒸发，属于初始失重阶段。

主要失重阶段：在216℃附近，TG曲线出现显著失重峰，对应于分解反应的起始，伴随着明显的质量损失。此时，APP开始分解，释放出氨气(NH₃)和水蒸气(H₂O)，单个链节(NH₄PO₃)的分解可表示为：

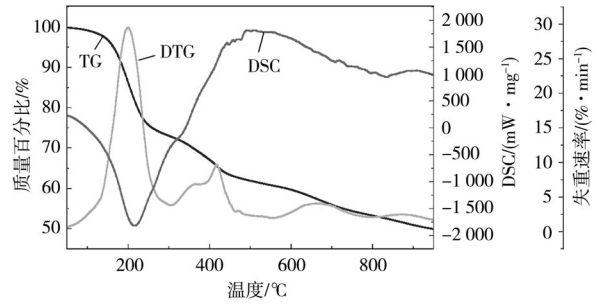


图1 APP的TG-DSC曲线

Fig. 1 TG-DSC curve of APP

同时，DSC曲线在该阶段出现负峰，表明该分解过程为吸热反应。此外，DTG曲线在此时有个最高峰，失重比例约为30%。

中间阶段：在约400℃时，DTG曲线显示出一个较小的失重峰，而DSC曲线同时表现出显著的吸热峰。此阶段APP进一步分解，生成磷酸(H₃PO₄)和磷酸盐，可能涉及的化学反应为：



最终阶段：随着温度进一步升高，APP持续发生失重，直至接近终点温度。在531℃时，DTG曲线显示另一个较小的失重峰，表明分解产物继续发生反应，最终形成炭化层。该炭化层在高温条件下具有一定的阻燃性能。

2.1.2 SEM分析

图2展示了APP的形貌结构及元素分布特征。图2中(c)(d)(e)分别显示O、P、N元素在APP中的分布情况，其中O和P元素含量较高，且在APP上分布较为密集。从图2中(a)(b)中可以观察到，

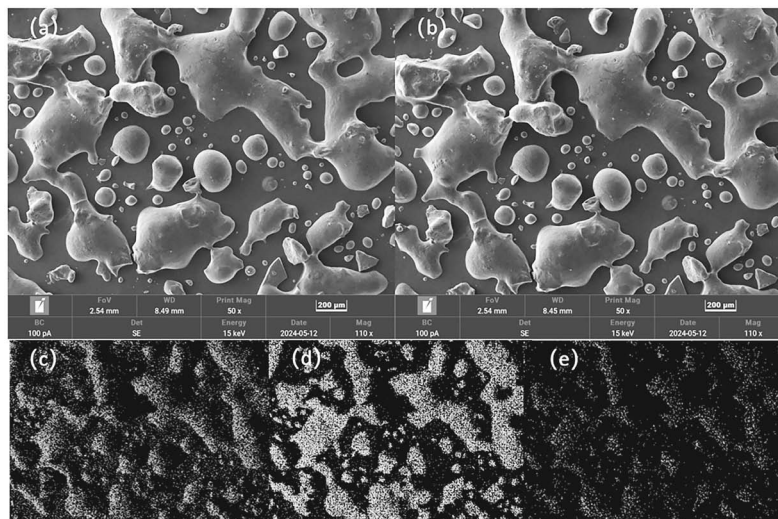


图2 APP的SEM图

Fig. 2 SEM images of APP

注：(a)(b)为APP的SEM图，(c)(d)(e)为(b)的映射图。

APP表面具有深浅不一的沟壑以及小孔状结构，呈现出较强流动性的外观。这种表面结构具有较高的表面能，对水分表现出较强的吸附作用。APP通过从空气中吸湿，在颗粒表面发生溶解和重结晶，导致颗粒间隙形成晶体架桥效应。颗粒表面在水分作用下逐渐溶解，形成饱和或过饱和溶液膜，颗粒间相互交联并黏结成块。此外，空气中的水分在孔道吸附力的影响下进入APP体系，进一步加剧了结晶与团聚过程，最终导致APP结块现象加重。

2.1.3 红外光谱分析

图3为APP的红外光谱图，其主要吸收峰分布如下： $3\ 200\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 区域的吸收峰通常归因于N—H伸缩振动，由胺基（—NH₂）或羟基（—OH）的伸缩振动引起，该区域较强的吸收峰表明样品中含有氨基或水分子； $1\ 128\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰与N—O伸缩振动相关； 525 cm^{-1} 处的吸收峰则对应于P—O—P骨架振动。

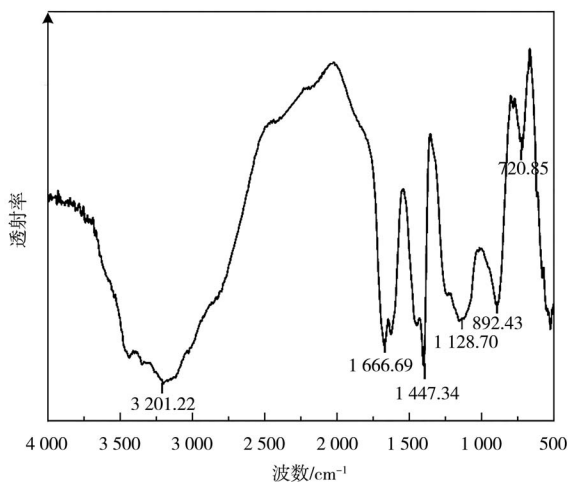


图3 APP的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of APP

2.1.4 小结

结合以上表征测试结果及APP本身所含的离子特性和独特结构，APP吸水可能有如下原因。

(1) 离子特性和水合作用。NH₄⁺的水合作用：APP中含有NH₄⁺，NH₄⁺具有较高的电荷密度和较强的极性，在与水接触时，NH₄⁺易吸引水分子中的氧，形成水合层。随着环境中水分子的增多，NH₄⁺的水合程度进一步增强，从而加剧APP的吸水现象。磷酸根（PO₄³⁻）的作用：作为APP的重要组成部分，磷酸根具有较强的负电性。磷酸根与水分子中的氢能够形成氢键，这种氢键作用显著增强了APP对水分子的吸附能力。氢键的形成使水分子紧密结合于磷酸根周围，进一步促进APP的吸水

过程。

(2) 孔隙结构与毛细吸附。内部孔隙：低聚合度的APP通常具有一定的孔隙结构（见图2），这些孔隙可以提供吸水的空间。当APP与水接触时，水会通过毛细作用进入孔隙中。孔隙的大小和分布会影响APP的吸水速率和吸水量，较小的孔隙能够产生更强的毛细作用力，使水更容易进入到APP内部。表面缺陷和不平整性：APP表面可能存在缺陷和不平整区域，这些部位能够显著增加其与水分的接触面积，进而提高吸水效率。水分在这些表面缺陷处容易聚集，并进一步向内部扩散。

(3) 溶解与水合的动态平衡。水合作用平衡特性：在吸水过程中，APP的溶解与水合作用会逐步达到动态平衡。当APP吸水达到一定程度时，体系内的离子浓度与水分子浓度趋于稳定，吸水速率随之减缓。然而，当外界环境中的水分含量继续增加时，这种平衡状态将被打破，APP会继续吸水，直至达到新的平衡。

2.2 防结块剂原料配比筛选实验

在气温25℃、空气相对湿度45%、防结块剂添加量为0.5%的条件下。防结块剂原料配比筛选实验结果见表1。

表1 APP防结块剂原料配比优化正交实验结果

Table 1 Orthogonal experiment results of optimizing the raw material ratio of APP anti-caking agent

编号	防结块剂			m ₁ /g	m ₂ /g	吸湿率/%
	w(表面活性剂)/%	w(无机盐1)/%	w(无机盐2)/%			
1	0	0	0	53.30	55.25	3.66
2	60	15	25	52.95	53.96	2.01
3	60	20	20	52.43	53.21	1.56
4	60	25	15	52.97	53.98	2.00
5	65	10	25	53.43	54.27	1.65
6	65	15	20	53.34	54.01	1.26
7	65	20	15	53.11	53.78	1.32
8	65	25	10	52.52	53.37	1.69
9	70	5	25	52.93	53.73	1.57
10	70	10	20	52.74	53.58	1.67
11	70	15	15	53.01	53.88	1.73
12	70	20	10	53.39	54.31	1.80
13	70	25	5	53.03	53.70	1.33
14	75	5	20	53.27	53.97	1.39
15	75	10	15	53.08	53.91	1.67
16	75	15	10	53.28	54.14	1.73
17	75	20	5	53.07	53.74	1.35
18	80	5	15	54.24	54.95	1.39
19	80	10	10	53.95	54.81	1.70
20	80	15	5	51.30	52.11	1.66

注：初始质量m₁与24 h后质量m₂均为包含肥料包装的质量，下同。

由表1数据可知，空白对照样品的吸湿率为3.66%，编号6的吸湿率最低，仅为1.26%。因此，在后续湿度、温度以及防结块剂添加量等因素的研究中，选择编号6防结块剂作为标准样品进行探讨。

2.3 防结块剂添加量实验

在温度25℃、空气相对湿度45%的条件下，称取50g APP于多个试剂袋中，分别添加0.5%、1.0%、1.5%的6号防结块剂，并测定其吸湿率（见表2）。结果显示，APP的吸湿率随着防结块剂添加量的增加呈现上升趋势。这可能是由于过量的防结块剂在APP颗粒表面形成了一种亲水性环境，改变了颗粒表面的物理化学性质。溶解在颗粒表面吸附水层中的防结块剂浓度升高，导致溶液渗透压增大。根据渗透压原理，为平衡渗透压，更多的水分子会被吸引至颗粒表面的溶液层，从而引起吸湿率的增加。

表2 APP防结块剂添加量优化实验结果

Table 2 Optimization experiment results of APP anti-caking agent addition amount

防结块剂添加量/%	m_1/g	m_2/g	吸湿率/%
0.5	53.79	54.49	1.31
1.0	53.19	54.43	2.34
1.5	52.93	54.44	2.86

2.4 空气湿度对聚磷酸铵吸湿率的影响

使用电子天平分别称取6份APP，每份质量为50g，装入6个试剂袋中，并分别加入质量分数为0.5%的6号防结块剂。试剂袋依次编号为1、2、3、4、5、6，并敞开口置于恒温恒湿箱中，调节温度为25℃，空气相对湿度分别设定为30%、40%、50%、60%、70%、80%。具体实验数据如表3所示。

表3 空气湿度对聚磷酸铵吸湿率的影响

Table 3 Influence of air humidity on the water absorption rate of APP

温度/℃	空气相对湿度/%	m_1/g	m_2/g
25	30	53.59	54.19
25	40	53.39	54.05
25	50	52.83	53.72
25	60	53.61	55.14
25	70	53.32	56.25
25	80	53.55	61.42

图4显示了在APP结块的内在因素及其他外在条件保持不变的情况下，APP吸湿率与空气湿度的变化关系曲线。当环境空气相对湿度高于复合肥的吸湿点时，肥料颗粒会从空气中吸收水分，逐渐形成饱和盐溶液；相反，当环境空气相对湿度低于吸

湿点时，肥料中的水分减少，表现为类似干燥的过程。在水分存在的条件下，肥料可能发生溶解和重结晶，从而加速结块过程。在相同温度下，将肥料暴露于空气中时，当空气相对湿度超过临界值，肥料会快速吸湿并形成结块。随着结块率达到最大值后，空气湿度进一步升高会导致肥料吸水饱和，呈现固液混合状态。从图4中可以看出，随着空气湿度升高，APP的吸湿率持续增加。当空气相对湿度超过70%时，吸湿率显著提高，表明APP的临界相对湿度约为70%。在此临界湿度下，APP表面逐渐丧失块状结构，并在外力作用下难以松散。

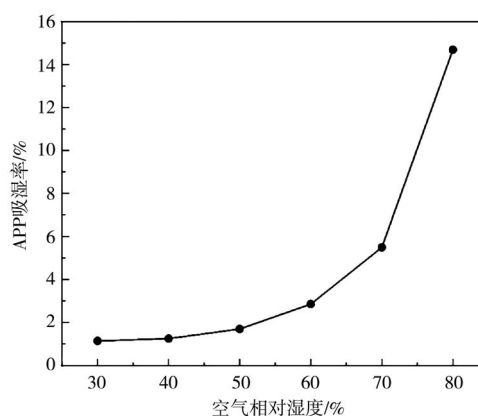


图4 聚磷酸铵吸湿率与空气湿度的关系

Fig. 4 The relationship between the hygroscopic rate of APP and air humidity

2.5 温度对聚磷酸铵结块的影响

使用电子天平分别称取5份APP，分别放入5个试剂袋中，标记为1、2、3、4、5，并加入质量分数为0.5%的6号防结块剂。将这些试剂袋置于5个恒温恒湿箱中，调节温度分别为20、40、60、80℃，空气相对湿度保持在45%。实验开始时，称量5份样品的质量。24h后将样品取出，放入塑料烧杯中震荡，随后将结块部分取出并称量其质量，计算结块率，具体实验数据见表4。

表4 温度对聚磷酸铵结块的影响

Table 4 Influence of temperature on the caking of APP

温度/℃	开始样品质量/g	结块样品质量/g
20	53.48	2.42
30	53.37	12.62
40	53.80	24.50
50	53.52	34.18
60	53.56	42.40

图5是聚磷酸铵结块的内在因素和其他外在因素不变的情况下聚磷酸铵结块率与温度的关系曲线。可以看出，肥料的结块率随温度升高而升高，

因为在有水分存在的情况下，环境温度的变化会导致APP出现溶解和重结晶，APP颗粒出现变形，加速其结块速率。原因可能是在该温度的条件下，肥料不断发生溶解和重结晶，加重了结块的程度。在氢键、范德华力等作用下，肥料的结块率在60℃达到最高，整体完全形成一个大硬块状。

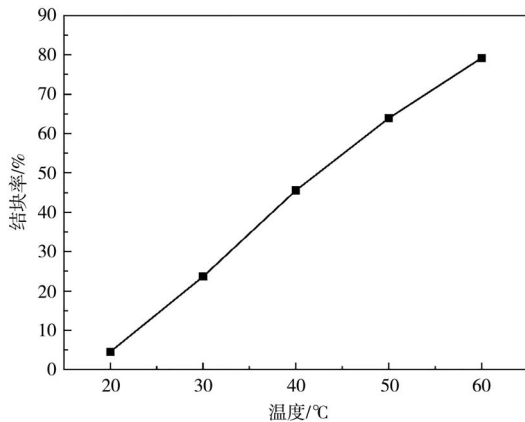


图5 聚磷酸铵结块率与温度的关系

Fig. 5 The relationship between the caking rate of APP and temperature

3 防结块剂成本分析

考虑到价格因素，对防结块剂进行了成本核算，结果显示，在添加量为0.5%的情况下，每吨APP所需防结块剂的成本约为24元，低于市场常见防结块剂成本（见表5）。

表5 市场5种防结块剂成本核算

Table 5 Cost accounting of five anti-caking agents in the market

防结块剂	添加量/%	价格/(元·t ⁻¹)	防结剂成本/(元·t ⁻¹)
F1	0.50	7 000.00	35.00
F2	0.50	8 000.00	40.00
F3	0.50	8 000.00	40.00
F4	0.50	6 500.00	32.50
F5	0.50	7 000.00	35.00

4 结论

通过实验研究，证实了所选用的复合防结块剂对全水溶性聚磷酸铵（APP）防结块性能的显著改善。实验结果表明，当防结块剂的添加量为0.5%时，APP的吸湿率能够有效控制在3%以内。同时，通过考察湿度和温度对APP吸水率和结块率的影响，发现添加防结块剂后的APP临界相对湿度约为70%。随着温度升高，APP的结块率逐渐增大，这可能是由于APP与水之间的“液体桥”转化为“固

体晶桥”，从而导致晶体之间的粘连，形成硬块。

[参考文献]

- [1] 王方进.低聚磷酸铵肥料的合成及其在土壤中的转化研究[D].泰安:山东农业大学,2014.
WANG F J. Synthesis of ammonium Low-Polyphosphate Fertilizer and its Transformation in Soil [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2014.
- [2] 周鹏,鲁剑巍,李小坤,等.我国大量元素水溶肥料产业发展现状[J].现代化工,2013,33(4):9-14.
ZHOU P, LU J W, LI X K, et al. Development of water-soluble fertilizers containing nitrogen, phosphorus and potassium industry in China [J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(4): 9-14.
- [3] 卢啸阳,陈国华,张伟,等.水溶性-粉剂防结块剂对复合肥防结块效果研究[J].化肥工业,2015,42(2):6-8,15.
LU X Y, CHEN G H, ZHANG W, et al. Study of Anti-Caking Effect of Water-Soluble and Powder Anti-Caking Agents on Compound Fertilizers [J]. Chemical Fertilizer Industry, 2015, 42(2):6-8, 15.
- [4] 高雪.硝基复合肥防结块剂技术的研究[D].秦皇岛:燕山大学,2017.
GAO X. The Technology Research of Nitro-Compound fertilizer Anti-Caking Agent [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2017.
- [5] 孙永利,赵沧燕,刘涛,等.磷酸铵结块机理及防结块剂开发[J].化学工业与工程,2003(3):185-188.
SUN Y L, ZHAO C Y, LIU T, et al. Mechanism of Triammonium Phosphate Caking and Development of Anticaking Agent [J]. Chemical Industry and Engineering, 2003(3):185-188.
- [6] 柴越,卢文新,刘长伟,等.关于尿素颗粒防结块剂发展现状的研究[J].化肥设计2024,62(5):1-5,10.
CHAI Y, LU W X, LIU C W, et al. A Study on the Current Development of Anti-Caking Agents for Urea Granules [J]. Fertilizer Design, 2024, 62(5):1-5, 10.
- [7] 周晶晶,苏小林.固体大量元素水溶肥料结块因素分析及防控措施[J].磷肥与复肥,2022,37(7):17-19.
ZHOU J J, SU X L. Analysis of caking factors of solid macroelement water-soluble fertilizer and its prevention and control measures [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022, 37(7):17-19.
- [8] 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. Study on the preparation of anti-caking agent and its anti-caking property for compound fertilizer [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017.
- [9] WALKER G M, MAGEE R A, HOLLAND C R, et al. Caking processes in granular NPK fertilizer [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37(2):435-438.
- [10] SHOJI S, DELGADO J, MOSIER A, et al. Use of controlled release fertilizers and nitrification inhibitors to increase nitrogen use efficiency and to conserve air and water quality [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2001, 32(7-8):1051-1070.