

生物质基缓释尿素的制备及其缓释性能研究

王 洁¹, 倪 杰², 赵章有², 吴可荆³, 鲁厚芳¹

(1. 四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065; 2. 四川泸天化股份有限公司, 四川 泸州 646300;
3. 四川大学 新能源与低碳技术研究院, 四川 成都 610207)

摘要:现有缓释尿素产品普遍存在生产成本较高及降解产物污染环境等问题,限制了其在农业生产中的应用,因此开发具有环境友好特性的高效低成本缓释尿素是缓释肥料发展的方向。以4种生长形态不同的生物质作为原料,通过物理混合制备了生物质基缓释尿素(Biomass-based slow-release urea, B-SRU),系统比较分析了不同B-SRU缓释性能差异。结果表明,由于生物质原料的结构和组分存在差异,制备温度对不同B-SRU缓释性能有较大影响。随着制备温度升高,草本类B-SRU缓释性能逐渐提高,尿素释放率可降低33.01%,木本类B-SRU缓释性能则呈逐渐降低趋势,藤本类和麻类B-SRU缓释性能分别呈现“V”型和倒“V”型变化规律。SEM和FTIR表征结果证实生物质与尿素之间的结合机制主要为物理致密包裹和氢键网络双重作用。释放动力学分析表明,B-SRU中尿素释放主要受经典Fick扩散主导,尿素分子主要通过生物质基质物理孔隙进行扩散迁移。

关键词:生物质;缓释尿素;缓释性能;释放动力学

中图分类号:TQ449;X712 文献标志码:A 文章编号:2097-2547(2026)05-068-09

Preparation and slow-release performance of biomass-based slow-release urea

WANG Jie¹, NI Jie², ZHAO Zhangyou², WU Kejing³, LU Houfang¹

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China; 2. Sichuan Lutianhua Co. Ltd., Luzhou 646300, Sichuan, China; 3. Institute of New Energy and Low Carbon Technologies, Sichuan University, Chengdu 610207, Sichuan, China)

Abstract: The existing slow-release urea commonly faces issues such as high production costs and environmental pollution caused by degradation products, which limit their application in agricultural production. Consequently, developing efficient and cost-effective slow-release urea with environmentally friendly characteristics is the direction for the development of slow-release fertilizers. Biomass-based slow-release urea (B-SRU) was prepared by physical mixing, using four biomasses with different growth forms as raw materials. The differences in slow-release performance of different B-SRU were systematically compared and analyzed. The results show that the slow-release performance of different B-SRU exhibits significant variations in response to preparation temperatures due to the differences in structures and compositions of biomass raw materials. With the increase of preparation temperatures, the slow-release performance of herbaceous B-SRU gradually improves and the urea release rate can be reduced by 33.01%. The slow-release performance of woody B-SRU shows a gradually decreasing trend, and the slow-release performances of vine and hemp B-SRU show “V” and inverted “V” patterns in change, respectively. SEM and FTIR characterization results confirm that the binding mechanism between biomass and urea is mainly a dual action of physical dense wrapping and hydrogen bonding network. The release kinetics analysis shows that the release of urea from B-SRU is mainly dominated by classical Fick diffusion, and the urea molecules mainly migrate by diffusion through the physical pores of the biomass matrix.

Keywords: biomass; slow-release urea; slow-release performance; release kinetics

收稿日期: 2025-04-28; 修回日期: 2025-05-15。

基金项目: 四川大学与宜宾市人民政府合作基金(2020CDYB-34)。

第一作者: 王 洁(2001—), 硕士研究生, 研究方向为生物质开发应用, E-mail: wj010205@126.com。

通信作者: 赵章有(1985—), 本科, 工程师, 研究方向为新型肥料及精细化工, E-mail: zhaozy@lthcn.com。

传统尿素利用率仅为30%~50%,氮素易通过挥发和淋溶损失,引发资源浪费及水体富营养化、土壤酸化与温室气体排放等环境问题^[1]。缓释尿素(Slow-release urea, SRU)通过调控氮素释放速率平衡供需关系,成为提高尿素利用率和减少污染的关键途径^[2]。SRU技术路径主要分为化学合成型与物理包覆型两类。化学合成型以脲醛肥为代表,通过尿素与甲醛缩合反应生成亚甲基脲聚合物,依靠分子链的逐步水解实现氮素缓释。CHRISTIANSON等^[3]通过多聚甲醛与尿素制备了一系列脲甲醛肥料,使氮损失减小了37%,然而,该工艺的分解产物甲醛可能对环境产生污染。物理包覆型以硫磺、聚乙烯和聚氨酯等包膜肥料为主流,通过膜层物理屏障作用调控氮素扩散速率。包膜材料大多为物化性能稳定的不可降解高分子聚合物,虽然控释效果良好,但其不可降解的特性可能带来长期的环境污染累积风险^[4]。目前,在国家“双碳”战略背景下,对于缓释肥的研究转向绿色可降解材料的使用,生物质资源因具有来源广泛、成本低廉、资源可再生和生物可降解等优势,吸引了研究者的关注^[5]。

目前,生物质基缓释尿素(Biomass-based slow-release urea, B-SRU)的相关研究主要集中在生物质包膜肥料和生物炭基肥料两个方向。然而,包膜工艺复杂和改性技术难度高导致包膜肥料的生产成本居高不下,生物炭制备过程中的高温热解(500~700 °C)及后续处理也使产品成本显著高于常规肥料,限制了其推广应用^[6]。相比之下,新型环境友好的基质型缓释尿素在技术经济方面展现出可持续的应用优势,其作用机制为将尿素分子均匀负载或吸附于基质载体空隙中,通过氢键^[7]、分子间作用力^[8]等相互作用,延缓尿素溶出。近期研究表明,茶梗废弃物经过挤压膨化法制备缓释尿素的方法可使尿素首小时溶出率降低20%^[9]。李颜龙等^[10]研究发现热压成型的秸秆基缓释尿素具有良好的缓释性能,且其缓释性能随制备成型温度升高而逐渐提高。然而,对于现有基质型缓释尿素体系的材料-性能适配性、释放机理阐释等方面的研究仍然不足,且研究多局限于单一生物质组分,缺乏不同类型材料结构特性与释放行为的系统性关联分析,限制了高效环保缓释肥料的原料优选与性能调控。

本研究以草本、木本、藤本和麻类生物质为原料,通过物理混合法制备B-SRU,系统研究制备温度对B-SRU缓释性能的影响,并通过释放动力学曲线阐明其释放特性,为生物质高效利用及高效低成本缓释肥料开发应用提供理论基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

4种不同类别的生物质原料分别为(1)草本类:竹粉(Ba)、小麦秸秆(St);(2)木本类:杨木(Po)、松木(Pi);(3)藤本类:葫芦藤(Cu)、丝瓜藤(Lu);(4)麻类:亚麻(Li)、苕麻(Ra)。竹粉、杨木由四川省德阳市德阳农场提供;小麦秸秆和松木由江苏省连云港市苏锐农产品公司提供;葫芦藤由山东省聊城市葫芦生产园提供;丝瓜藤由河北省沧州市丝瓜生产基地提供;亚麻和苕麻由四川省达州市大竹苕麻生产基地提供。对所有生物质原料进行粉碎处理,经研磨、筛分后,收集粒径小于75 μm粉末干燥备用。

硫酸、硫酸铜、硫酸钾、氢氧化钠以及溴甲酚绿和甲基红指示剂,均为分析纯,成都市科隆化学有限公司;硼酸,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;尿素, $w(\text{N}) \geq 46.7\%$,四川泸天化股份有限公司。

1.2 B-SRU制备

依据国家标准GB/T 23348—2009中缓释肥料最低含氮量为30%(质量分数)的氮养分指标,将5 g尿素(简称为“U”)与9 g生物质原料(简称为“B”)添加到装有30 mL超纯水的100 mL圆底烧瓶中。将烧瓶置于40 °C油浴锅中,在120 r/min的转速下持续搅拌2 h至混合均匀。随后将溶液转移至模具中置于电热恒温鼓风干燥箱中,在70 °C、90 °C和110 °C下分别干燥6 h,得到最终样品,具体的制备流程示意图见图1。样品的命名形式为X-U-Y, X代表制备的生物质原料名称, Y代表样品制备温度,例如Ba-U-70为以竹粉为原料与尿素混合,在制备温度为70 °C下得到的样品。

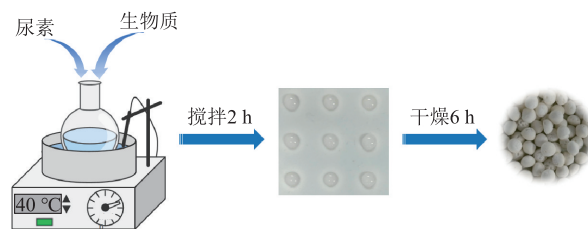


图1 B-SRU的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of B-SRU

1.3 B-SRU缓释性能测试

评价B-SRU缓释性能的关键指标是其尿素释放率。参考国家标准GB/T 23348—2009,采用水溶出率法测定B-SRU的尿素释放率,不同释放时刻B-SRU的尿素释放率以释放时刻的尿素浓度与释

放结束时尿素浓度的比值计算。不同释放时刻的尿素浓度测定方法:称取10 g尿素置于100目的尼龙纱网小袋中,封口后将袋置于盛有250 mL超纯水的容器内,密封后置于25 °C恒温培养箱中进行静水释放,分别于0.167 h、0.500 h、1.000 h、2.000 h、4.000 h、8.000 h、12.000 h、24.000 h和48.000 h后取出容器中的5 mL浸出液,测定其中的尿素浓度,然后重新加入5 mL超纯水,继续浸泡。

尿素质量浓度采用凯氏定氮法测定,依据国家标准GB/T 22923—2008,对待测样品进行消化、蒸馏和滴定操作。每组实验平行测定3次,取平均值。待测B-SRU的尿素质量浓度依据不同浓度的尿素水溶液与其对应消耗的标准硫酸体积的标准曲线(图2)进行计算。

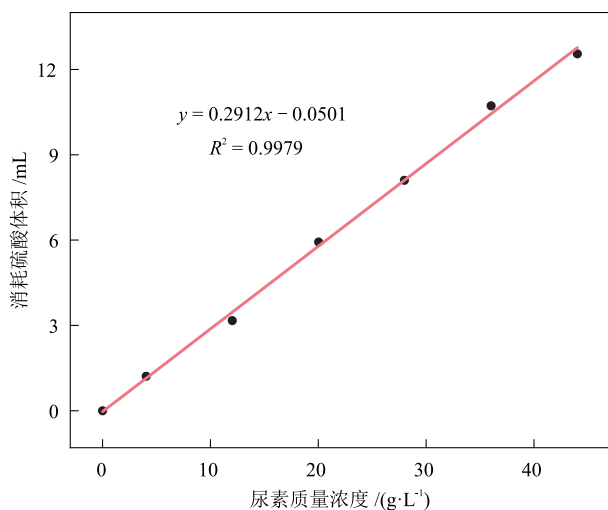


图2 尿素质量浓度与消耗硫酸体积的标准曲线

Fig. 2 Standard curve of urea mass concentration versus volume of consumed sulfuric acid

1.4 B-SRU 结构表征

采用株式会社日立制作所Regulus 8230型高分辨发射扫描电子显微镜表征B-SRU的表面形貌。所有样品在拍摄前进行喷金处理,设定仪器的操作电压为3 kV。

采用美国铂金埃尔默股份有限公司Spectrum Two Li10014型傅立叶变换红外光谱仪表征B-SRU的分子结构。所有样品采用溴化钾压片法,样品的质量均为0.0010 g。将样品与溴化钾的混合物(质量比约为1:120)置于玛瑙研钵中研磨均匀,装入压片模具制备为KBr样片进行测试。光谱仪分辨率设定为4 cm⁻¹,扫描次数为32次,光谱范围为4000~400 cm⁻¹。

1.5 释放动力学分析

释放动力学模型旨在揭示缓释尿素的释放特性及其缓释机制。B-SRU中尿素的释放特性一般可用4种动力学模型(Zero-order模型(式(1))、First-order模型(式(2))、Higuchi模型(式(3))和Korsmeyer-Peppas模型(式(4))进行拟合研究^[11-12]。

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = k_0 t \quad (1)$$

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = 1 - e^{-k_1 t} \quad (2)$$

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = k_H t^{1/2} \quad (3)$$

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = k_{kp} t^n \quad (4)$$

式中, t 代表释放时间,min; Q_t 和 Q_∞ 分别代表释放时间 t 和释放结束时的尿素质量浓度,g/L; Q_t/Q_∞ 代表释放时间 t 时的尿素释放速率; k_0 代表零阶释放常数; k_1 代表一阶释放常数; k_H 代表Higuchi释放常数; k_{kp} 代表扩散常数; n 代表扩散指数。

2 结果与讨论

2.1 生物质组成分析

生物质原料组成见表1。由表1可知,不同生物质原料组成呈现显著差异性。麻类生物质的纤维素含量(质量分数,下同)最高(均高于50%),木质素含量低于20%;木本类生物质的纤维素含量高于40%,木质素含量高于20%;藤本类生物质中的木质素含量在20%以下。所有生物质中有机提取物以及灰分含量均较低,一般只讨论三大组分(纤维素、半纤维素和木质素)。

表1 生物质原料组成

Table 1 Components of biomass raw materials

生物质原料	含量 / %				
	纤维素	半纤维素	木质素	有机提取物	灰分
小麦秸秆	29.5	23.0	33.7	1.4	12.4
竹粉	45.5	23.4	28.1	1.9	1.1
杨木	44.7	20.0	24.5	2.5	8.3
松木	41.4	27.1	25.3	3.8	2.4
葫芦藤	40.3	31.2	16.9	1.9	9.7
丝瓜藤	27.9	37.3	18.8	5.5	10.5
亚麻	56.9	22.7	17.0	2.0	1.4
苎麻	56.6	31.7	6.6	1.3	3.8

注:根据美国可再生能源实验室(NREL)标准测定生物质中主要成分,每组实验平行测定3次,取平均值,相对标准差在5%以内。

生物质三大组分的热行为存在显著差异,纤维素在升温过程中会因氢键网络解离发生结构

松弛与无定形区润胀^[13]。半纤维素热敏感性强, 60 °C时开始玻璃化转变并体积膨胀, 进而侧链脱除软化形成粘弹态^[14]; 木质素在 80 °C开始玻璃化转变, 100 °C时 π - π 堆叠减弱形成粘弹交联网络(机械强度短暂提高), 后续升温可能引发材料脆化^[15]。所选择的生物质原料由于三大组分含量不同, 与尿素共同加热过程中, 在不同温度

下可能会与尿素间发生不同的作用, 从而影响尿素溶出。

2.2 B-SRU 缓释性能分析

系统考察了 70 °C、90 °C 和 110 °C 温度下 4 种 B-SRU 的缓释性能差异, 其尿素释放率见图 3。随着制备温度的升高, 不同生物质原料制备的 B-SRU 的缓释性能变化情况不尽相同。

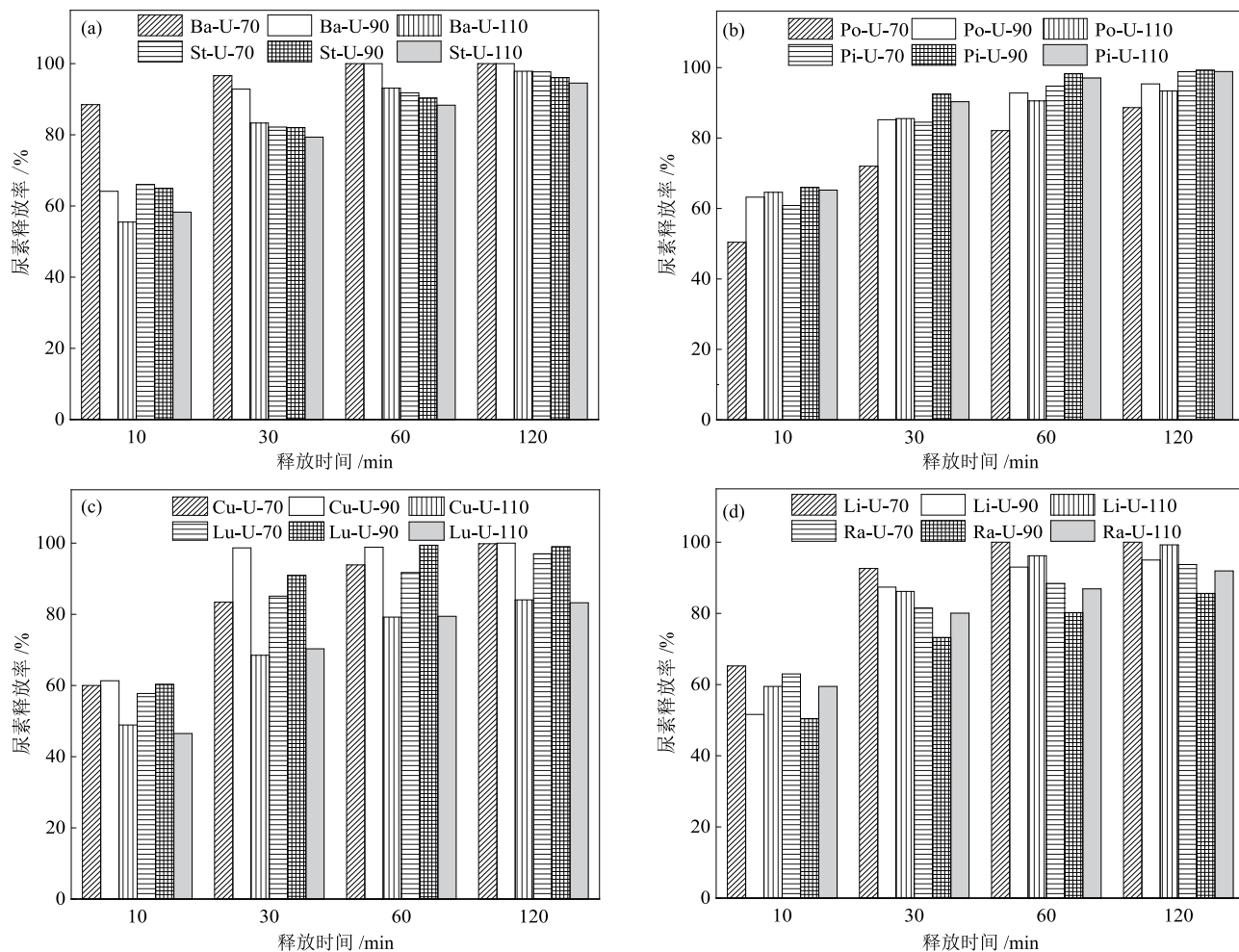


图3 草本类(a)、木本类(b)、藤本类(c)和麻类(d) B-SRU 的尿素释放率

Fig. 3 Herbaceous (a), woody (b), vine (c) and hemp (d) urea release rates of B-SRU

由图3(a)可知, 随制备温度的升高, 草本类B-SRU 的缓释性能逐渐提高。当制备温度由 70 °C 升至 110 °C 时, Ba-U 在释放 10 min 时的尿素释放率由 88.48% 降至 55.47% (降幅为 33.01%), St-U 的降幅为 8% 左右, 可能是由于草本类生物质原料中的高含量木质素和半纤维素发生软化, 使原本松散的草本类生物质结构逐渐变得致密^[16], 进而减缓尿素扩散。值得注意的是, Ba-U 因竹粉的致密纤维素骨架和厚细胞壁阻碍了尿素渗透和固定, 而小麦秸秆因结构疏松更利于尿素的嵌入与缓释调控, 导致 Ba-U 缓释性能显著低于 St-U (70 °C 时二者初始释放

率差异大约为 22%)。由图 3(b) 可知, 木本类 B-SRU 的缓释性能变化基本呈现与温度负相关的趋势: Po-U-110 在释放时间 10 min 时的尿素释放率为 64.58%, 较 Po-U-70 (50.41%) 升高 14.17%, Pi-U-110 的尿素释放率也较 Pi-U-70 升高了 5% 左右。这可能归因于木本类生物质细胞壁厚且具有多层结构, 高木质素含量会使其致密的结构在高温下发生脆化变化, 导致结构孔隙增多, 加速尿素扩散。此外 Po-U 的缓释性能明显高于 Pi-U, 可能是因为杨木更易加工处理与尿素结合, 松木的高含量半纤维素使其更具吸湿性。由图 3(c) 可知, 70 °C 与 110 °C 下制

备的藤本类B-SRU表现出较高的缓释性能,而90 °C下制备的藤本类B-SRU呈现最低的缓释性能,尿素在30 min内基本完全释放。藤本类B-SRU的缓释性能呈现“V”型温度效应,可能因为藤本类生物质薄壁组织占比高,升温可能会使其高含量半纤维素发生软化,使薄壁组织塌陷,导致抗弯强度下降,进而影响缓释性能^[17],同时木质素及半纤维素软化可能会影响藤本类B-SRU的结构致密性进而影响其缓释性能。由图3(d)可知,与藤本类B-SRU的缓释性能变化规律相反,麻类B-SRU的缓释性能变化呈现倒“V”型温度效应:随着制备温度由70 °C

升至110 °C,麻类B-SRU的缓释性能呈现先升高后降低的现象。Li-U-90、Ra-U-90的缓释性能表现最优,这可能归因于加热后麻类生物质的微纤维螺旋角可能缩小,纤维排列更紧密,结构致密性显著增强,而过高温则可能导致其高含量纤维素的结晶区破坏,孔隙率增大,进而导致缓释性能下降^[18]。此外,Ra-U因苕麻纤维排列更规整,使其缓释性能较Li-U有微弱提升。

2.3 B-SRU表面形态分析

对不同种类B-SRU进行了SEM表征,以探究其缓释性能差异的原因,结果见图4、图5。

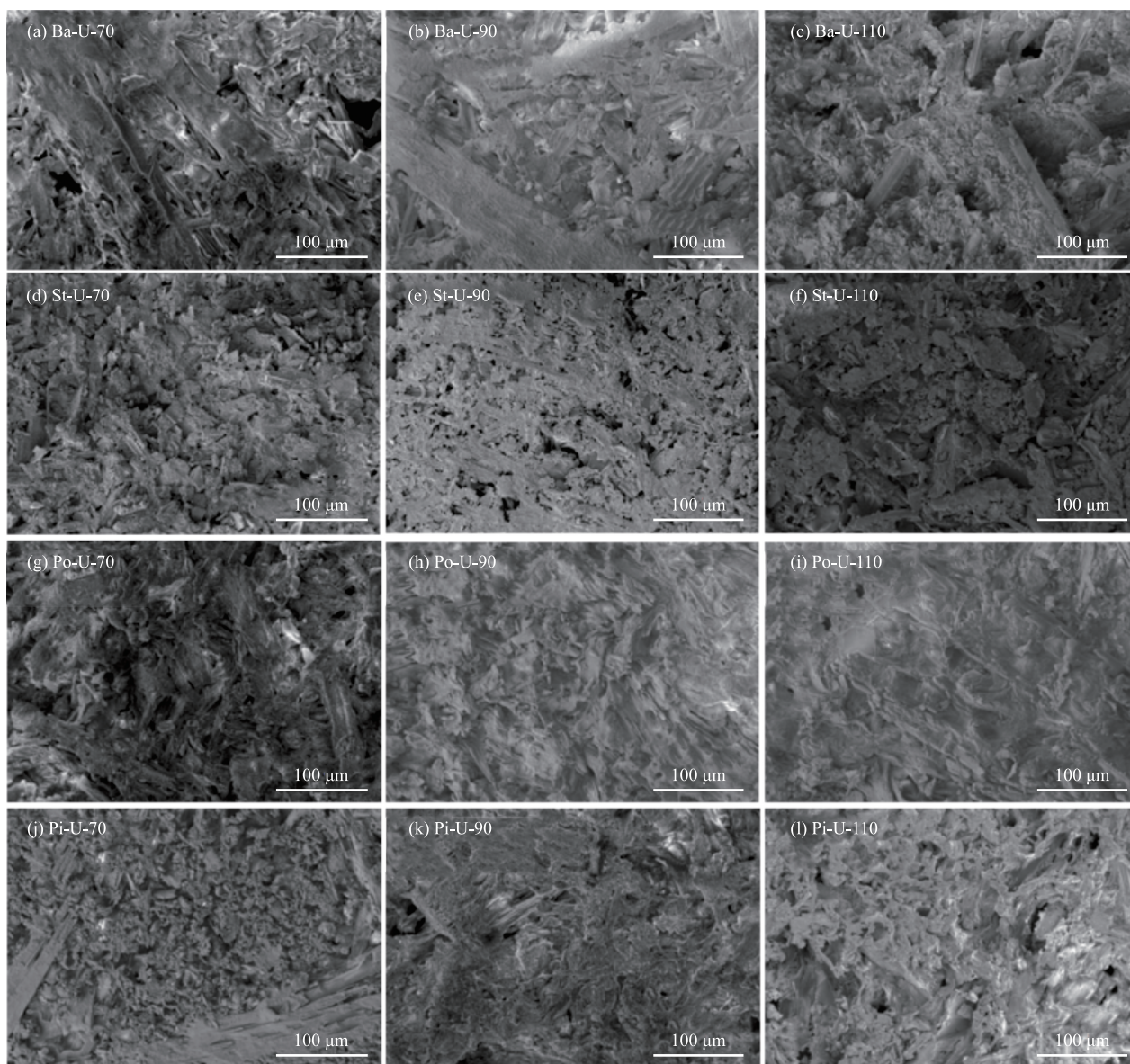


图4 草本类、木本类B-SRU的SEM照片

Fig. 4 SEM images of herbaceous and woody B-SRU

由图4可知,Ba-U的形貌呈现明显温度依赖性。Ba-U-70表面松散多孔,为水分渗透提供了快

速通道,Ba-U-90的表面分子之间连接更加紧密,但仍然存在一些孔隙,而Ba-U-110表面完全致密化,

基本观察不到孔隙的存在, 归因于竹粉中的高含量木质素软化导致 Ba-U 结构致密化, 阻碍尿素扩散。在 St-U 中同样可以观察到类似变化, 表明生物质组分的热行为差异导致的结构变化是影响 B-SRU 缓释性能的关键因素。木本类生物质的结晶度较高, 其微纤丝排列紧密, 随着制备温度升高, 可以观察到木

本类 B-SRU 的表面发生了一定变化, 纤维之间的连接开始变得松散, 表面出现了一些细小的裂纹和孔隙, 可能是制备温度的升高导致木本类 B-SRU 中的纤维素和木质素结构发生了一定程度的破坏, 与木本类 B-SRU 的缓释性能随制备温度升高反而呈现下降趋势一致。

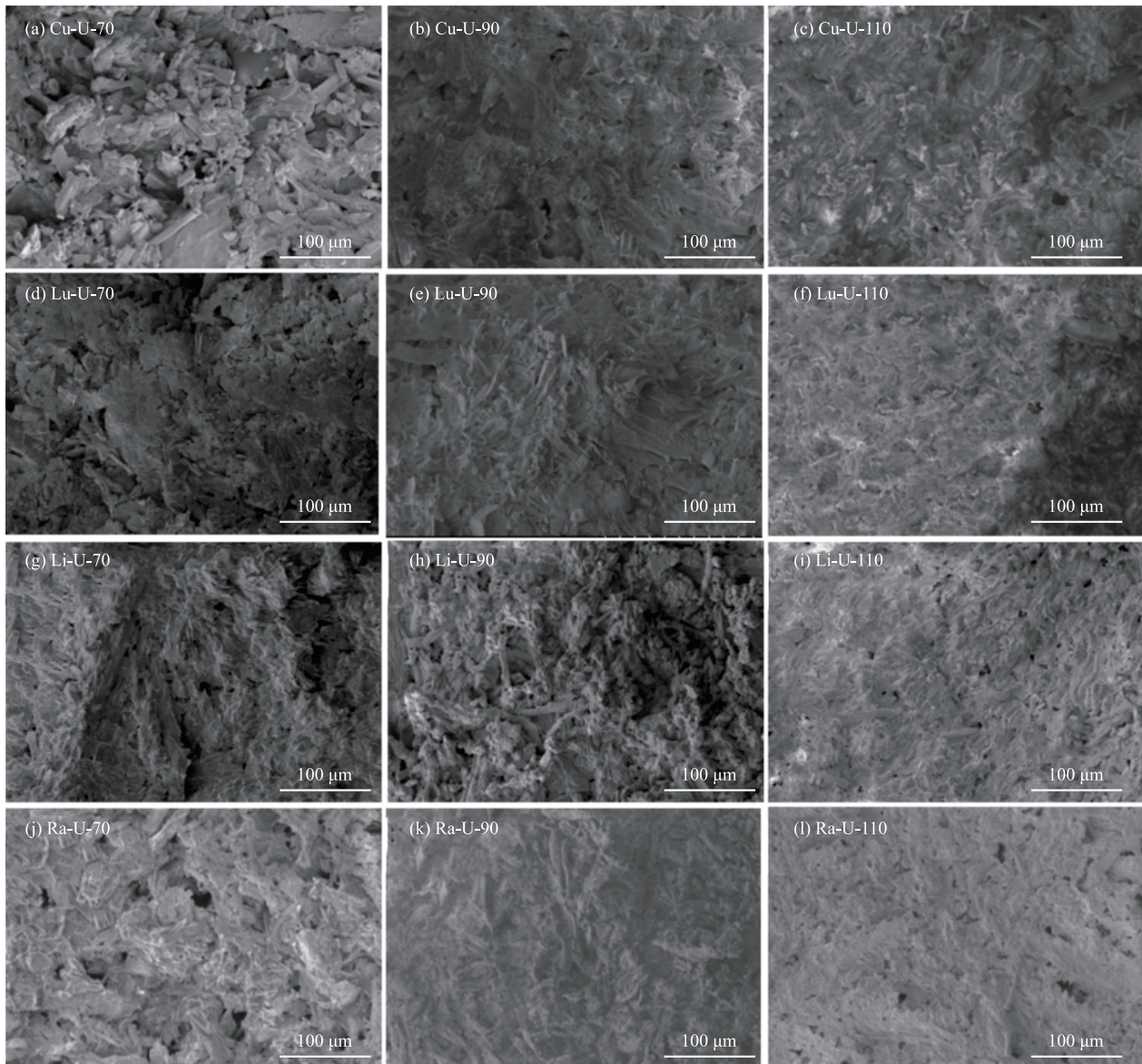


图5 藤本类、麻类 B-SRU 的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of vine and hemp B-SRU

由图5可知, Cu-U-70、Lu-U-70 的显微结构呈现松散块状结构, 存在大量开放孔隙和裂纹。Cu-U-90、Lu-U-90 表面结构明显更加紧密, 基本观察不到孔隙和裂纹, 可能归因于半纤维素在此温度下开始发生熔融, 填充藤本类 B-SRU 的孔隙, 使其结构致密性得到明显提高。但 Cu-U-90、Lu-U-90 的缓释性能并未同步提升, 此现象还需要结合分子间的作用力

强度来进一步分析。Cu-U-110、Lu-U-110 的致密表面又明显出现一些棒状结构分子, 这来源于此温度下藤本类生物质表面的纤维重组。该现象表明单一依赖结构致密化难以实现长效缓释, 需同步优化界面化学键合强度。Li-U-70、Ra-U-70 的显微结构呈现片层状堆叠结构, 层间存在明显的孔洞和缝隙, 加速水分进入, 这与其缓释性能最低一致。

Li-U-90、Ra-U-90的表面结构明显变得非常致密,此现象可能归因于麻纤维中半纤维素发生热塑性流动,填充层间孔隙。相较而言,Ra-U-90的表面结构比Li-U-90更加致密,这与Ra-U-90的缓释性能更优一致,是由于苕麻中半纤维素含量更高。Li-U-110、Ra-U-110的结构反而出现了明显的孔洞,可能是因为表面麻纤维角质层被破坏,引发表面孔隙形成,加速水分进入,与其缓释性能下降趋势一致。

2.4 B-SRU分子结构分析

通过FTIR对B-SRU中的化学相互作用进行了表征,结果见图6和图7。由图6和图7可知,所有B-SRU的FTIR谱图均保留了尿素的典型特征峰:位于 3446 cm^{-1} 、 3345 cm^{-1} 和 1671 cm^{-1} 处的特征峰分别为伯胺N—H反对称伸缩振动、N—H对称伸缩振动以及羰基C=O伸缩振动;位于 1624 cm^{-1} 和 1463 cm^{-1}

处的特征峰分别归属为N—H面内弯曲振动与C—N伸缩振动,证实尿素分子结构在制备过程中保持完整。值得注意的是,对比B-SRU与尿素的FTIR谱图发现,B-SRU的特征峰强度增强且存在峰形变宽的现象,说明B-SRU中生物质与尿素的相互作用力应为氢键作用。草本类B-SRU在 $3450\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 的N—H伸缩振动特征峰强度随温度升高显著增强,同时 1671 cm^{-1} 处的C=O伸缩振动特征峰强度也逐渐增强,表明制备温度升高使其氢键作用力增强。这归因于草本类B-SRU的结构致密性提升促进了尿素氨基(—NH₂)与生物质羟基(—OH)紧密接触形成氢键网络,通过分子间交联构建三维阻隔结构^[9],这种结构通过空间位阻效应阻碍了水分子对尿素分子的渗透侵蚀,从而延缓其溶解。这与草本类B-SRU缓释性能随着制备温度升高而逐渐提升的实验现象一致。

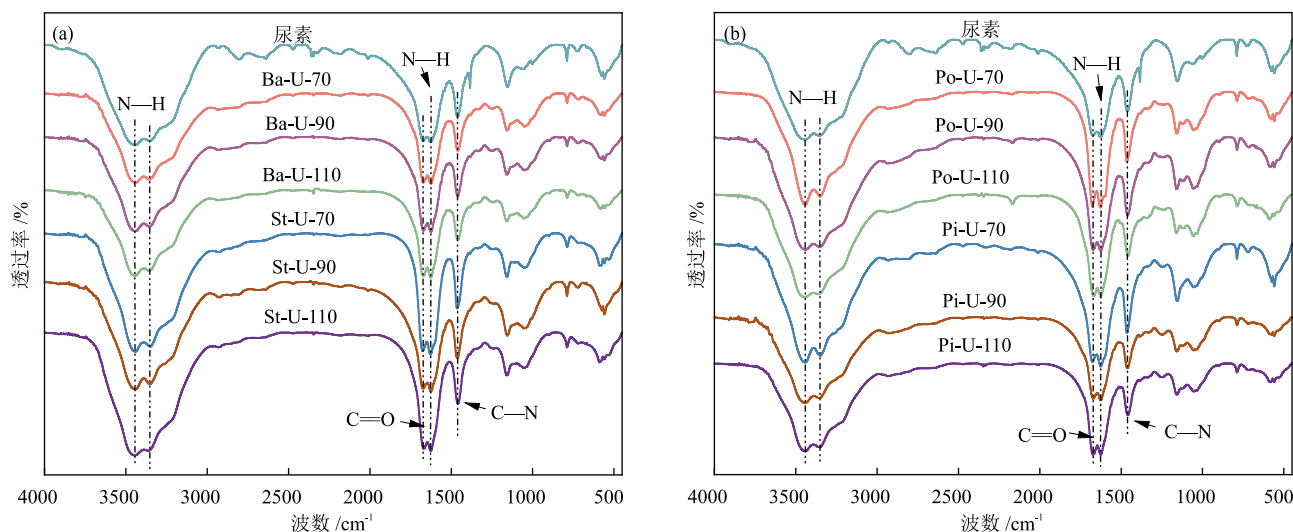


图6 草本类(a)、木本类(b) B-SRU的FTIR谱图

Fig. 6 FTIR spectra of herbaceous (a) and woody (b) B-SRU

对比木本类B-SRU与尿素的FTIR谱图发现,Po-U-70的C=O伸缩振动特征峰及 1624 cm^{-1} 处N—H面内弯曲振动特征峰的强度都有非常明显的增强,表明杨木粉中的羟基、羧基等极性基团与尿素分子之间可能通过氢键形成稳定的网络结构,这种强相互作用有效抑制了尿素快速溶出,因此Po-U-70具有较高的缓释性能。木本类B-SRU的FTIR中特征峰的变化规律相较于草本类B-SRU呈现反向演变规律:随着制备温度从 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升至 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$,N—H伸缩振动特征峰和C=O伸缩振动特征峰强度逐渐减弱,说明高温导致木本类B-SRU中的高含量木质素发生软化以及脆性变化,致使其结构致密性下降,产生物理缝隙,削弱了木本类生物

质与尿素的氢键结合能力,直接影响了尿素负载稳定性,表现为缓释性能逐渐下降。

藤本类B-SRU的特征峰强度变化规律与其缓释性能变化相符,Cu-U-70、Lu-U-70、Cu-U-110和Lu-U-110的特征峰强度明显强于Cu-U-90、Lu-U-90,藤本类生物质薄壁组织占比高,升温可能会使其高含量半纤维素发生玻璃化转变,使羟基与尿素的氢键作用被破坏,导致尿素与藤类结构结合不够紧密,在静水中会导致其致密结构遭到破坏,尿素迅速溶解释放,使Cu-U-90、Lu-U-90的缓释性能下降。而升温至 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$,木质素及半纤维素都会软化发挥粘结作用,增强结构致密性,促进分子接触进而增强Cu-U-110和Lu-U-110的氢键作用强度。同样,

在两种麻类 B-SRU 的 FTIR 谱图中也可以发现,随着制备温度升高,特征峰强度变化规律与缓释情况的变化规律是相符的。所有麻类 B-SRU 的 FTIR 特征峰相较于尿素的都有明显峰变宽或峰强度增强的现象, Li-U-90、Ra-U-90 的特征峰强度要稍强些, Li-U-70、Ra-U-70、Li-U-110 和 Ra-U-110 的特征峰

强度变化较小,说明 Li-U-70、Ra-U-70、Li-U-110 和 Ra-U-110 中尿素与生物质的相互作用力强度相差较小,缓释性能的差异可能更多地与其物理结构的变化有关, Li-U-70、Ra-U-70 中更多的孔隙使得其中的尿素溶解和释放较快,而 Li-U-90、Ra-U-90 的致密结构则阻碍了尿素分子扩散,因此表现出较高缓释性能。

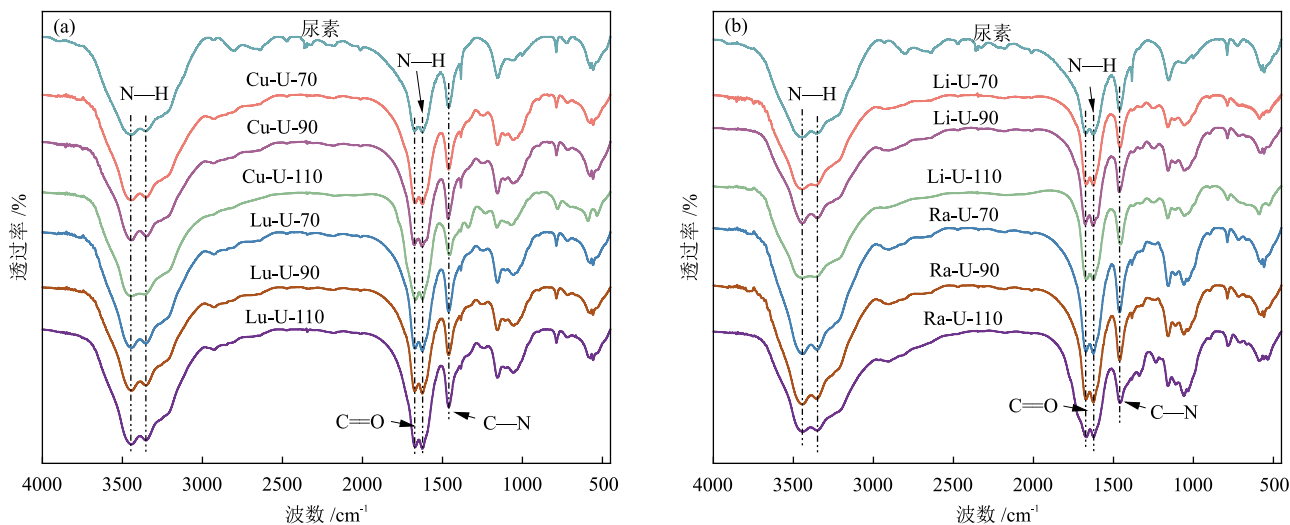


图 7 藤本类(a)、麻类(b) B-SRU 的 FTIR 谱图

Fig. 7 FTIR spectra of vine (a) and hemp (b) B-SRU

2.5 B-SRU 释放动力学分析

利用 4 种拟合动力学模型分别对 B-SRU 的尿素释放过程进行了拟合,选择缓释性能较高的制备温度为 110 °C 的 B-SRU,以其在静水中的尿素释放动力学模型拟合参数为代表进行了分析,结果见表 2。

由表 2 可知, First-order 模型和 Korsmeyer-Peppas 模型的拟合度 ($R^2 \geq 0.970$) 显著高于另外两种模型,表明 B-SRU 在静水中的尿素释放过程基本可以用 First-order 和 Korsmeyer-Peppas 模型拟合分析, B-SRU 的尿素释放速率受尿素在载体

与释放介质间的浓度差影响, First-order 模型常作为初步分析工具,而 Korsmeyer-Peppas 模型可进一步通过 n 值大小区分扩散、溶胀或侵蚀机制^[20]。本研究所有制备温度为 110 °C 的 B-SRU 的 n 值经拟合显著低于临界值 (0.430),说明 B-SRU 中尿素释放主要由经典 Fick 扩散主导^[21],该动力学特性与材料的多孔结构特征相印证,表明尿素分子主要通过载体基质物理孔隙进行扩散迁移。此外, k_{kp} 越小, B-SRU 中尿素释放越慢,与前文分析的尿素释放情况一致。

表 2 B-SRU 释放动力学的拟合参数

Table 2 Fitting parameters for B-SRU release kinetics

B-SRU	Zero-order 模型		First-order 模型		Higuchi 模型		Korsmeyer-Peppas 模型		
	R^2	k_0	R^2	k_1	R^2	k_H	R^2	k_{kp}	n
Ba-U-110	0.424	0.519	0.994	0.083	0.789	8.820	0.977	38.301	0.206
St-U-110	0.403	0.591	0.986	0.119	0.770	8.315	0.991	40.554	0.183
Po-U-110	0.291	0.553	0.997	0.121	0.677	8.091	0.986	50.268	0.137
Pi-U-110	0.313	0.599	0.997	0.109	0.699	8.707	0.979	49.845	0.153
Cu-U-110	0.443	0.540	0.984	0.085	0.802	7.512	0.988	32.628	0.205
Lu-U-110	0.434	0.540	0.994	0.080	0.796	7.534	0.976	31.796	0.211
Li-U-110	0.388	0.628	0.995	0.090	0.761	8.898	0.977	42.392	0.188
Ra-U-110	0.357	0.562	0.991	0.108	0.733	8.028	0.989	43.412	0.163

3 结论

以草本(竹粉、小麦秸秆)、木本(杨木、松木)、

藤本(葫芦藤、丝瓜藤)及麻类(亚麻、苧麻)4 种不同生长形态的真实生物质为原料,通过物理混合法在不同制备温度(70 °C、90 °C 和 110 °C)下制备了

B-SRU,系统探究了制备温度对B-SRU缓释性能的影响规律,得到如下结论。

(1)生物质原料结构和组分不同导致不同种类B-SRU缓释性能变化规律存在差异。随着制备温度的升高,草本类B-SRU的缓释性能逐渐提升,且尿素释放率可降低33.01%,而木本类B-SRU的缓释性能则呈现逐渐降低的趋势,藤本类和麻类B-SRU的缓释性能分别呈现先降低后升高和先升高后降低的规律,具有致密的结构以及高木质素或半纤维素含量的B-SRU表现出较高的缓释性能。

(2)在B-SRU中,尿素的缓释机制依赖于生物质基质对尿素的物理-化学协同固定作用。生物质通过致密的结构作为基础,限制尿素扩散,同时其表面丰富的羟基、氨基等活性官能团与尿素分子接触,形成氢键网络,进一步强化结合稳定性,提升缓释性能。

(3)B-SRU中尿素的释放由经典Fick扩散主导,该释放特性与B-SRU的孔隙结构特征相印证,表明尿素分子主要通过载体基质物理孔隙进行扩散迁移。

参考文献

- ZHAO X H, QI X, CHEN Q L, et al. Sulfur-modified coated slow-release fertilizer based on castor oil: Synthesis and a controlled-release model [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(49): 18044-18053.
- NAZ M Y, SULAIMAN S A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review [J]. *Journal of Controlled Release*, 2016, 225: 109-120.
- CHRISTIANSON C B, CARTER M F, HOLT L S. Mineralization and nitrification of ureaform fertilizers [J]. *Fertilizer Research*, 1988, 17: 85-95.
- LUBKOWSKI K, SMOROWAKA A, GRZMIL B, et al. Controlled-release fertilizer prepared using a biodegradable aliphatic copolyester of poly(butylene succinate) and dimerized fatty acid [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(10): 2597-2605.
- WANG X G, LU S Y, GAO C M, et al. Biomass-based multifunctional fertilizer system featuring controlled-release nutrient, water-retention and amelioration of soil [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(35): 18382-18390.
- 岑应源, 黄宝源, 张观林, 等. 生物炭基肥制备及其农业应用研究进展[J]. *江苏农业科学*, 2024, 52(8): 15-22.
CENG Y Y, HUANG B Y, ZHANG G L, et al. Research progress of biochar-based fertilizer preparation and its agricultural application [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2024, 52(8): 15-22.
- CHANNAB B E, EI I A, ZAHOUILY M, et al. Starch-based controlled release fertilizers: A review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 238: 124075.
- FAN Y F, HUANG R H, LIU Q Y, et al. Synthesis of zeolite A from fly ash and its application in the slow release of urea [J]. *Waste Management*, 2023, 158: 47-55.
- 刘盈盈, 王未名, 苏淑颖, 等. 茶梗基缓释尿素的养分释放特征及应用效果研究[J]. *中国茶叶*, 2023, 45(12): 34-39.
LIU Y Y, WANG W M, SU S Y, et al. Study on nutrient release characteristics and application effect of slow-release fertilizer based on tea stalk [J]. *China Tea*, 2023, 45(12): 34-39.
- 李颜龙, 马永财, 王汉羊, 等. 生物质基缓释肥热压成型特性及缓释性能试验[J]. *可再生资源*, 2023, 41(11): 1430-1437.
LI Y L, MA Y C, WANG H Y, et al. Simulation of fluidized bed gasification of biomass based on minimization of gibbs free energy [J]. *Renewable Energy Resources*, 2023, 41(11): 1430-1437.
- SHEN Y M, WANG H, LIU Z J, et al. Fabrication of a water-retaining, slow-release fertilizer based on nanocomposite double-network hydrogels via ion-crosslinking and free radical polymerization [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 93: 375-382.
- DUAN Q F, JIANG S, CHEN F Y, et al. Fabrication, evaluation methodologies and models of slow-release fertilizers: A review [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 192: 116075.
- JIANG X W, CHEN Y, YUAN Y, et al. Thermal response in cellulose I β based on molecular dynamics [J]. *Computational and Mathematical Biophysics*, 2019, 7(1): 85-97.
- 彭博, 石纯, 史正军, 等. 基于不同预处理的竹纤维磺化改性及其产物热塑性性能研究[J]. *西南林业大学学报(自然科学)*, 2022, 42(2): 111-119.
PENG B, SHI C, SHI Z J, et al. Sulfonation of bamboo fiber and thermoplasticity of its modified products based on different pretreatments [J]. *Journal of Southwest Forestry University (Natural Sciences)*, 2022, 42(2): 111-119.
- ZHANG S J, SUN J, ZHANG X C, et al. Ionic liquid-based green processes for energy production [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(22): 7838-7869.
- LIU Z H, LIU H, XU T, et al. Lignin valorization reshapes sustainable biomass refining [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2025, 211: 115296.
- WERNER K, POMMER L, BROSTROM M. Thermal decomposition of hemicelluloses [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 110: 130-137.
- LIKHANOV A, PINCHUK A, KOVALYSHYN I. Morphological features of the leaves in clematises as a reflection of their ecological peculiarities [J]. *Plant Introduction*, 2021, 89/90: 89-100.
- LOSETTY V, SANDHYA M S, YADAV C H, et al. Experimental and theoretical investigation of thermodynamic properties and hydrogen bonding strength of binary mixtures: Insights from FTIR and DFT calculation [J]. *Chemical Data Collections*, 2022, 41: 100913.
- LAKSHANI N, WIJERATHNE H S, SANDARUWAN C, et al. Release kinetic models and release mechanisms of controlled-release and slow-release fertilizers [J]. *ACS Agricultural Science & Technology*, 2023, 3(11): 939-956.
- ASKARIZADEH M, ESFANDIARI N, HONARVAR B, et al. Kinetic modeling to explain the release of medicine from drug delivery systems [J]. *ChemBioEng Reviews*, 2023, 10(6): 1006-1049.