

李俊,陈驰,张弘,等.缓释肥料草酰胺合成工艺及其性能[J].江苏农业科学,2019,47(21):290-293.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.21.070

缓释肥料草酰胺合成工艺及其性能

李俊,陈驰,张弘,张家辉,徐保明,陈坤

(湖北工业大学材料与化工学院,湖北武汉 430068)

摘要:为探究缓释肥料草酰胺的合成工艺及对作物生长的影响,并为作物生长期的合理施肥提供科学依据,利用煤制乙二醇的中间产物草酸二甲酯,在管式反应器中通过氨解反应连续化制备草酰胺。制备草酰胺最佳条件为:甲醇作溶剂,60℃常压下,氨气流速 4 L/min,反应液循环回流 4 h,最终转化率达 98.70%。对草酰胺肥料性能进行测试,通过测量土壤中铵态氮的含量以探究其缓释性能,最后将草酰胺施用于养麦田地,通过测量养麦株高及株粒质量的变化以探究草酰胺肥料对作物生长的影响。结果显示,前 70 d 施草酰胺的土壤铵态氮含量低于施传统肥料的土壤;70 d 后施草酰胺的土壤铵态氮含量高于施传统肥料的土壤,施用草酰胺的养麦株高及每株粒质量均高于施用传统氮肥。可见,与尿素、碳酸氢铵等传统氮肥相比,草酰胺具有肥效期长、经济效益好等优点,可作为一种优质缓释肥料。

关键词:草酰胺;合成工艺;氨解反应;缓释肥;肥效;制备条件;转化率;肥料性能

中图分类号: S145.6;TQ449+.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)21-0290-03

氮肥是一种较为普遍使用的肥料,2015 年氮肥年产量 4 943.8 万 t,预计 2020 年氮肥总产量将达到 6 100 万 t。但是,目前使用最多的尿素、碳酸氢铵、磷酸一铵等速效氮肥存在肥效期短、利用率低等问题^[1-4]。草酰胺作为缓释肥施于土壤中,其利用率高达 65%~80%,是尿素的 2 倍多,因此草酰胺是一种很好的可替代尿素的缓释肥^[5-7]。草酰胺在水中溶解度小,施肥后不易随水体流失,在土壤中被微生物缓慢释放铵态氮^[8]。但是制备草酰胺的方法大多以氢氰酸为原料,该方法具有污染大、转化率低等缺点^[9-10]。

本试验利用煤制乙二醇的中间副产物草酸二甲酯,通过管式反应器连续化制备草酰胺,节约了资源且避免了对环境的污染,最终草酸二甲酯的转化率达 98.7%。本研究选用缓释氮肥草酰胺、普通肥料尿素及碳酸氢铵等作为氮肥,以养麦为试验材料,探究草酰胺缓释性能及对养麦作物生长和产量的影响,为草酰胺在作物生长期的合理施肥提供科学依据。

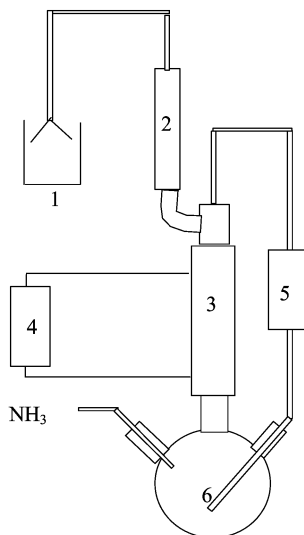
1 试验材料与方法

1.1 试验设备与试剂

甲醇(AR)、乙醇(AR)、乙二醇(AR)、苯甲醇(AR),国药集团化学试剂有限公司;草酸二甲酯、尿素、碳酸氢铵,湖北三宁化工有限公司。管式反应器(实验室自制)、傅里叶变换红外光谱仪(IRAffinity-1 型)、气相色谱质谱联用仪(GC-MS 6800 型)。

1.2 试验步骤

1.2.1 草酰胺制备 在三口烧瓶中将草酸二甲酯溶于甲醇溶剂,并控制反应温度为 60℃。打开蠕动泵,将草酸二甲酯的甲醇溶液缓慢从管式反应器装置顶部滴下,然后向上述三口烧瓶中通入 NH₃,流速为 4 L/min。反应 4 h 后,可以得到白色固体草酰胺沉淀在烧瓶底部,过滤干燥后得白色粉末草酰胺。合成装置如图 1 所示。



1—氨气吸收装置; 2—冷凝管; 3—管式反应器;
4—温控仪; 5—循环泵; 6—收集瓶

图1 草酰胺连续合成装置

1.2.2 草酰胺肥料的缓释特性^[11-14] 取湖北省农业科学院试验田土壤样品(红壤),风干后磨碎过筛,平均分成 4 份,其中 3 份分别加含氮总量相等的草酰胺、尿素和碳酸氢铵,第 4 份作空白对照,每份重复 4 次。将上述 4 份土壤(30 g/份)分别装入 250 mL 塑料烧杯中并密封,放入 25℃生长箱中培养,调解各土壤含水量为农田持水量的 60%,测量 10、20、30、50、

收稿日期:2018-08-28

基金项目:科技部中小企业创业基金(编号:12C26214204453);湖北省自然科学基金青年项目(编号:2018CFB359)。

作者简介:李俊(1991—),男,河南驻马店人,硕士研究生,主要从事草酰胺制备与产业化研究。E-mail:15271886265@163.com。

通信作者:陈坤,教授,主要从事精细化学品新产品开发与产业化研究。E-mail:c_k_63@126.com。

70、100、130、160 d 土壤中的铵态氮含量,以研究草酰胺肥料的缓释特性。测定方法^[11]:采用氯化钾溶液提取土壤中铵态氮,与靛酚蓝溶液显色后,在 625 nm 波长下比色测定。

1.2.3 草酰胺对作物影响^[15-16] 供试地区为湖北省农业科学院试验田;供试作物荞麦(晋荞 1 号);种植及施肥时间为 2018 年 4 月 20 日。试验设置 4 个处理(草酰胺处理、尿素处理、碳酸氢铵处理、空白对照),每个处理 4 次重复,随机排列,各处理试验区面积为 10 m²,氮肥施用量均为 210 kg/hm²,所有肥料全部一次性基施。每块试验田周围作田埂防止窜肥及窜水,严格统一管理荞麦生长期水分补给和病虫害防治。通过测试荞麦生长期平均株高及每株粒质量的变化,以探究草酰胺的肥料性能。

2 结果与分析

2.1 溶剂的选择

探究水、甲醇、乙醇、乙二醇、苯甲醇 5 种不同的溶剂对该反应转化率的影响,结果如图 2。甲醇作溶剂时转化率最高,水作溶剂时转化率最低。氨气在水、甲醇中的溶解度都比较大,但草酸二甲酯微溶于冷水,甲醇作溶剂时可提高原料的接触面积,有利于反应的进行。苯甲醇和乙二醇作溶剂时,氨气溶解度较小且有溶于溶剂的副产物生成,产品草酰胺减少,因此选择甲醇作为溶剂。

2.2 温度的选择

随着反应温度的增加,反应速率逐渐加快,相同时间内转

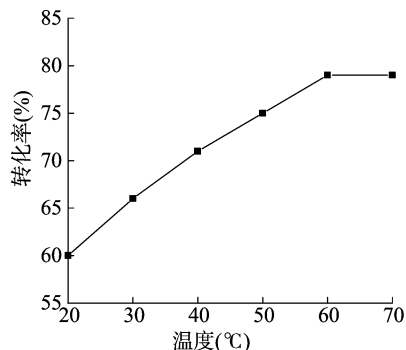


图3 反应温度对草酸二甲酯转化率的影响

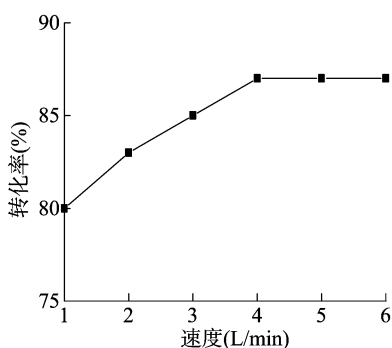


图4 氨气流速对草酸二甲酯转化率的影响

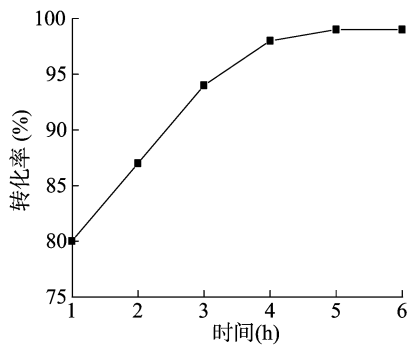


图5 反应时间对草酸二甲酯转化率的影响

3 草酰胺表征与检测

3.1 草酰胺红外光谱图

草酰胺的红外光谱图 6 所示,分析可知,3 387、3 196 cm⁻¹ 为伯酰胺的 ν_{N-H} 吸收峰,在 1 730 cm⁻¹ 附近没有

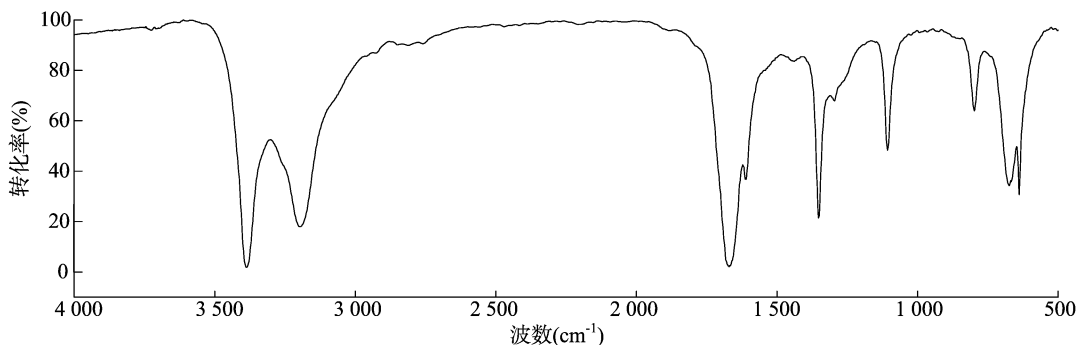


图6 草酰胺红外谱图

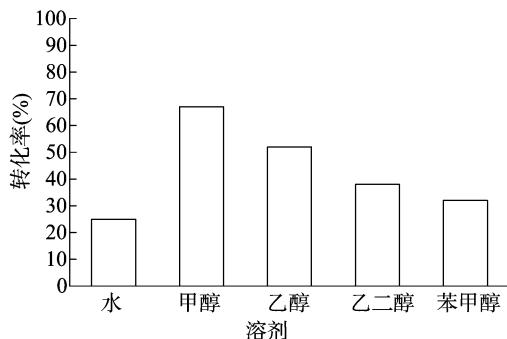


图2 不同溶剂对草酸二甲酯转化率的影响

转化率逐渐增加。当温度达到 60 °C 时,此时转化率达到最大,温度不再是增大反应速率的主要因素,因此选择 60 °C 为该反应的最佳反应温度(图 3)。

2.3 氨气流速的选择

随着氨气流速的加快,氨解反应速率也逐渐增加,因此相同时间内转化率也逐渐增加,当氨气流速达到 4 L/min 时,转化率达到最大,氨气流速不再是增大反应速率的主要因素,因此氨气流速选择 4 L/min(图 4)。

2.4 反应时间的选择

随着反应的进行,甲醇中草酸二甲酯的含量逐渐减小,反应速率逐渐降低,因此转化率逐渐平稳,4 h 后转化率达 98.70%,草酸二甲酯基本反应完全,从成本考虑选择反应时间 4 h(图 5)。

出现酯基的 $\nu_{C=O}$ 吸收峰,1 670 cm⁻¹ 为酰胺 I 带的 $\nu_{C=O}$ 吸收峰,1 610 cm⁻¹ 为酰胺 II 带的 $\nu_{C=O}$ 吸收峰,1 351 cm⁻¹ 为 ν_{C-N} 吸收峰,上述吸收峰与草酰胺分子中各官能团所对应的吸收峰基本吻合,查找 AIST 有机物谱图库得知草酰胺标准图谱基本一致。

3.2 草酰胺质谱图

从图 7 分析可见,质荷比(m/z)=88,为分子离子峰; m/z = 60 = 88 - 28,为分子离子去掉 C=O 的碎片峰; m/z = 44 = 88/2,为—CONH₂ 的碎片峰; m/z = 43 = 88/2 - 1,为—CONH₂ 去掉 1 个 H 的碎片峰; m/z = 28,为 C=O 的碎片峰; m/z = 16,为—NH₂ 的碎片峰,上述吸收峰与草酰胺碎片离子峰基本吻合,查找 AIST 有机物谱图库得知草酰胺标准图谱一致。结合红外图谱的分析结果显示该产物即为目标产物草酰胺。

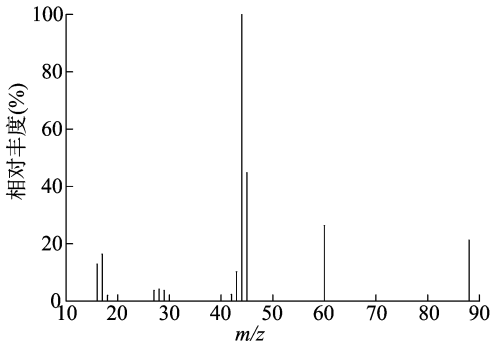


图7 草酰胺质谱图示

3.3 土壤样品中铵态氮的含量变化

从表 1 可以看出,前 50 d 以内,含碳酸氢铵的土壤样品中铵态氮含量高于草酰胺土壤样品;前 70 d 以内,含尿素的土壤样品中铵态氮含量高于草酰胺土壤样品,70 d 以后含草酰胺的土壤样品中铵态氮含量高于尿素或碳酸氢铵土壤样品,草酰胺的肥效期高于尿素或碳酸氢铵,3 种肥料相比较,草酰胺的缓释性最优。该结果与肥料本身性质相关,尿素和碳酸氢铵极易溶于水,而草酰胺微溶于水,在土壤微生物分解过程中缓慢释放铵态氮,具备良好的缓释性能^[8]。

3.4 草酰胺肥料性能

从表 2 可知,前 40 d 内,施用草酰胺的荞麦株高低于施用尿素或碳酸氢铵的株高,说明草酰胺的释放速率低于尿素和碳酸氢铵;40 d 之后,施用草酰胺的荞麦株高高于施用尿素或碳酸氢铵的株高,说明草酰胺在施肥后期仍具有较高的肥效。此外,最终荞麦株高及每株粒质量均表现为施用草酰胺 > 施用尿素 > 施用碳酸氢铵 > 空白组。与施用尿素、碳酸氢铵的每株粒质量相比,施用草酰胺每株粒质量分别提高 2.38%、7.02%;与空白组相比,施用草酰胺肥料荞麦每株粒质量提高 11.79%,同一氮素水平下,草酰胺利用率高于尿

表 1 土壤样品中铵态氮的含量变化

肥料	铵态氮含量 (mg/kg)						
	10 d	20 d	30 d	50 d	70 d	100 d	130 d
草酰胺	27.36a	26.73a	22.92a	18.46a	16.27a	13.49a	9.64a
尿素	28.21a	27.66a	24.18a	20.39a	16.42a	12.75a	6.29b
碳酸氢铵	29.34a	28.48a	25.16a	18.49a	12.38b	6.21b	2.39c
空白对照	1.79b	1.63b	1.47b	1.16b	0.94c	0.76c	0.63c

注:表中数据为 4 次测定的平均值,同列数据后不同字母表示经 DMRT 法检验差异显著($P < 0.05$)。

表 2 不同肥料处理对作物生长的影响

肥料	荞麦平均株高 (cm)							每株粒质量 (g/株)
	原株	10 d	20 d	30 d	40 d	50 d	60 d	
草酰胺	11.3	21.1b	44.5b	67.2a	87.8a	93.2a	93.6a	12.04a
尿素	11.4	21.4b	45.9b	68.4a	87.8a	92.1a	92.3a	11.76a
碳酸氢铵	11.2	22.7a	48.2a	67.3a	83.9b	91.9a	91.9a	11.25a
空白对照	11.4	20.3b	42.6c	64.5b	82.4b	88.4b	88.4b	10.77b

注:表中数据为 4 次测定的平均值,同列数据后不同字母表示经 DMRT 法检验差异显著($P < 0.05$)。

素、碳酸氢铵等普通氮肥利用率,草酰胺肥效期长且能有效提高作物产量,因此可作为一种优质缓释肥料。

4 结论

本研究以煤制乙二醇的中间副产物为原料,通过氨解反应制备草酰胺,节约资源,符合绿色化生产,具有良好的经济效益。通过管式反应器可连续化高效生产缓释肥料草酰胺。经过试验筛选确定草酸二甲酯制备草酰胺的工艺条件:甲醇作溶剂,60℃常压下,氨气流速 4 L/min,反应液循环回流 4 h,最终转化率可达 98.70%。70 d 后施用草酰胺的土壤中铵态氮含量高于施用普通氮肥,表明草酰胺肥效期较普通氮肥长。在农业生产中测试结果显示,施用草酰胺肥料的作物株高及每株粒质量均高于施用普通氮肥。草酰胺肥效高、肥效缓慢释放,可作为基肥一

次性施用替代传统氮肥,避免施肥过多产生的“烧苗”现象,有效节省劳动力,具有良好的经济效益,因此可作为一种优质缓释肥料。

参考文献:

[1] Mikkelsen R L, Williams H M, Behel Jr A D. Nitrogen leaching and plant uptake from controlled - release fertilizers [J]. Fertilizer Research, 1994, 37 (1): 43 - 50.

[2] Miah M Y, Kanazawa S, Chino M. Nutrient distribution across wheat rhizosphere with oxamide and ammonium sulfate as N source [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 1998, 44 (4): 579 - 587.

[3] Miah M Y, Kanazawa S, Chiu C Y, et al. Microbial distribution and function across wheat rhizosphere with oxamide and ammonium sulfate as N sources [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2000, 46 (4): 787 - 796.

王月玲,马 璠,许 浩,等. 宁南黄土区不同年限撂荒梯田土壤水文物理特征[J]. 江苏农业科学,2019,47(21):293-297.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.21.071

宁南黄土区不同年限撂荒梯田土壤水文物理特征

王月玲¹, 马 璠¹, 许 浩¹, 万海霞¹, 董立国¹, 韩新生¹, 郭永忠¹, 蔡进军²

(1. 宁夏农林科学院荒漠化治理研究所, 宁夏银川 750002; 2. 宁夏农林科学院资源与环境研究所, 宁夏银川 750002)

摘要:以宁南黄土区5个不同年限的撂荒梯田为研究对象,采用时空互代法研究撂荒地植被恢复过程中土壤水分、土壤容重等物理特征的动态变化。结果表明:(1)通过对2016—2017年降水数据和多年平均降水数据进行分析可以看出,降水主要集中在植物生长旺季6—8月,且降水的季节分配极为不均,2017年全年降水的峰值出现在8月;(2)撂荒地土壤含水量季节变化趋势总体表现为8月>9月>5月>6月>7月,土壤含水量的季节变化与降水量的变化大体一致;在垂直剖面上,随着土层深度的加深,土壤含水量呈现增加的趋势;随着撂荒年限的延长,0~100 cm土层土壤水分含量的变化规律不是很明显,总体呈现波动变化趋势;(3)梯田撂荒后,随着撂荒年限的增加,土壤容重总体呈减少趋势,土壤孔隙度、土壤饱和持水量和毛管持水量总体呈升高趋势。说明梯田在撂荒演替的过程中,土壤结构可得到一定程度的改善,结果可为该区域撂荒地植被的恢复提供一定的参考价值。

关键词:宁南黄土区;撂荒梯田;土壤水分;土壤容重;总孔隙度;毛管持水量

中图分类号: S157 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)21-0293-05

生态环境建设的成效在很大程度上取决于生态系统恢复重建过程中土壤质量的演化及环境效应。黄土高原生态环境建设和农业可持续发展的关键在于解决好水土资源保护和合理利用问题^[1],水资源缺乏是制约黄土高原生态环境建设的主要因子^[2]。宁南黄土丘陵区地处黄土高原腹地,由于气候干旱,降水稀少,蒸发量远大于降水量,地下水埋藏很深,土壤

水分经常处于亏缺状态,生态环境极为脆弱,生态系统逐渐退化,水资源成为决定该区域生态系统结构和功能的关键因子,而土壤水分状况决定着生态建设中植被的类型和结构,是植物生长和恢复的主要影响因素^[3-5]。因此,宁南黄土丘陵区土壤水分动态研究,一直是该区土壤水分利用及环境治理研究中的重要理论和实践意义的课题。降水是宁南黄土丘陵区土壤水分的唯一来源,降水在季节分配上的显著差异使得土壤水分含量与季节降水量的变化紧密相关,雨季土壤侵蚀和旱季干旱缺水成为黄土丘陵区综合治理中的主要问题^[6]。土壤容重是土壤物理性质中随着撂荒演替年限的变化较为敏感的指标之一^[7]。土壤物理性质如容重、有效水分含量等是土壤质量评价的重要指标,它们通过对土壤湿度、温度、通气性、土壤化学反应甚至有机质积累的作用,显著地影响着植被的生长和分布,进而影响群落的演替^[8]。

土壤水分是黄土高原植物生长发育的主要限制因子,具有高度的时空变异性,许多学者从不同方面对黄土高原土壤

收稿日期:2018-09-25

基金项目:国家重点研发计划重点专项(编号:2016YFC0501702);“十二五”国家科技支撑计划(编号:2015BAC01B01);国家自然科学基金(编号:41561058、31660375);宁夏自治区全产业链创新示范项目(编号:QCYL-2018-12);宁夏自然科学基金(编号:2019AAC03289);宁夏农林科学院科技创新先导资金项目(编号:NKYJ-17-11)。

作者简介:王月玲(1980—),女,宁夏固原人,硕士,副研究员,主要从事黄土高原水土保持与生态环境建设方面的研究。Tel:(0951)6886842;E-mail:wylxny@163.com。

[4] Fan M, Shen J, Yuan L, et al. Improving crop productivity and resource use efficiency to ensure food security and environmental quality in China[J]. Journal of Experimental Botany, 2012, 63(1): 13-24.

[5] Takada Y, Tatsuo S, Tsuboi K, et al. Slow release oxamide fertilizer: US5152822[P]. 1992-10-06.

[6] Rubio J L, Hauck R D. Uptake and use patterns of nitrogen from urea, oxamide, and isobutylidene diurea by rice plants[J]. Plant and Soil, 1986, 94(1): 109-123.

[7] 赵当梅. 新型长效氮肥——草酰胺[J]. 辽宁化工, 1990(3): 17.

[8] 陈貽盾. 新型氮肥草酰胺及其合成[J]. 化学通报, 1984(9): 35-38.

[9] Riemenschneider W, Peter W. Process for the preparation of oxamide: US3989753[P]. 1976-11-02.

[10] Messina G, Sechi G M, Micheli S D. Production in continuous of

oxamide for the catalytic oxidation of HCN: US5548158[P]. 1996-08-20.

[11] 郇志文. 草酰胺缓释肥对大田作物的影响[D]. 南京:南京农业大学, 2015: 15-19.

[12] 沈文忠, 张绪美. 草酰胺缓释肥应用效果研究[J]. 现代农业科技, 2015(6): 220.

[13] 卜东升, 王立军, 奉文贵, 等. 缓释氮肥草酰胺在滴灌红枣上施用效果试验[J]. 农村科技, 2014(11): 28-29.

[14] 胡玉容, 王 科, 李 扬, 等. 新型缓释氮肥草酰胺[J]. 化工技术与开发, 2012, 41(10): 31-33.

[15] 常庆涛, 刘荣甫, 戴永发, 等. 氮磷钾复合肥不同用量对春荞麦生长发育及产量的影响[J]. 现代农业科技, 2014(1): 31-32.

[16] 张卫中, 姚满生, 阎建宾. 不同肥料配比对荞麦生长发育及产量影响的对比研究[J]. 杂粮作物, 2008, 28(1): 52-54.