

新型尿素—微量元素络合肥料的原理和效应

欧阳洮

陆长青

(中国科学院南京土壤研究所)

尿素是我国主要氮肥品种,它的利用率略高于碳酸氢铵,一般为 25—45%,提高尿素氮的利用率仍是一项重要课题。本文对尿素—微量元素络合肥料的生产原理、类型和特点作一讨论。

一、尿素的性质

尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)是含一个羰基($\text{C}=\text{O}$)和二个酰胺基($-\text{NH}_2$)的有机氮肥。尿素在水中的解离常数 pK_1 为 0.18, pK_2 为 13.9(25℃)。尿素电子结构分为 I 型、II 型和 III 型 3 种(图 1)。

尿素的熔点为 132.7℃,凝固点下降常数为 $21.5^\circ\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。当温度高于熔点时,其生成缩二脲的速度随温度升高而加快。缩二脲对作物有毒害。通常,一级尿素肥中缩二脲含量应 $\leq 0.5\%$,二级尿素 $\leq 1\%$ 。同时,相应水分含量应 $\leq 0.5\%$ 和 $\leq 1\%$,水分过多,在贮藏过程中易于结块和潮解。尿素的临界相对湿度为 61%,若湿度为 69%(37℃)时,尿素的吸湿量为其重量的 20%,故包装尿素肥的内包装必须用塑料膜袋。

在土壤中,尿素除部分可被蒙皂石等层间粘土矿物吸持在层间外,大部分在脲酶参与下分解为 CO_2 和 NH_3 ,后者部分为土壤吸附和作物吸收,部分通过挥发而逸出土体。在农业生产中,减少氮的挥发是提高尿素氮利用率的重要环节。

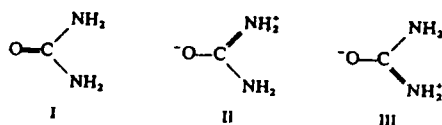


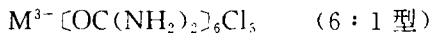
图 1 尿素的 3 种电子结构

二、尿素的络合化学

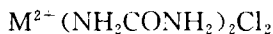
尿素羰基双键的电子转移,导致电子结构改变,使分子极性增大,生成图 1 中的 II、III 型的氧原子呈负离子态,可直接与金属离子配位;而胺离子带正电荷,可与阴离子配位。但 I 型中酰胺基氮原子的负电性也较强,也可与带正电荷的金属离子配位,从而形成尿素—金属络合物。

尿素与金属离子形成络合物后,引起尿素的键能与原子团的偶合效应的改变,以致分子振动频率发生位移。图 1 I 型中羰基双键的伸缩振动频率 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 为 1683cm^{-1} ,酰胺 II 带的碳氮键振动频率 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 为 1471cm^{-1} 。若尿素的氧原子与金属离子配位后,离子键形成, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 振动向低频位移,键能降低;而 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 振频一般没有明显变化,尿素结构 I 的贡献甚少。但金属离子与尿素酰胺基的氮原子配位, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 振动频率向高频位移, $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 频率向低频位移,尿素的 II 及 III 型结构贡献减少。当分子振动频率与入射红外线频率相同,入射红外线被吸收,故尿素—金属络合物的结构常用红外光谱予以确证。

已有资料表明, 尿素—金属络合物的中心离子 M^{2+} — Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 等是与尿素电子结构Ⅱ或Ⅲ型中氧原子($\text{O}=\text{C}$)配位键合, 生成尿素分子与金属离子比值为 2 : 1、4 : 1 或 6 : 1 型络合物。现以尿素与氯化物金属离子配位为例, 其化学结构的通式为:



而 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 等金属离子则与尿素中的氮原子配位, 生成以下的 2 : 1 型络合物:



此外, 硼以硼酸根与尿素的氮原子配位。若尿素与亚铁反应, 以熔融法制备时亚铁氧化形成红色高铁—尿素络合物; 共晶法制备生成绿色亚铁—尿素络合物; 而铜—尿素络合物呈蓝色。这些络合物在土壤溶液中络合平衡, 维持着金属离子和尿素的浓度, 络合物解离的金属离子和尿素的浓度与其络合物的络合稳定常数的 $\log K$ 值呈负相关, 从而使尿素络合肥料具有一定的释放、供肥强度。同时, 尿素络合物的某些中心离子与蛋白质的亲和力更大, 而且本身为蛋白质的凝固剂和杀菌剂。在络合肥料中, 这些中心离子的相对浓度较高, 可抑制脲酶的活性, 从而使尿素分解为氨的速率降低。尿素—微量元素络合物中氮素的释放速率可通过配方和施肥时间加以调控, 以满足作物对养分的需要。

三、尿素络合肥的类型

(一) 单元微肥—尿素络合肥

微量元素锌、铜、铁、锰和硼等盐类, 在一定介质中分别可与尿素生成尿素—锌, 尿素—铜、尿素—铁、尿素—锰和尿素—硼等单元微肥络合肥。随制备方法的不同, 中心离子浓度分低浓度型和高浓度型两类。前者微量元素含量一般在 1—3% 左右, 可直接在大田施用, 后者一般适作叶面根外追肥和微肥使用。

(二) 多元微肥—尿素络合肥

硼、铜、锌等微量元素与尿素共熔融可制备成多元微肥—尿素络合肥。这些元素协同效应的肥效更佳, 微量元素的数量可根据土壤、作物缺素状况和氮肥单位面积施用量配定。

(三) 磷、钙包膜尿素复合肥

利用钙离子与尿素配位的特性, 以粒状尿素或尿素络合肥为核, 在转盘中以硫酸为接触剂, 以低氟磷矿粉或钙镁磷肥为包蔽外壳进行再造粒, 可以产生以胺基磺酸铵($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$)和硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)为胶结剂的固化颗粒。仅以尿素为核时, 在包蔽磷矿粉时应喷洒少许硼砂溶液。这类肥料有效成分(氮、磷等)可 $\geq 30\%$, 适合于在西北、华北和黄淮平原含钾较为丰富的土壤上施用。

(四) 以脂腊、硫为包膜的尿素颗粒肥

将粒状尿素在转盘中, 先用硫磺粉在熔点(115°C)下, 以硫膜包蔽尿素颗粒, 再用熔点为 $60\text{—}100^\circ\text{C}$ 的脂腊或沥青包蔽硫膜尿素颗粒, 最后以磷肥、钾肥和微肥等胶着和镶嵌在脂腊层, 形成含氮、磷、钾、硫和微量元素的颗粒肥, 其 $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$ 最高可达 14 : 14 : 14。

(五) 腐殖酸—尿素络合肥

腐殖酸和尿素都是微量元素的配体, 尿素又是腐殖酸的溶剂。鉴于腐殖酸中的生理活性物质对作物生长及吸收养分的促进作用, 以及具有关闭叶片气孔减少水分蒸腾的功能, 因而可以制备微量元素—腐殖酸、尿素络合肥。

四、尿素络合肥的特点

(一) 含多种养分元素

根据作物、土壤微量元素丰缺状况,可配制成为以氮肥为主并含有多种元素的专用复合肥,它既是氮肥又是微肥。

(二) 肥效持久

尿素络合肥料的氮素转化较尿素慢,有利作物吸收,是一种肥效持久的缓效肥料。

(三) 能抑制脲酶活性、提高氮素利用率

尿素—微量元素络合肥料中的铜、硼、锌、氟、氯、溴、碘等都是脲酶的无机抑制剂。这些元素在尿素络合肥料的颗粒肥料中浓度较高,分布均匀,不易扩散,施入土壤后有利抑制肥料颗粒周围土壤脲酶的活性,使尿素转化为氨或铵的速率降低,有利作物吸收和土壤吸附,减少氨的

表1 尿素及其络合肥料中的氮
在土壤中的挥发状况

肥料品种	NH ₃ 损失%		
	施入 7 天	施入 14 天	施入 20 天
尿素(对照,7次均值)	9.3	32.6	42.3
尿素—铜	4.9	18.0	26.2
尿素—硼	2.5	14.0	20.3
尿素—铜、硼	2.7	12.1	20.3
尿素—铜、硼、氟	3.5	16.8	28.0

注:供试土壤的 pH 为 6.4;质地为壤土。

表2 尿素络合肥料对燕麦干物质
积累的影响(盆栽试验)

处 理	燕麦生长 8 周干物质量	
	克/盆	%
土壤(对照)	5.57	100
土壤+尿素粒肥	7.57	135.9
土壤+尿素—硼 ₂ 粒肥	8.97	161.0
土壤+尿素—硼 ₄ 粒肥	9.28	166.6
土壤+尿素—硼 ₆ 粒肥	12.51	219.5
土壤+硝酸铵	13.77	247.2

注:土壤的 pH 为 6.4;质地为壤土;土壤含水量为最大持水量的 75%。

挥发损失(表 1),作物对氮素的利用率也提高,从而增加了作物干物质重量(表 2)。在等

氮和等微量元素下,尿素—微量元素络合肥料比尿素和微肥混合施用,禾本科作物籽实一般增产 8%左右。如果在微量元素供应不足的土壤上施用,较尿素的增产幅度大得多。

五、生产及使用中应注意的问题

(一) 尿素与微量元素肥料简单的混合施用,是难以达到前述的预期效应的。有些甚至产生负效应。例如,目前某些磷肥厂生产的“复合肥”往往是在磷肥中混入氮肥(碳铵、氯化铵和尿素等)和硫酸锌作为专用肥料销售。磷酸与锌等产生难溶性磷酸锌($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $ZnNH_4PO_3$ 等),锌和磷的肥效也随之降低。所以,在制备尿素与过渡金属元素络合肥料时,尿素应避免直接与速效磷肥接触。在复合肥中含有镁时,则应避免配加氯化铵等氯化物,以免产生氯化镁而增加肥料的吸湿性。

(二) 在用共晶法制备单元微肥—尿素络合肥料中,则应注意微肥的种类、性质、酸度和浓度,一旦尿素浓度过大,就易形成难以水溶的二价过渡金属元素的氢氧化物,若采用熔融法生产则无此弊端。唯熔融法应控制溶质浓度和温度,防止生成缩二脲。

(三) 尿素络合肥料作为追肥施用,其肥效较尿素显著。如果将络合肥料既作氮源又作微肥施用,则应作基肥用为好。但尿素—锌,尿素—硼,尿素—铜等单元微肥络合肥料也可作为根外追肥用。