

“九五”国家重点图书

新型氮肥

长效碳酸氢铵

● 张志明 冯元琦 等著

41.6

化学工业出版社



“九五”国家重点图书

新型氮肥——长效碳酸氢铵

张志明 冯元琦等著

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

新型氮肥——长效碳酸氢铵/张志明 冯元琦等著. —北京:
化学工业出版社, 1999.11
ISBN 7-5025-2619-6

I. 新… II. 张… III. ①长效肥料-碳酸氢铵-生产工艺
②长效肥料-碳酸氢铵-使用 IV. TQ441.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (99) 第 43656 号

新型氮肥——长效碳酸氢铵

张志明 冯元琦等著

责任编辑: 周伟斌 王仁杰

责任校对: 顾淑云

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 16½ 字数 373 千字

2000 年 1 月第 1 版 2000 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—3000

ISBN 7-5025-2619-6/TQ·1166

定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

开发高效肥料
提高农业水平

宋健

一九九八年三月

序

碳酸氢铵是中国开发成功并投入生产的一个氮肥品种，对推动我国的农业发展起到了重要作用。如今全国仍有碳酸氢铵厂 700 余家，年生产总量约 5000 万 t，占全国氮肥总产量的 50%。但碳酸氢铵存在着氮素利用率低、肥效期短、分解挥发快、损失量大等弱点，给使用和贮存带来不便，是我国氮肥工业亟待解决的问题。

中国科学院沈阳应用生态研究所与原化学工业部等单位有关专家合作，经过 14 年研究，在碳酸氢铵碳化过程中，加入一种氨稳定剂 DCD。DCD 呈纳米级片状、针状和微针状结晶与碳酸氢铵形成共结晶体，这种共结晶体是一种团簇结构，DCD 与碳酸氢铵中游离氨产生氢键缔合作用，从而形成性能稳定的新型氮肥——长效碳酸氢铵。长效碳酸氢铵的性能优异，如氨挥发低、氮素利用率高、肥效期长、能减少 CO_2 、 N_2O 等温室气体的排放量，对农作物增产效果明显，且不结硬块等。长效碳酸氢铵可作基肥一次施入，免去多次追肥工序，突破了传统的施肥制度，是简化农业、覆膜农业、节水农业和高效农业的理想氮肥。

长效碳酸氢铵技术是我国自行开发的成果，属世界领先水平，近年来多次获奖，如国家科技进步二等奖、中国科学院科技进步特等奖、联合国发明创新科技之星奖等。长效碳酸氢铵的问世，将使这种带有中国特色的氮肥品种再一次获得新的生命力。但这项新技术的推广至今尚处于起步阶段，仅有 50 余家小氮肥厂引进了该项技术，推广工作的任务还很重，为了推广和总结长效碳酸氢铵技术，组织了本专著的出版工作。

本书的内容丰富，深入浅出，在理论上有新意，提出了氨稳定剂理论和方法，在化肥产品中应用了纳米技术，并开展了氢键缔合的分子团簇机理研究，对提高非酸根化肥氮素利用率有普遍的指导意义；该书还详尽的介绍了长效碳酸氢铵的系统法生产新工艺，实现了长效碳酸氢铵的工业化生产。

本专著从中国国情出发，由理论到实践，由科研到开发，由试验到生产，由示范到推广；建立了机理论证、工厂改造、农田施用以及经济、社会、环境效益分析；阐述清楚、立论科学、数据翔实，具有指导性和实用性。尤其是在理论和实践上具有许多创新，是一部高水平的应用性强的重要学术专著。我相信本书的出版将对推动我国农业的发展和生产碳酸氢铵的老厂技术改造具有重要现实意义。

浩雨祥

1998 年 11 月 18 日

前 言

我国是农业大国，谷物产量已居世界首位。化学肥料（以下简称化肥）在农业增产中的贡献率已占 40% 左右。我国化肥工业发展很快，化肥产量已居世界第一位，但我国的人均谷物和化肥占有量还较低。“九五”计划要求，到 2000 年要增产粮食 500 亿千克，在人口增加、耕地减少，而人民生活水平要不断提高和国民经济要持续发展下，发展化肥工业任重道远。今后建设化肥工业要在“开源”的基础上加大“节流”的力度。“开源”即新建或扩建化肥生产装置，增加化肥数量，调整化肥品种；“节流”即提高化肥利用率，增加化肥肥效。前者投资大、周期长；后者投资省、见效快，重点是提高技术含量，达到事半功倍的效果。当前国家对发展化肥工业的政策是：要在增加数量的基础上，把重点转移到提高质量上来。提高化肥质量的重点在于提高化肥利用率和化肥肥效，以及改善生态环境。提高化肥利用率主要从科学施肥和生产高效化肥产品入手。

新中国成立后，经过三年恢复，国民经济建设进入新的发展阶段。第一个五年计划，各行各业均在快速发展，特别是涉及人民生计的农业，尤其是粮食的增产提到了重要议事日程。为了增产粮食，对化学肥料的需求十分迫切。如何加快化学肥料的建设，生产更多的化学肥料支援农业，成为化学工业部门的攻关热点。当时，农田主要施用农家肥料，施用化学肥料比较少。国内生产化学肥料的工厂只有两家，一家是南京永利宁厂，一家是大连化学厂，他们生产的化学肥料都是氮肥，品种均为硫酸铵。到 1957 年吉林化肥厂建成投产，生产的氮肥品种是硝酸铵。生产硫酸铵需要硫酸，生产硫酸需要硫铁矿；生产硝酸铵需要硝酸，生产硝酸需要不锈钢和铂催化剂。在当时，由于西方列强的封锁和中国国力较弱，难度很大。“大跃进”时代，在解放思想、破除迷信、打破框框、快建快上的促进下，对于如何建设化学肥料装置，大家都在想方设法。侯德榜博士从制造纯碱工艺出发，设想生产碳酸氢铵。为此还到国外参观，但国外是没有把碳酸氢铵作为肥料使用的。为了简化生产，侯德榜博士设想了合成氨联产碳酸氢铵的工艺流程，把合成氨生产的氨与脱除合成原料气中的二氧化碳巧妙地结合起来。大型生产装置暂时做不了，就先搞小型装置，这样还可以发挥地方力量，遍地开花。通过不断地试验和实践，终于在 1961 年 4 月江苏省六合化肥厂，10 月江苏省丹阳化肥厂分别建成年产合成氨 2000t，联产碳酸氢铵 8000t 的生产装置。1963 年丹阳化肥厂打通了碳酸氢铵工艺流程，解决了氨与二氧化碳的平衡问题。1965 年 5 月，该厂获国家科委和国家计委、国家经委联合颁发的工业新产品二等奖。1965 年 10 月，我国首创的“碳化法合成氨流程制碳酸氢铵新工艺”获得国家科委颁发的发明证书。文化大革命期间，虽然全国出现了乱的局面，但各省为了农业的发展，仍大力建设了小型合成氨厂生产碳酸氢铵。

至 1976 年，碳酸氢铵的产量占全国氮肥总产量的 60%，1978 年生产厂家达到 1520 家。目前碳酸氢铵的年产量仍占我国氮肥总产量的 50% 左右。为我国农业提供大量的氮肥，作出了巨大的、不可磨灭的历史贡献。根据发展高浓度肥料的方针，在氮肥方面，除了要建设一批大型尿素装置外，还要有一部分碳酸氢铵装置要改造生产尿素，但大部分仍将生产碳酸氢铵，其产量将保持现有水平，仍是我国生产量大的氮肥品种。

碳酸氢铵含有氮素，还有二氧化碳，都是农作物生长所需的营养成分，其中氮素是铵态氮，能直接被作物吸收；是生理中性氮肥，适合多种土壤和作物；肥效快、不板结土壤，是一种农化性能良好的氮肥。但碳酸氢铵含氮量较低，适合于一定的运输半径，不宜远距离运输；容易挥发、氮易于逸失；易结块和不便施用等。为此，我国农业专家和化肥专家等科技人员致力于碳酸氢铵的改性研究工作，并取得多项成果，其中长效碳酸氢铵是突出的成果。

长效碳酸氢铵技术是中国科学院沈阳应用生态研究所历经 15 年取得的科研成果，是碳酸氢铵改性的新氮肥品种。它保持了碳酸氢铵的优点，克服了它的缺点。经试验测定，长效碳酸氢铵比碳酸氢铵：氮素利用率从 25% 提高到 35%，与尿素相当；肥效期由 30~45 天延长到 90~110 天；等氮量施肥可增产 13% 左右；同等作物产量可节肥 20%~30%；年贮存损失量由 15%~20% 下降到 2%~5%；且不结硬块，使用方便。使用长效碳酸氢铵可获得较好的经济效益、社会效益和环境效益。

长效碳酸氢铵在技术上有以下突破和创新。

(1) 采用 DCD 为稳定剂 可使碳酸氢铵的氨挥发量减少 52%，土壤铵离子贮存量增加 64%。

(2) 选定 DCD 适宜用量 保证长效碳酸氢铵的质量，并使其成本增加较少，使农业投入与产出比达到：大田作物 1:8，经济作物 1:20。

(3) 开发出系统加入法新工艺，实现连续性工业化生产 将氨稳定剂 DCD 加入原有碳酸氢铵生产系统，保持原有的设备、工艺和操作，进行连续性工业化生产，改变了国内外传统混拌的二次加工法。

(4) 形成共结晶体的机理研究得到证实 由于氨稳定剂的加入量较少，而能完美地达到形成共结晶体，纳米技术机理和氢键缔合机理获得了证实。

(5) 突破传统的施肥程序，为简化农业开创条件 由于长效碳酸氢铵肥效期长，可以进行一次基施，满足作物生长期的需要，基本改变了我国传统农业多次施氮的方法，免去几次追肥，减少施肥工序，节约了肥料和工时，为覆膜农业和简化农业的实施创造了条件。

长效碳酸氢铵技术于 1994 年通过了中国科学院和原化学工业部的联合技术鉴定。近年来曾先后获得中国科学院科技进步特等奖，联合国发明创新科技之星奖和国家科技进步二等奖等。并得到原国家科委、经贸委、农业部、财政部、原化学工业部和中国科学院的重视，党和国家领导人，部委院、省市领导多次在文件的批示和讲话中，支持这项技术的推广和应用。长效碳酸氢铵已列为国家级科技成果重点推广计划，“九五”计划支农重中之重项目。

现有碳酸氢铵生产厂采用长效碳酸氢铵技术，其改造工程比较简单，操作也十分容易。改造工程中的设备投入仅为碳酸氢铵改产尿素工程投资的 0.5%~1.0%，所需时间仅 3 个月；操作人员只需进行短期培训即可掌握；可使成品计量包装岗位的环境大为改善，是一项多快好省的技术措施。特别是中国人开发的碳酸氢铵肥料，又通过中国人自己进行改性，获得新生，继续为中国农业持续发展做贡献。

长效碳酸氢铵到 1998 年底，已采用该项技术的厂家有 50 余家，为我国 22 省市区提供长效碳酸氢铵产品 100 多万 t，使用面积逾 2000 万亩。农业部计划，到 2000 年累积推广面积达 2 亿亩，施用长效碳酸氢铵 1000 万 t，如能按期完成将为小氮肥增加经济效益 4 亿元，给国家增产粮食 80 亿 kg，增加农业经济效益 80 亿元。长效碳酸氢铵技术为小氮肥厂开创了一条发展的新路。

为了推广长效碳酸氢铵和总结长效碳酸氢铵技术，中国科学院沈阳应用生态研究所组织

国内技术专家进行《新型氮肥——长效碳酸氢铵》专著的编纂工作。这部专著从我国国情出发，从理论到实践，从科研到开发，从试验到生产，从示范到推广；既有机理论证、工厂改造、农田施用方法，又有经济、社会、环境效益的测算和分析；阐理清楚、深入浅出，有指导性和实用性。

本专著第四章主要由毕庶春完成。参加本专著编写工作的还有张德生、刘世彬、巴逢辰、丁庆堂、崔洪波、伍蔚民、李继云、李欣、吴钟珩、崔桂霞、邢文英、李荣和吴本伟等；参加工作的有周爱军、赵洁伟等。

由于作者的学识水平有限，书中定会存在不足之处，恭请读者批评指正。

冯元琦

1998年9月于北京

内 容 提 要

本专著共分 14 章。主要包括国内外长效肥料的研究进展, 长效碳酸氢铵的基础研究、团聚机理和纳米技术、生产工艺技术、产品分析方法, 以及长效碳酸氢铵的农业试验和推广应用、经济效益、社会效益和生态效益、对可持续农业发展的贡献等。本专著从中国国情出发, 从理论到实践, 从科研到开发, 从试验到生产, 从示范到推广; 既有机理论证、工厂改造、农田施用方法, 又有经济、社会、环境效益的测算和分析; 阐述清楚、深入浅出, 具有指导性和实用性。

本专著可供从事长效碳酸氢铵研究和生产的技术人员使用, 也可供使用长效碳酸氢铵的农业技术人员使用, 还可作为大专院校相关专业的师生的参考书。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 长效碳酸氢铵简介	1
第二节 长效碳酸氢铵的研究历程	2
一、长效碳酸氢铵的技术内容	2
二、长效碳酸氢铵的六个创新点	4
三、长效碳酸氢铵的总体技术水平	4
第三节 长效碳酸氢铵的经济效益与推广前景	5
一、长效碳酸氢铵的经济、生态和社会效益	5
二、长效碳酸氢铵的推广前景	5
第四节 长效碳酸氢铵今后的研究课题	6
第二章 长效碳酸氢铵的试验研究历程	8
第一节 氨稳定剂的发现过程	8
一、碳酸氢铵的挥发性试验	8
二、发现氨稳定剂的试验过程	10
三、长效碳酸氢铵与碳酸氢铵的贮存挥发试验	12
四、长效碳酸氢铵与碳酸氢铵土壤中挥发试验	13
五、长效碳酸氢铵与碳酸氢铵在土壤中的铵离子贮存量试验	13
第二节 长效碳酸氢铵的剂型选择试验	14
第三节 长效碳酸氢铵的盆栽和田间试验	15
一、长效碳酸氢铵的盆栽水稻和玉米试验	15
二、长效碳酸氢铵的田间小区试验	16
三、长效碳酸氢铵在果树上的试验	16
四、长效碳酸氢铵在烟草上的试验	16
五、长效碳酸氢铵的节肥效果	16
参考文献	17
第三章 长效碳酸氢铵挥发抑制机理和增产因素分析	19
第一节 长效碳酸氢铵的氨挥发抑制机理	19
第二节 长效碳酸氢铵的硝化抑制机理	22
一、硝化作用的生物化学	22
二、硝化抑制剂	23
三、长效碳酸氢铵的硝化抑制作用	23
第三节 长效碳酸氢铵的增产因素分析	25
一、长效碳酸氢铵能延缓 CO_2 的释放	26
二、长效碳酸氢铵促进玉米作物的生长发育因素分析	26
三、长效碳酸氢铵促进小麦增产的因素分析	28

四、长效碳酸氢铵促进水稻增产的因素分析	29
五、长效碳酸氢铵促进果树和茶树的增产因素分析	29
第四节 长效碳酸氢铵提高氮素利用率的研究	30
一、长效碳酸氢铵提高水稻氮素利用率的研究	30
二、长效碳酸氢铵提高玉米氮素利用率的研究	31
三、长效碳酸氢铵提高小麦氮素利用率的研究	32
四、长效碳酸氢铵提高马铃薯氮素利用率的研究	32
第五节 长效碳酸氢铵对节水、节肥和简化农业的贡献	33
一、长效碳酸氢铵对节水农业的作用	33
二、长效碳酸氢铵对节肥农业的作用	36
三、长效碳酸氢铵对免中耕农业的作用	37
四、长效碳酸氢铵用于夏玉米免耕覆盖播种机械化的效益	38
参考文献	39
第四章 长效碳酸氢铵的纳米技术与结晶形态	40
第一节 纳米技术的基本概念	40
一、纳米技术的概念	40
二、长效碳酸氢铵的纳米技术要点	40
三、电子扫描显微镜在研究长效碳酸氢铵谱学特征和微结构方面所取得的进展	41
四、长效碳酸氢铵的纳米体系物理	41
第二节 碳酸氢铵与长效碳酸氢铵的结晶形态	42
一、碳酸氢铵的结晶形态	42
二、长效碳酸氢铵的结晶形态	43
第三节 长效碳酸氢铵晶体中的 DCD 分布	44
一、菱形片状晶体镶嵌在不同界面和表层	44
二、针形结晶包埋在界面与表层	45
三、纳米级微针形结晶在每个长效碳酸氢铵晶体表面与碳酸氢铵紧密结合形成均匀的表层	46
四、母液槽中析出的晶体解析观察	46
第四节 纳米级共结晶体形成过程及生产工艺原理	47
一、碳酸氢铵的生产工艺原理	47
二、长效碳酸氢铵纳米级共结晶体形成过程及生产工艺原理	47
三、DCD 对碳酸氢铵晶体形态结构的影响	49
四、形态结构与功能	49
参考文献	67
第五章 长效碳酸氢铵的团簇作用机理	68
第一节 团簇作用的基本概念	68
一、团簇作用的概念	68
二、长效碳酸氢铵的氢键团簇缔合机理	68
三、氢键的形成对化合物性质的影响	70
第二节 碳酸氢铵和长效碳酸氢铵的理化特性	71

一、碳酸氢铵的理化特性	71
二、长效碳酸氢铵的理化特性	72
第三节 长效碳酸氢铵在大气中的挥发	74
一、碳酸氢铵施入土壤前的分解挥发	74
二、长效碳酸氢铵在不同温度下的挥发损失	74
三、长效碳酸氢铵与碳酸氢铵热稳定性的差异	75
四、土壤中碳酸氢铵的离解挥发	77
五、长效碳酸氢铵在土壤中的稳定性研究	78
参考文献	83
第六章 长效碳酸氢铵的生产工艺技术	84
第一节 长效碳酸氢铵的生产原理及主要工艺操作条件	84
一、生产原理	84
二、生产主要工艺操作条件	87
第二节 长效碳酸氢铵生产工艺流程及主要设备	88
一、生产工艺流程	88
二、主要设备	89
第三节 长效碳酸氢铵的生产操作要点	95
一、含 DCD 浓氨水的制备	95
二、氨水碳化	95
三、晶液分离	100
第四节 长效碳酸氢铵的开车与停车	102
一、开车	102
二、停车	103
参考文献	103
第七章 氨稳定剂 DCD	105
第一节 DCD 的物理、化学性质	105
一、物理性质	105
二、化学性质	105
第二节 DCD 的工业生产方法、产品质量标准及主要用途	108
一、DCD 的工业生产方法	108
二、DCD 产品规格与质量标准	108
三、DCD 的毒性与防护	109
四、DCD 的贮存、运输和安全	109
五、用途	109
六、DCD 生产过程的三废处理	109
第三节 DCD 对微生物、植物和作物品质的影响	110
一、DCD 对土壤微生物的影响	110
二、DCD 对作物生长的影响	111
三、DCD 对作物品质的影响	111
第四节 DCD 的生态效应	112

一、酰胺态氮肥料	112
二、铵态氮肥料	112
三、硝态氮肥料	113
第五节 DCD 产品的市场预测	113
参考文献	114
第八章 长效碳酸氢铵分析方法	115
第一节 长效碳酸氢铵成品分析	115
一、取样规则	115
二、氮含量的测定——酸量法	115
三、水分的测定——乙炔气量法	116
四、成品氨水的分析	117
五、DCD (双氰胺) 含量分析	119
第二节 DCD 含氮量分析	123
一、镍脒基脲法	123
二、苦味酸银法	124
三、苦味酸脒基脲法	124
第三节 土壤及植物不同形态氮的分析	125
一、全量氮测定	125
二、可矿化氮的测定	129
三、土壤 NH_4^+ -N 的吸附与解析	132
参考文献	133
第九章 长效碳酸氢铵的氮素营养	135
第一节 作物的氮素营养	135
一、作物体内氮素含量和分布	135
二、氮素的生理功能	136
三、氮素的吸收利用	137
第二节 土壤中氮素含量和转化	139
一、土壤中氮素的含量	139
二、土壤中氮素化合物的形态及其转化	139
三、土壤的氮素供应	142
第三节 农田氮素吸收养分池的转化试验结果	143
一、长效碳酸氢铵土壤铵态氮的贮存与转化	143
二、长效碳酸氢铵在土壤中硝态氮的贮存与转化	144
三、长效碳酸氢铵在土壤中无机态氮的贮存与转化	144
第四节 长效碳酸氢铵的有效施用	145
一、氮肥的利用率	145
二、氮肥损失途径	146
三、提高氮肥利用率的途径	149
参考文献	154
第十章 长效碳酸氢铵与持续农业发展	155

第一节 玉米施用长效碳酸氢铵的增产效益	157
一、概况	157
二、春玉米	157
三、夏玉米	164
四、玉米施用长效碳酸氢铵的推广前景	168
第二节 水稻施用长效碳酸氢铵的增产效益	168
一、长效碳酸氢铵供氮特点与水稻需肥规律的研究	169
二、长效碳酸氢铵提高水稻氮素利用率的研究	170
三、长效碳酸氢铵在水稻上示范推广增产效应	173
第三节 小麦施用长效碳酸氢铵的增产效益	177
一、春小麦	177
二、冬小麦	179
第四节 大棚蔬菜施用长效碳酸氢铵的增产效果	183
第五节 果树施用长效碳酸氢铵能提高产量, 改善品质	184
第六节 茶树施用长效碳酸氢铵的增产效果	185
第七节 烤烟施用长效碳酸氢铵的增产效果	187
参考文献	188
第十一章 长效碳酸氢铵的社会经济效益	190
第一节 长效碳酸氢铵对生产厂的经济效益和社会效益	190
一、长效碳酸氢铵的成本核算	190
二、工厂生产长效碳酸氢铵获利的实例	190
三、对化肥生产工业的社会效益	191
第二节 农作物的增产效益	191
一、大田作物的增产效益	191
二、蔬菜作物的增产效益	192
三、果树上的增产效益	193
四、减少劳动力投入的经济效益	193
五、大田作物免中耕的经济效益	193
六、对增加农民收入的经济效益	194
第三节 推广应用长效碳酸氢铵的实例	194
一、辽宁省沈阳市推广应用长效碳酸氢铵	194
二、北京市房山区推广长效碳酸氢铵	196
参考文献	197
第十二章 长效碳酸氢铵的生态效益	198
第一节 农田氮素损失对水域和大气圈的影响	198
一、长效碳酸氢铵减少 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 对地下水的污染	198
二、从氮肥的水质改造, 减少 NH_4^+ - NH_3 对地面水的污染	201
三、长效碳酸氢铵能减少氧化亚氮的形成量	203
四、长效碳酸氢铵能减少二氧化碳向大气中的排放量	207
第二节 氮稳定剂 DCD 的降解途径与生态效应	210

一、DCD 在土壤中的降解途径·····	210
二、DCD 能阻止土壤中 NO_2^- -N 的形成·····	210
三、DCD 的毒理试验·····	211
参考文献·····	213
第十三章 长效碳酸氢铵的农业试验技术与使用方法·····	214
第一节 长效碳酸氢铵的农业试验技术·····	214
一、肥料试验的基本要求·····	214
二、农业试验设计要消除土壤变异性·····	215
三、测定产量结构和叶面积指数·····	216
第二节 长效碳酸氢铵的使用方法·····	218
一、长效碳酸氢铵在大田作物上的使用技术·····	218
二、长效碳酸氢铵在果树上的使用技术·····	222
三、长效碳酸氢铵在蔬菜上的使用技术·····	224
四、长效碳酸氢铵在覆膜农业上的应用·····	225
五、长效碳酸氢铵在水稻田养殖中的应用·····	227
参考文献·····	227
第十四章 长效碳酸氢铵增产效应函数的研究·····	228
第一节 长效碳酸氢铵的增产效应与经济用肥·····	228
一、肥料与产量关系的早期研究·····	228
二、肥料增产效应的经济分析·····	229
三、一元肥料效应函数·····	231
第二节 长效碳酸氢铵不同施肥量肥料效应函数的研究·····	232
一、简化矩阵法的数学模式·····	232
二、简化矩阵法的计算·····	235
第三节 肥料效应函数的应用·····	240
一、最高施肥量·····	240
二、最佳施肥量·····	241
三、长效碳酸氢铵与碳酸氢铵肥效比较函数·····	242
参考文献·····	246

第一章 绪 论

碳酸氢铵是我国独有的氮肥品种。50年代根据国情,我国著名化学家侯德榜博士等发明了合成氨联产碳酸氢铵工艺。40年来,碳酸氢铵生产工艺在不断改进、革新、完善,经过实践的考验是一个较好的氮肥品种。到目前为止全国有800余家生产厂,年生产量5000万t,约占全国氮肥生产总量的50%左右。

碳酸氢铵含有17.1%的氮和56%的二氧化碳,具有肥效快和不板结土壤等优点;但缺点也很突出,氮素利用率低(25%左右),肥效期短(35~45天),不易贮存(年挥发损失量15%~20%);易结硬块,给机械化施肥带来不便。

为保持碳酸氢铵的优点,克服其缺点,我们经过14年的研究,发明了长效碳酸氢铵。专利号:ZL90105012.1,1994年7月19日专利授权。

第一节 长效碳酸氢铵简介

长效碳酸氢铵是碳酸氢铵在碳化过程中与氨稳定剂DCD在新工艺条件下形成一种稳定的共结晶体,克服了碳酸氢铵易挥发,氮素利用率低,肥效期短和易结硬块的缺点。具体指标如下:可直接减少碳酸氢铵挥发损失率52%,明显改善碳酸氢铵贮存环境;氮素利用率由原来25%提高到35%,有明显节肥作用;肥效期由原来35~40天延长到90~110天,可免去追肥工序;有防结块作用,为机械化施肥提供方便;能减少土壤中氧化亚氮和亚硝态氮的形成量,可减少地下水的污染和对大气臭氧层的破坏。在等氮量施肥条件下,可比碳酸氢铵增产13%左右,且有促进作物根系发育和提高糖分及果品着色率功能。

本项研究成果列入“八五”、“九五”国家科技成果重点推广计划;“九五”国家经贸委重点科技指南项目;财政部每年有专项贷款支持;农业部和中国科学院等联合组织全国进行推广,计划2000年全国改产300家,推广面积达到2亿亩[●]。

改革开放以来,我国农业有了长足的发展,在粮食增产的诸因素中,化肥的贡献达到40%。30多年来,在我国应用最多的化肥品种当属碳酸氢铵。然而,它自身存在一些难以克服的缺点,给使用和贮存带来不便,使许多小氮肥厂产品滞销积压,纷纷停产转产,情况相当严峻。根据国情,要将全部碳酸氢铵改成尿素在经济上还有一定的困难,所以走碳酸氢铵自身改造的道路一直是我国化工和农业部门的重要任务。我国的化工和农业专家在碳酸氢铵改性工作中,为减少碳酸氢铵的挥发损失,曾采取多种措施:在碳酸氢铵生产中加入添加剂十五烷基磺酰氯旨在改善结晶条件和降低水分;推广压球和包被技术等等,但都没有从根本上克服碳酸氢铵的缺点。

针对碳酸氢铵的改性问题,1983年,中国科学院沈阳应用生态研究所的科研人员在研究发现了氨稳定剂DCD,它不仅具有硝化抑制作用,而且具有氨稳定作用,据此提出了氨稳定理论,为研制长效碳酸氢铵确定了理论基础。开发了长效碳酸氢铵的生产新工艺,实现了工业化连续生产。这种新型氮肥——长效碳酸氢铵已在全国30余种作物,20多种土壤

● 1亩=2000/3 m²,下同。

上开展了农田试验和推广应用,获得了显著的增产节肥效果。

长效碳酸氢铵已在全国 52 家小氮肥厂转让了技术,22 个省市土壤肥料部门进行推广。在广大科技人员的共同努力下,使这项重大发明得到不断充实与完善。长效碳酸氢铵生产技术通过 3 个省级化肥厂生产投产鉴定(辽宁省生产委、河南省科委和山西省化工厅);该项科研成果通过了中国科学院和原化学工业部的联合鉴定;长效碳酸氢铵作用机理研究由中国科学院沈阳分院组织了同行专家评议。

为推动该项技术尽快转化为生产力,1993 年中国科学院给予院长基金支持,并成立长效碳酸氢铵机理研究与推广应用专家组;1995 年,由原化学工业部、农业部、中国科学院、原国家科委(现科学技术部)、国家经贸委和财政部等六部委,成立了由 10 人组成的全国长效碳酸氢铵推广协调小组。在协调小组领导下,1995~1997 年,先后在辽宁、北京、江苏等地召开了 5 次全国性的长效碳酸氢铵推广会,有关省、部领导作了重要指示。

为使这种新型肥料迅速在农业上推广应用,农业部全国农业技术推广服务中心组织了 22 个省市的长效碳酸氢铵推广网,进行农业示范推广。

第二节 长效碳酸氢铵的研究历程

一、长效碳酸氢铵的技术内容

1. 氨稳定剂机理的总体思路

提高氮素利用率,减少施肥量和减少环境污染是目前世界肥料研究的主攻方向。30 多年来,世界各国肥料专家研究了硝化抑制剂、脲酶抑制剂和包被技术,并取得了一定进展。然而,碳酸氢铵在施用中,其损失量的 80% 是以挥发形式损失掉,因此,要提高碳酸氢铵肥效必须改变其性质,加入一种新的物质使氨稳定,从而初步形成了氨稳定剂的构思。

经过筛选,发现 DCD 具有氨稳定剂功能。DCD 的结构为 $[\text{NH}_2 - \text{C}(\text{NH}) - \text{NH} - \text{CN}]$,除了一 CN 有硝化抑制作用以外,DCD 结构中的伯氨基和仲氨基与游离氨有氢键缔合团簇作用,降低了氨挥发期间的 pH 值和氨的表现浓度。这种对碳酸氢铵中游离氨的有效束缚,使长效碳酸氢铵供应氮素的形态、时间、数量与作物养分吸收基本同步。

实践证明,从碳化系统生产出来的长效碳酸氢铵基本上没有氨的强烈刺激臭味;在 42℃ 条件下,直接作氨的挥发试验,长效碳酸氢铵比碳酸氢铵直接减少挥发量 52%;存放一年时间长效碳酸氢铵的挥发损失量为 2%~3%,而碳酸氢铵为 15%~20%。而且长效碳酸氢铵不结硬块。

实践得知,碳酸氢铵溶液中 $[\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+] = 1/37$,借助于氢键缔合反应,形成 $\text{DCD} \cdot 4\text{NH}_3$ 缔合物,因此 $\text{DCD}:\text{NH}_3:\text{NH}_4^+ = 1:4:152$,理论推导占碳酸氢铵总量千分之几的 DCD 含量就可在液态下抑制氨的挥发。

2. 长效碳酸氢铵生产工艺技术方案

碳酸氢铵的生产工艺是统一的,但生产条件不尽相同,表现之一是碳酸氢铵的挥发性差异很大。根据实测,在 42℃ 条件下不同厂家的产品挥发速度为 3~13 天。碳酸氢铵受热遇水极不稳定,可分解成 CO_2 、 NH_3 和 H_2O 。所以要想生产出性质稳定的长效碳酸氢铵,必须建立新的工艺系统。通过与工厂合作解决了不同压力和碳化温度条件下,DCD 与碳酸氢铵形成共结晶体的生产工艺,降低了 DCD 的用量和生产成本,提高了产品质量,实现了长效碳酸氢铵的工业化生产。

在原碳化装置的基础上,增设了 DCD 溶液制备和加入系统,并根据碳化温度的变化情况,