

腐植酸的 综合利用

秦万德 编著

科学出版社



腐植酸的综合利用

秦万德 编著

科学出版社

内 容 简 介

本书简明地介绍了腐植酸的资源分布、生产工艺以及在林业、经济作物、饲养、养殖、医药、工业、环境保护等方面的综合利用。书中所列数据、操作技术及使用方法等，均来自当前的生产实际，因而是一本知识性、实用性并重的科普读物。可供从事农业工作的以及化肥、园林、饲养工作的人员阅读，亦可供从事工业、医药工作的有关人员和大专院校有关专业师生阅读和参考。

腐植酸的综合利用

秦万德 编 著

责任编辑 林 娜

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院科技出版社印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1987年2月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1987年2月第一次印刷 印张：8 1/4

印数：0001—2,200 字数：186,000

统一书号：13031·3402

本社书号：5081·13—12

定价：1.55元

前 言

腐植酸的研究已将近有二百年的历史。在此期间，通过对腐植酸的研究与应用已积累了大量的材料和丰富的知识。五十年代以来，无论在国内或国外，对腐植酸的研究颇为活跃，为此，国际上成立了国际泥炭学会和国际腐植质学会，作为定期交流泥炭和腐植酸科研成果的组织。在国内成立了中国煤炭学会泥炭专业委员会，定期交流国内泥炭和腐植酸的科研成果，对我国泥炭事业的发展起了很好的推动作用。

近年来，我国有不少科研单位和大专院校与生产单位结合，对腐植酸在农业、林业、饲养业、养殖业、医药、工业和环境保护等方面的应用效果及其作用原理进行了大量的试验和研究工作，取得了不少具有国际先进水平的技术成果。这些成果的取得和我国腐植酸资源条件比较优越是分不开的。我国除了有丰富的泥炭和褐煤腐植酸资源外，还有储量极为丰富的风化煤资源。风化煤中所含的腐植酸除了生物活性较高之外，还有不少独特的优良性能。这些不同的原料煤为我国腐植酸综合利用工作的不断发展提供了非常有利的物质条件。展望未来，腐植酸的综合利用前景是令人鼓舞的，它将对我国农业、医药和工业等的发展起积极的作用。

为了促进我国腐植酸综合利用工作的发展、及时反映目前国内外在这个方面的研究现状和发展趋势，编写了这本综合性科普读物，目的是为了全面介绍腐植酸在各个方面的利用情况及其作用原理。

腐植酸综合利用涉及的面很广，牵涉到的专业知识也较多，由于本人水平所限，不妥之处在所难免，敬希读者指正。

本书在编写过程中，参阅了国内外大量的最新科研成果和资料，其中包括历届国内外有关泥炭、腐植酸会议的技术报告和多年来国内外发表的有关论文与著作。书中不同部分的文稿又承蒙张德和、吴奇虎、朱之培、袁申元、薛宏基、朱通顺、王连纯、黄大器、董新梁、高云才、白阳明等教授、专家和工程师审阅，在此一并表示感谢。

目 录

前言	(iii)
第一章 腐植酸及其资源分布	(1)
一 腐植酸的组成、结构和性质	(1)
二 腐植酸的用途	(8)
三 泥炭	(11)
四 褐煤	(16)
五 风化煤	(20)
第二章 腐植酸类肥料的多种功能	(25)
一 改良土壤作用	(25)
二 肥料和肥料增效作用	(36)
三 植物生长刺激作用	(48)
第三章 腐植酸类肥料的生产工艺	(60)
一 我国腐植酸氮肥生产工艺概述	(60)
二 我国腐植酸氮磷和腐植酸氮磷钾复合肥料的生产工 艺概况	(65)
三 简易湿法磷酸配制腐植酸类复合肥料工艺的的优点 ..	(71)
四 对发展我国腐植酸类肥料的浅见	(74)
第四章 腐植酸在林业和经济作物上的应用	(79)
一 对育苗的作用	(79)
二 对经济作物的作用	(92)
三 对病虫害的防治作用	(99)
第五章 腐植酸在饲养业和养殖业上的应用	(107)
一 国外应用概况	(107)
二 我国应用简况	(109)

第六章 腐植酸在医药上的应用.....	(134)
一 我国古代及国外应用概况.....	(134)
二 近年来国内应用和研究情况.....	(137)
三 腐植酸疗效作用的探讨.....	(149)
四 发展腐植酸类药物的意义.....	(157)
第七章 腐植酸在工业上的应用.....	(159)
一 用作水泥减水剂.....	(159)
二 用作陶瓷原料的调整剂.....	(166)
三 用作钻井泥浆的调整剂.....	(173)
四 用作选矿抑制剂和选煤废水絮凝剂.....	(186)
五 用作低压锅炉防垢剂.....	(204)
六 用作粉煤等成型的粘结剂.....	(216)
七 用作酿酒等酵母生长的刺激剂.....	(226)
八 腐植酸在其他工业上的应用.....	(229)
第八章 腐植酸在环境保护方面的应用.....	(232)
一 国内外应用情况.....	(232)
二 净化重金属废水的情况.....	(234)
三 净化重金属废水的原理和影响因素.....	(239)
附录.....	(243)
I. 中国煤炭学会泥炭专业委员会及其学术活动情况.....	(243)
II. 国际泥炭学会及其学术活动情况.....	(246)
III. 国际腐植质学会 (IHSS) 及其学术活动情况.....	(252)
主要参考文献.....	(254)

第一章 腐植酸及其资源分布

一 腐植酸的组成、结构和性质

(一) 什么叫腐植酸

腐植酸是一种天然的有机大分子化合物。一般认为它是复杂的、分子量不均一的羟基苯羧酸的混合物。它所含的分子大小不一，结构和组成也不完全一致，外观呈黑色或棕色，是一种无定形的聚电介质。从电子显微镜下观察，土壤腐植酸的直径大致在30—100 Å。

根据腐植酸在一些溶剂中的溶解度及其颜色，一般将其分为三个组分。即可溶于酸、碱和水，呈黄色溶液的部分，称为黄腐植酸（或富里酸）；不溶于水，可溶于碱和乙醇，但不溶于酸，呈棕色溶液的部分，称为棕腐植酸（或草木樨酸）；既不溶于酸，又不溶于乙醇或丙酮，仅溶于碱溶液，呈黑色溶液的部分，称为黑腐植酸。其分离方法如图 1-1 所示。

这种根据腐植酸在溶解性上的差别，将其分成三个组分的方法是不够科学的。实际上这三个组分本身还可以根据其内部次一级组分间性质的差异，再分成若干个小的组分。因此，我们所说的腐植酸及其三个组分——黄腐植酸、棕腐植酸和黑腐植酸，都是程度不同的混合物。

目前，大多数国外资料，特别是土壤学上仍沿用二分法。就是将碱溶物酸化后的不溶部分，即棕腐植酸和黑腐植酸的混合物称为腐植酸或胡敏酸，溶解部分称为黄腐植酸。

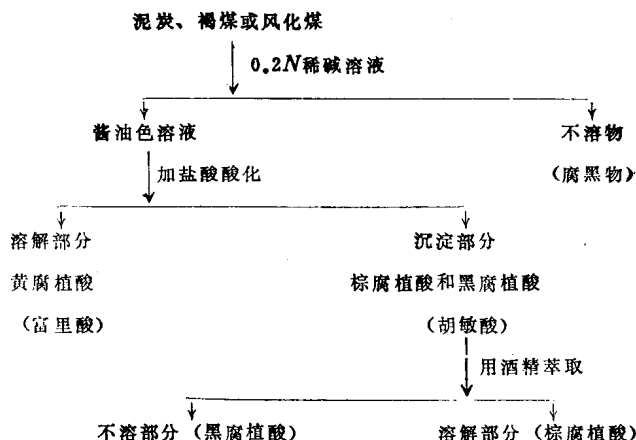


图 1-1 腐植酸三个组分的分离流程图

需要注意的是：在用重量法测定腐植酸原料煤中的腐植酸含量时，所得数据只是碱溶物酸化后的不溶部分，它不包括黄腐植酸的含量。为此，在测定腐植酸原料煤中腐植酸的总量时，必须加上黄腐植酸的含量。

测定黄腐植酸的含量有许多方法，比较简便的是在含黄腐植酸的水溶液中加入醋酸铅溶液，使其成为黄腐植酸铅沉淀，经过滤，水洗，烘干恒重，再灼烧，剩下氧化铅，二者之差，即为黄腐植酸重量。也可用容量法测定，不过需要预先知道该种黄腐植酸的含碳量才行。

根据研究，由泥炭、褐煤和风化煤提取的腐植酸中，黑腐植酸占绝大部分，棕腐植酸和黄腐植酸较少。一般棕腐植酸含量仅在10%左右。泥炭中所含棕腐植酸往往高于10%，而褐煤一般低于10%，风化煤也多在10%以下。大同烟煤风化煤的棕腐植酸含量在7—8.5%之间。至于黄腐植酸在各种原料煤中的含量通常比棕腐植酸还要少些，一般多在5%以下。

值得注意的是：在我国河南省巩县、济源、武陟、林县，山西省晋城等不少地区，蕴藏有一种别具特点的风化煤，其中黄腐植酸含量很高，一般都在30%以上。此种黄腐植酸的总酸性基含量和水溶性都和一般认为的黄腐植酸相似，但其他特征，例如醌基含量、 E_4/E_6 ①和凝聚极限等则更接近于一般风化煤腐植酸。这些特点使得它在工业、农业和医药卫生方面都具有良好的应用前景。

(二) 腐植酸的组成和结构

组成腐植酸的元素有碳、氢、氧、氮、硫以及少量的磷。其中含碳量随着煤化程度的加深而增大，一般泥炭、褐煤和风化煤（主要指烟煤和无烟煤的风化煤）的含碳量分别在50%、55%和60%左右。氢元素等的含量则随煤化程度加深而减少。此外，就腐植酸的三种组分来说，由黄腐植酸经棕腐植酸到黑腐植酸碳含量相对增加，氢含量相对降低。上述这种变化趋势和芳构化程度逐渐增加有关。

腐植酸的分子量，据文献报道可以由几百到几十万。差别较大的原因主要是和测定方法、测定条件等不同有关。这个问题迄今还未得到合理解决。有的分子量较小，可能测量的是腐植酸结构单元的大小，有的分子量较大，则可能测量的是几个腐植酸聚集在一起的团聚体的大小。一般认为：黄腐植酸的分子量为300—10,000，棕腐植酸的分子量为2000—20,000，黑腐植酸的分子量为1000—30,000。

腐植酸中含有多种含氧官能团，这些官能团对腐植酸的

① E_4 是腐植酸样品在波长465纳米处的光密度， E_6 是在波长665纳米处的光密度。其比值是腐植酸分子大小的特征函数。比值越大，分子量越小。故它是腐植酸组成结构的特征之一。

性质和应用有很大关系。其中主要的官能团有羧基、酚羟基、醇羟基、醚基、甲氧基、羰基等。腐植酸的酸度或交换容量主要是由于羧基以及酚羟基中存在着可以离解的氢的缘故。黄腐植酸的总酸度要比棕腐植酸和黑腐植酸高。

腐植酸的结构尚未弄清，仍多系推测。一般泥炭、褐煤和风化煤腐植酸分子的基本结构是带侧链的芳香环、稠环、脂肪环和杂环的缩合体系。在核和侧链上分布着活性酸性基、甲氧基、羰基。环中还可能含有氧、氮、硫等原子，基本结构单元之间由氧桥（—O—）、次甲基桥（—CH₂—）或—CH₂—CH₂—、—NH—、=CH—、—S—等连接。其基本结构单元如图1-2所示。

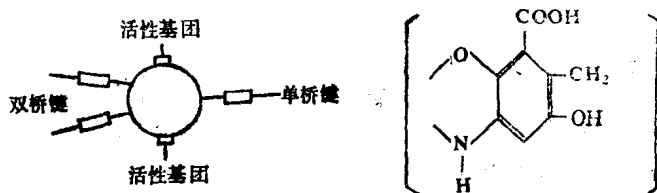


图1-2 腐植酸分子的基本结构单元示意图

（三）腐植酸类物质的分类

1. 原生腐植酸

是指在土壤、泥炭和褐煤等天然物质中含有的腐植酸。

土壤腐植酸是土壤中的植物残体和少量的动物遗体，经土壤微生物的分解而形成的。人们对土壤施入有机肥料，如粪肥、厩肥、绿肥、堆肥等，也都是生成腐植酸的主要来源。

土壤腐植质中，溶于碱性溶液、加酸后沉淀的部分称为土壤腐植酸。

泥炭腐植酸是植物在成煤过程中第一阶段的产物，它是由死亡的植物（包括少量小动物）残体，在沼泽地里缺氧的条件下，经微生物分解合成而形成的。泥炭沼泽被泥沙充填掩埋后，原来的泥炭经压实、脱水和进一步的化学变化，将逐渐变成褐煤。有时在埋藏较深的褐煤层中还发现有细菌，看来这些微生物参与了褐煤中腐植酸的形成。如果褐煤层继续下沉，上部盖层继续加厚，那么原来的褐煤层在地壳深处，在一定的温度和较高的压力下，将会变成烟煤。烟煤和褐煤的区别是前者不含腐植酸。

我国泥炭的腐植酸含量一般在25%左右。褐煤的腐植酸含量变化较大，由年青褐煤到老年褐煤腐植酸含量逐渐降低。因此，有时腐植酸含量可高达60—70%，或低至1%。

2. 再生腐植酸

是指煤通过自然风化或人工氧化后生成的腐植酸。主要有：

（1）风化煤再生腐植酸：一般指风化烟煤和风化无烟煤中所含的腐植酸。风化褐煤中除含有原生腐植酸外，还含有部分再生腐植酸。

上述风化煤中腐植酸含量的多少，和它们所受风化程度的深浅以及原煤灰分含量的高低等有关，一般在灰分含量低、风化程度深的煤中，再生腐植酸的含量较高。我国风化煤中腐植酸含量一般在35%左右。江西萍乡煤矿等含量较高，可达60—70%。

（2）硝酸氧化再生腐植酸：是指褐煤通过硝酸氧化所生成的腐植酸。我国采用此种工艺生产腐植酸的规模较小。在国外，日本广泛应用这种工艺，以提高腐植酸的产率和改善所得产品的性能。

（3）人工空气氧化再生腐植酸：是将褐煤经流化床氧

化所制得的腐植酸。一般褐煤经流化床空气氧化后，腐植酸含量可以得到提高。其效果和褐煤的质量、年青程度、氧化方法和氧化条件等有关。原北京石油学院曾在小型试验中将内蒙古自治区扎赉诺尔和平庄的褐煤用空气进行氧化，前者腐植酸收率可达90%（干基），后者仅45%（干基）。目前，国内外已很少采用此种工艺。

此外，类似腐植酸的物质还有造纸废液中的碱木素和木材水解的副产品木质素，以及人工合成腐植酸等。

（四）腐植酸的性质

腐植酸呈黑褐色或黑色，比重在1.330—1.448之间，其颜色和比重都随煤化程度的加深而增加。腐植酸易与碱金属的氢氧化物发生中和反应，生成水溶性腐植酸盐。其二价金属盐难溶于水，三价金属盐基本上不溶于水。因此在分离腐植酸时，多用氢氧化钠溶液（一般1%NaOH）。但对于含钙、镁比较高的腐植酸原料煤往往由于大部分钙、镁离子和腐植酸处于结合状态，因此，如单独用氢氧化钠溶液抽提腐植酸，原料煤中被钙、镁离子结合的那一部分腐植酸将分离不出来，为了提高腐植酸的回收率，可以在用氢氧化钠碱溶液分离前，先用稀的无机酸将原料煤进行预处理，除去钙、镁。不过用稀酸洗涤往往会造成黄腐植酸的流失。因此，当原料煤中黄腐植酸含量高时，应设法回收。目前，采用酸洗工艺的有河南省煤炭研究所洛阳分所的腐植酸工厂等。

用碳酸钠和氢氧化钠的混合溶液抽提含钙、镁比较高的原料煤中的腐植酸，效果也是比较好的。此时碳酸钠的碳酸根离子可以和钙离子等形成不溶性盐类，从而把与钙离子等结合的那部分腐植酸释放出来，使抽提率提高。目前我国采用此种工艺的有辽宁省阜新矿务局新丘露天矿腐植酸工厂

等。

腐植酸是一种亲水的可逆胶体。它的一价碱金属盐在低浓度时是真溶液，在高浓度时是一种胶体溶液。当在这些溶液内加入酸类或高浓度的盐类溶液时，就可使腐植酸产生凝聚（絮凝）作用。因此，用稀盐酸或稀硫酸调整溶液的pH值到3—4时，就会析出絮状沉淀。加热可使凝聚的速度加快。当使用盐类作为凝聚剂时，一般二价金属阳离子的凝聚能力大于一价金属阳离子（ $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ ），三价与四价金属阳离子的凝聚能力则更大。腐植酸还具有胶溶作用。胶溶能力最大的阴离子是氢氧根离子（ OH^- ）；最小的是硝酸根、氯根和硫酸根离子（ $\text{OH}^- > \text{CO}_3^{2-} \cdots \cdots > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ）。由于不同阳离子和阴离子在凝聚和胶溶能力方面的差异，所以当用水洗涤酸析絮状腐植酸沉淀以除去无机酸和盐类时，随着中性点的接近，就会产生胶溶现象。这时如果再于介质中加入几毫升盐酸，胶溶状态的腐植酸将会重新凝聚为沉淀，而得到分离。

从泥炭、褐煤和风化煤中分离出来的腐植酸絮状物，具有胶体性质和很大的内表面积，类似于疏松的海绵体，具有很强的吸附能力。

腐植酸的酸性基团上的氢离子（ H^+ ）可以被钠离子（ Na^+ ）、钾离子（ K^+ ）或铵离子（ NH_4^+ ）等置换，形成腐植酸的一价碱金属盐类或铵盐。此种盐类易溶于水，由于它具有降低表面张力的性质，可作为表面活性剂。多数腐植酸盐具有生理活性，因此还可供农业、医药以及酿造业等应用。

腐植酸与一些金属离子不但可按一般方式生成盐，而且还可以通过侧链上的含氧官能团与 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ge^{4+} 、 U^{6+} 等二价和多价金属离

子形成络合物或螯合物。腐植酸的络(螯)合能力随着腐植酸分子中含氧官能团的增多而增加。腐植酸的这种性质是造成自然界一些金属的迁移和固定的原因之一，也是影响环境的一个重要因素。它与土壤中的微量营养元素(如铁和铜)络(螯)合后，可以增大其溶解度，并通过细胞吸收运转到植物的有关组织中去。

其次，腐植酸含有 $1 \times 10^{17} - 4 \times 10^{18}$ 自由基/克，它们是属于半醌结构，既能氧化成醌，又能还原成酚，因此它们也是电子的给体和受体。在植物体的氧化还原作用中起着重要的作用，这可能就是腐植酸具有生物活性的一个原因。

二 腐植酸的用途

(一) 农业方面

腐植酸在农业方面可以作为土壤改良剂、肥料、植物生长刺激素及农药。在改良土壤方面，腐植酸能够促进土壤团粒结构的形成，使土壤肥力因素得到改善；同时，对盐、碱土壤和酸性土壤也都有改良作用。在作为肥料方面，腐植酸虽然本身氮、磷、钾含量低，但它的肥料作用还是很明显的。其原因一是可以直接增加土壤中的有机质含量；二是它的载体作用，可以减少氮肥和钾肥的挥发与流失，提高氮肥与钾肥的利用率。此外，还能抑制土壤对速效磷的固定，提高磷肥的利用率。

在刺激作用方面，腐植酸可以促进植物的呼吸作用，促进植物体内酶的活性，使植物细胞的生长发育更为旺盛，同时还能促进作物更多地吸收无机养分，使作物的产量和质量得以提高。最为明显的是腐植酸能促进根系的发育和生长。

（二）林业和经济作物方面

在林业方面，腐植酸可以加速苗木生长，提高扦插育苗的成活率；在经济作物方面，腐植酸可以提高作物的产量和质量。此外，它还可以防治或减轻作物的病虫害。

（三）饲养和养殖业方面

腐植酸是一种比较好的饲料添加剂，可以用于饲养猪、鸡、鸭、兔、貂、鹿和鱼等。它可以促使被饲养的动物加速增重，并且可以预防和治疗动物的某些疾病。其中对毛皮动物还可以提高毛皮质量，对于鹿还可以提高鹿茸的产量和质量，对于产蛋鸡还可以提高产蛋率。因此，腐植酸应用于养殖业很早就引起了人们的重视。日本在1964年就开始了这一工作，我国开始于1975年，效果与国外基本一致。

（四）医药方面

腐植酸的原料之一是风化煤。风化煤作为医药早在北宋（公元960年）就已开始，明代李时珍在《本草纲目》中称风化煤为乌金石。现在证实风化煤治疗疾病的有效成分就是腐植酸。

国外把腐植酸用于医药，是五十年代才开始的。主要应用途径是作为浴剂，治疗风湿性疾病。波兰等国家也有用于口服和制成注射剂应用的。

我国在医药上应用的主要是风化煤腐植酸，现在发现风化煤腐植酸的生物活性比泥炭腐植酸高，临床治疗效果也比较好，因此很多医院和科研单位都投入了这一研究工作。

经过长期的研究和临床应用，都证实腐植酸确能治疗不少疾病，特别是止血与活血作用、消炎和促进溃疡愈合的作

用更为突出。

(五) 工业方面

腐植酸在工业方面的应用途径非常广泛，可以用作水泥减水剂、陶瓷原料性能的调整剂、钻井泥浆调整剂、选矿抑制剂、选煤废水絮凝剂、低压锅炉防垢剂、粉煤成型粘结剂、酿酒等酵母生长刺激剂、铅蓄电池阴极膨胀剂、泡沫稳定剂、管道输送减粘与悬浮剂、乳化剂、脱臭剂、硫化橡胶增强剂、防腐剂以及用于染料和环境保护等。

工业利用途径虽多，但就其原理来说，一是利用了腐植酸的表面活性；二是利用它的絮凝作用；三是利用它的络（螯）合作用；四是利用它的生物活性作用。

前述腐植酸在农业、林业、养殖、医药方面的应用同样是利用了它的生物活性。而对动物疾病的治疗作用是发挥了这一活性对机体代谢的调整作用。

根据腐植酸的作用原理，实际上它的利用途径远不止上述这些方面。例如表面活性作用，就还有不少领域也可应用。又例如，在药剂学领域，当制做硫酸钡混悬液时，如果应用腐植酸作分散剂，就可以使制剂性能稳定，粘滞系数降低。广东省湛江医学院发现在配制20%硫酸钡混悬液时，加入0.25%腐植酸即可使其粘滞系数降低到接近于水。在配制高浓度（60—120%， W/V ）硫酸钡制剂时，腐植酸的作用就更为突出。当硫酸钡配成100%浓度时，如不加腐植酸，即粘结成团状。但当加入0.25%腐植酸，配成120%浓度；或加入0.5%腐植酸，配成140%浓度；或加入1%腐植酸，配成160%浓度，都能保持良好的流动性。又如工业上用的煤水混合燃料，也可用腐植酸作添加剂，此种混合燃料是用70%的微粒煤悬浮于20%的水中，使之形成液体燃料。为了保持