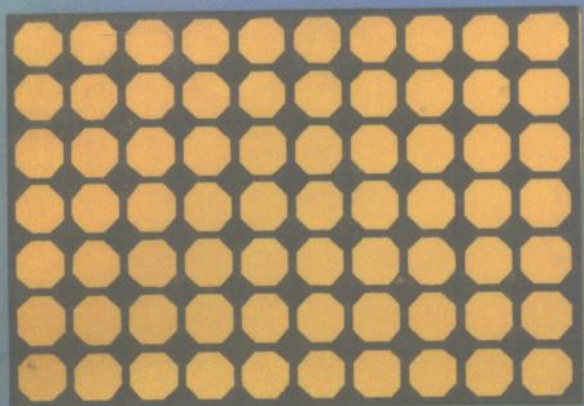


煤炭腐植酸的生产和应用



郑 平 主编

化 学 工 业 出 版 社

煤炭腐植酸的生产和应用



王 明 著

化学工业出版社

DF38/12
煤炭腐植酸的生产和应用

郑 平 主编

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

腐植酸是储量巨大的天然有机资源。泥炭、褐煤、风化煤中含有丰富的腐植酸，可以开发利用制造一系列产品。本书共分八章。主要从煤炭腐植酸的资源、科学基础、生产工艺和工业、农业、医学诸方面的应用作了较全面系统的阐述，是国内近年来在这一领域中的科研成果和生产、应用经验的总结。

本书可供从事腐植酸生产或应用的科研、教学、技术、医务和经营管理人员阅读和参考。

煤炭腐植酸的生产和应用

郑 平 主编

责任编辑：王士君

封面设计：任 辉

*

化学工业出版社出版发行

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

豆各庄装订厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $10^{3/4}$ 字数 305 千字

1991年3月第1版 1991年3月北京第1次印刷

印 数 1—2,750

ISBN 7-5025-0756-6/TQ·435

定 价 7.40 元

前 言

腐植酸是自然界中广泛存在的大分子有机物质，在土壤、咸淡水域、煤炭和页岩等有机矿物中都有分布，对植物生长、生态环境、矿物的迁移积累等重大问题有密切关系，而且还是一宗数量巨大的，尚未被充分注意和开发利用的有机资源。泥炭、褐煤和风化煤腐植酸含量较高，从百分之十几到百分之七八十，是制取腐植酸的良好原料。所以腐植酸的开发利用，也可以说是煤化工的一个分支。

腐植酸的研究，已有二百多年历史了，但其开发利用，还是最近半世纪内的事，在中国起步更晚一些。50年代末，60年代初曾有些早期工作，但真正受到国家鼓励和推动则是在70年代中叶以后，迄今也有十多年了。在此期间，国内做了大量科研开发工作，建立了几十个生产腐植酸产品的企业，为腐植酸综合利用事业奠定了基础。本书的写作，可以说是对国内腐植酸开发利用事业发展的科研成果和生产、应用经验的总结。当然，为了使内容比较完整和作为比较、借鉴，间或也引用了一些国外资料，但总体上是以国内资料为主的，因为是以煤炭作原料，所以书名定为《煤炭腐植酸的生产和应用》。

这本书的内容较多，且牵涉的面很广，故多人合作编写。具体分工是：第一章冯元琦；第二、六章吴奇虎；第三、四章郑平；第五章王兴滨；第七章杨志福；第八章王宗锐，由冯元琦审校第五章，全书由郑平审定。

“腐植酸”这个名词至今也还是个问题。土壤学家强调它形成过程中的微生物作用，坚持叫作“腐殖酸”，而煤炭化学家则以其主要是由植物演化而来，认为应该叫作“腐植酸”，迄今没有定论。本书因写的是煤炭腐植酸，故用“植”字，但为表示对另一方的尊重，在涉及土壤或水体时，则称为“腐殖酸”。

这本小型的综合性专著，是为与腐植酸的生产、应用直接有关的

科研、教学、技术、医务人员和一切对开发利用腐植酸资源感兴趣的人编写的，希望读者能从中了解腐植酸开发在中国的发展和现状，获得有益的信息，把腐植酸事业推向前进。

化工部化肥司王广明同志建议编写该书，并提出了许多宝贵意见，作了大量的组织工作，谨在此表示衷心的感谢！

由于腐植酸本身科学和技术上的不成熟，以及各位作者知识上的局限性，错误缺点在所难免，欢迎各方面提出宝贵意见，以便今后补充修正。

郑 平

1989年4月

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 腐植酸及其应用意义	1
第二节 国内发展过程和现状	1
第三节 国外概况	4
第四节 前景展望	6
第二章 煤炭腐植酸的资源	9
第一节 概述	9
第二节 成煤植物	10
第三节 泥炭	14
第四节 褐煤	23
第五节 风化煤	29
第六节 原料评价	31
参考文献	45
第三章 分离、分级和结构表征	46
第一节 概述	46
第二节 分离和分级	46
第三节 结构表征	50
第四节 结构与组成	66
参考文献	70
第四章 理化性质	72
第一节 胶体性质	72
第二节 谱学研究	75
第三节 电化学性质	91
第四节 与金属离子的作用	93
第五节 对粘土及其他矿物的吸附	100
第六节 化学反应	107
参考文献	112

第五章 主要产品的生产	115
第一节 原料及预处理.....	115
第二节 硝基腐植酸和硝基腐植酸铵.....	118
第三节 腐植酸钠.....	128
第四节 黄腐酸.....	133
第五节 腐植酸铵.....	140
第六节 腐植酸复混肥料.....	146
第七节 混凝土减水剂.....	153
第八节 营养土.....	156
参考文献.....	159
第六章 工业应用	161
第一节 蓄电池阴极膨胀剂.....	162
第二节 混凝土减水剂.....	165
第三节 钻井泥浆处理剂.....	171
第四节 腐植酸钠-纯碱防垢剂.....	181
第五节 重金属离子吸附剂.....	189
第六节 陶瓷工业上的应用.....	195
第七节 选矿工业上的应用.....	201
第八节 硫化染料和涂料.....	207
第九节 粉煤成型粘结剂和型砂溃散剂.....	210
第十节 其他方面工业用途.....	213
参考文献.....	215
第七章 农业应用	217
第一节 概述.....	217
第二节 腐植酸对土壤的改良作用.....	220
第三节 腐植酸对化肥的增效作用.....	229
第四节 腐植酸对作物生长发育的刺激作用.....	247
第五节 腐植酸能增强作物的抗逆性能.....	254
第六节 腐植酸对改善农产品品质的影响.....	266
第七节 国内腐植酸农业应用的效果.....	276
第八节 腐植酸有效施用条件和施用方法.....	282
第九节 腐植酸肥效研究方法.....	291
参考文献.....	307

第八章 医学上的应用	308
第一节 概述.....	308
第二节 药理和毒性研究.....	310
第三节 临床应用研究.....	324
第四节 结束语.....	331
参考文献.....	334

第一章 绪 论

第一节 腐植酸及其应用意义

腐植酸是动植物遗骸，主要是植物的遗骸，经过微生物的分解和转化，以及地球化学的一系列过程造成和积累起来的一类有机物质。它的总量大得惊人，数以万亿吨计。江河湖海，土壤煤矿，大部分地表上都有它的踪迹。由于它的广泛存在，所以对地球的影响也很大，涉及到碳的循环、矿物迁移积累、土壤肥力、生态平衡等方面。所以首先注意和研究它的是土壤学家，大概两百年前就开始研究了。到目前，环境科学家对它越来越重视。但是作为一类可以开发利用的资源来看待，恐怕还仅仅是开始。人类文明发展得愈迅速，愈感到资源的短缺。这样一类数以万亿吨计的潜在有机资源，理应受到重视。当然，作为资源利用的角度来考虑，不是随便什么地方的腐植酸，都有利用价值。土壤所含的腐植酸总量最大，但在其中的含量平均不足百分之一；咸淡水中含有的总量也不小，但浓度更低，作为资源开发，是不可能的。最有希望加以开发利用的腐植酸资源，是一些低热值的煤炭，诸如泥炭、褐煤和风化煤。在它们之中，腐植酸含量达10—80%。从这个意义上说，腐植酸的生产和应用，也可以说是煤化工的一个方面。我国煤炭蕴藏量是非常丰富的，根据资料，有泥炭50亿吨，褐煤1265亿吨，风化煤尚没有统计数据，但煤的总储量有6000亿吨，其中风化煤当然也不在少数。应该说更有发展前途。本书定名为《煤炭腐植酸的生产和应用》，就是出于这种考虑。

第二节 国内发展过程和现状

50年代初，中国科学院煤炭研究所开始对泥炭的利用进行研究，但起初并不明确要利用其中的腐植酸。50年代末，受苏联的影响，已

有用泥炭改良土壤和制取植物激素的尝试。60年代初,中国科学院南京土壤研究所、北京农业大学、华东化工学院、北京石油学院等单位对用舒兰褐煤,以硝酸氧化制造硝基腐植酸肥料以及农业上应用方法和效果,曾进行过比较集中的研究和试验,可惜由于局势的变化,没有达到生产和应用的地步而停顿下来,中断了大约10年之久。1974年,在当时燃化部的推动下,国务院发出110号文件,批转了燃化部、农林部《关于积极试验推广和发展腐植酸类肥料的报告》,把腐植酸的开发利用,重新提到日程上来,并一度形成一种群众运动的热潮。从文件的名称可以看出,当时目的是制造肥料支援农业生产。但实际发展越出了这个范围,应用面逐渐扩展到工业、环境保护、畜牧、医学等方面,涉及的面很宽。初期由于带有群众运动色彩,无论生产、应用或是试验,往往是采用一种简单、粗放甚至不符合科学的方法。所以大多数不能够坚持和巩固。虽然如此,毕竟参加实践的人多,实践的面广,还是有很多发现和创新。1977年在长春市召开了《全国腐植酸类肥料科研成果交流会》,整理总结了前一阶段的经验,强调了加强腐植酸综合利用科学研究。把“综合利用”和“科学性”问题提出来了,初步改变了自发、盲目的倾向。1979年国务院又以200号文件批转了国家经委《关于加强腐植酸综合利用工作的请示报告》,明确在国家经委统一领导下,在有关部委分工下进行工作,使腐植酸科研工作逐步正规发展。

近十年来,国内腐植酸的科学研究,在稳步开展。中国科学院和中国化学会已先后四次召开了《腐植酸化学学术讨论会》。以中国科学院化学研究所为首的一批科研单位和大专院校,合作研究了“不同来源腐植酸工农业应用评价”为不同用途的原料选择奠定了科学基础。以北京农业大学为首的一批单位开展了腐植酸的农业试验和示范推广,坚持5年,取得丰硕成果,肯定了腐植酸在农业上有改良土壤、增进肥效、促进生长、抗逆和提高产物品质的5个作用。化工部对通用的5种产品,提纯腐植酸、腐植酸钠、腐植酸铵、硝基腐植酸和腐植酸复混肥料,组织科研、设计、生产和使用等单位进行生产考核和技术鉴定,并推荐了示范设计,供各地因地制宜的参考选用。截至

1985年底,全国腐植酸科技成果有120项通过部、省、市级鉴定。这些成果是腐植酸类产品在生产和应用上可靠的技术保证。

发展到现在,全国生产腐植酸类产品的工厂约有70多个,多数是中小型工厂,但也有年产万吨以上的硝基腐植酸系列产品的较大工厂。全国腐植酸类产品的总产量约在10万吨上下。产品种类很多,一般通用的有提纯腐植酸、硝基腐植酸、黄腐酸、腐植酸钠等。用于农业方面的有硝基腐植酸铵、各种腐植酸复混肥料和专用肥料、小麦抗旱剂、营养土等。用于牧业的有杀螨灵、蛋多多等。用作钻井泥浆处理剂的有硝基腐植酸钾、磺甲基化腐植钾、腐植酸铁铬盐和树脂改性的腐植酸等。用于混凝土减水剂的有磺化腐植酸钠和磺化硝基腐植酸钠等。用于环保的有FH-1等离子交换剂。用于医药的已有“腐敏”、“妇治栓”等成药经批准投放市场。中国腐植酸类产品品种之多已在世界各国的前列。

腐植酸的应用,已渗透到工、农、医、牧等各个方面,初步取得良好的经济效益和社会效果,许多用法具有中国的特色和创造性。钻井泥浆处理剂是目前腐植酸工业应用的主要方面,大体上能满足国内石油钻采工业的需求,已被列入石油部的《泥浆手册》。腐植酸钠作为锅炉阻垢剂,已被铁道部列入水处理规范中,1983年已有3000台蒸汽机车使用了这种阻垢剂,取得显著的节能节资效果。腐植酸钠作为陶瓷泥料添加剂,可以增加泥料的流动性和塑性,从而使产品成品率和质量大幅度提高,已为轻工部列为推广项目。农业方面,具有中国特色的腐植酸应用可以列举以下一些例子:①吉林省等地,已广泛用硝基腐植酸作为水稻育秧的培土pH调节剂,保证获得健壮秧苗。②河南、甘肃等北方小麦产区,将黄腐酸作为小麦抗剂喷洒,在经常发生的干热风侵袭下,减少蒸腾、增强抗旱能力,提高小麦收获量。③云南、河南等产菸区,用特殊配制的腐植酸复混肥料代替供应不足的饼肥,以保证菸叶质量不下降。④河南、新疆、四川、江西等地,施用各种腐植酸类复混肥料和腐植酸类植物刺激素,使葡萄、哈密瓜、黄桃、西瓜、蔬菜等果菜的糖分和丙种维生素等营养成分提高,从而提高了产品的质量。医学方面,国内不但已进行了大量基础性研究,

而且已经开始应用到临床方面。欧洲流行泥炭浴疗, 根据中国医学界的观点, 认为泥炭浴的治疗作用就是因为泥炭中含有腐植酸, 因而国内创造了腐植酸浴疗, 并已在治疗类风湿等疾病上取得良好效果。腐植酸药物, 还已用于治疗宫颈炎、外阴白斑等妇科疾病, 为众多妇女驱除了缠身的病魔。畜牧业方面, 这里举一个例子。羊容易生一种叫羊螨的寄生虫, 引起疥癣病, 体质变弱, 毛质变坏, 特别在冬天容易死亡, 这是牧区一个严重问题。含有腐植酸成分的兽药“杀螨灵”, 在新疆试制成功, 不仅可治愈羊的疥癣病, 更重要的是可以保持5个月以上不受感染, 这就保证了羊群能够安全过冬。推广以后, 将对畜牧业作出巨大贡献。

在短短十几年内, 中国腐植酸综合利用的研究, 已有一个良好开端, 生产和应用也初具规模。中国腐植酸协会已在最近成立, 它将组织协调本行业的今后发展。

第三节 国外概况

腐植质的研究, 虽已有比较悠久的历史, 但国际腐植质协会(International Humic Substance Society, 简称IHSS)的成立都仅是晚近的事。1983年在美国科罗拉多州(Colorado)开了第一次会议, 随后1984年在英国伯明翰(Birmingham)和1986年在挪威奥斯陆(Oslo)开了第二、三次学术会议。从这几次会议的内容来看, 主要是从环境角度出发, 探讨腐植质的基础理论问题, 并不注意应用。与腐植酸有密切关系的另一个国际组织是国际泥炭学会(International Peat Society, 简称IPS), 从1954年以来已开过七次国际会议, 它下属6个专业委员会, 各有自己的活动。这个学会的宗旨是着重于应用, 但是泥炭地和泥炭的利用, 不全与腐植酸有关。这说明, 腐植酸的综合利用问题, 世界上也还没有引起足够的注意。

有关腐植酸类物质生产和应用的专利已发表了不少, 但实际生产的品种和数量不算太多, 主要还是集中在肥料方面。苏联是煤炭腐植酸利用最受重视的国家。在农业方面, 大量生产施用泥炭矿物氮化肥料(TMAY), 每年约用200万吨。那是一种泥炭中掺入磷、钾化肥后

用氨水氨化的粗制低浓度肥料，基本上是在田野现场制造，就地施用。另外有一种工厂生产的缓效颗粒化复混肥料 *гексаторф*，是由泥炭、六次甲基四胺、硫酸钾、重过磷酸钙、微量元素等组成，泥炭含量在10%以下，是一种稳定性好的高浓度复混肥料。工业上主要用在石油钻井方面，作为泥浆处理剂，现场简单配制的“煤碱剂”（粗制腐植酸钠），半世纪以前就开始应用了。在工厂中也生产磺甲基化的煤碱剂，以及各种用树脂改性的煤碱剂，如用丙烯腈与腐植酸接枝共聚，并将产物用氢氧化钠皂化，得到一种抗高温耐盐的降失水剂，是苏联特有的泥浆处理剂品种（Сунако）。煤碱剂也被用于水泥生产，作为原料湿磨时的减水剂。日本腐植酸工业的基础是褐煤用硝酸氧解制造的硝基腐植酸。在硝基腐植酸的基础上，生产4种腐植酸肥料：硝基腐植酸镁、硝基腐植酸铵、硝基腐植酸钾和硝基腐植酸磷。这4个品种先后被列入日本肥料管理法，对其规格质量，有明文规定。四个品种总的年产量约3万吨，以硝基腐植酸镁为最多，它是一种土壤改良剂，是针对日本耕地特点的一种产品。在日本除以硝基腐植酸为基础的腐植酸肥料外，还大量生产由泥炭和氮磷钾化肥混合造粒的颗粒化复混肥料。在钻井泥浆处理剂方面，称为台尔那特（Telnite）牌号，包含有一系列产品。美国的腐植酸产品，原料主要采用产在北达科太州（North Dakota）的一种风化褐煤（leonardite）。这种风化褐煤含腐植酸高达80%，是理想的腐植酸原料。在肥料方面，他们主要生产液体肥料，含腐植酸20—40%，其它是氮、磷、钾和微量元素，按不同用途变化，分成若干型号，通称阿夸胡敏绍（Aqua Huminsol）。它们不作主肥料使用，而是配合其它化肥，作为一种补充，施用量不大，一般采用喷洒或随水灌施方法施用，年产量约1万吨。作为钻井泥浆处理剂，有多种名称和型号，统称列格那特（Lignite），就是褐煤的意思。这类产品生产量比较大，年约6万吨，在钻井泥浆的有机处理剂中，仅次于木质素磺酸钙而占第二位。在西欧国家，如法国、奥地利等，也有少量腐植酸肥料生产，大多是颗粒化的复混肥料。但是以泥炭为主体的所谓营养土，在世界发达的国家生产和使用是很普遍的，广用于栽种蔬菜、培养苗木和花卉。

第四节 前景展望

中国腐植酸综合利用,虽然起步较晚,但现在的规模以及技术,在世界上并不落后。发达国家把基础研究、应用研究、技术开发、生产技术、生产和市场作为一个统一系统来考虑进行工作。中国是一个发展中国家,重点应放在应用研究、技术开发、生产技术和生产。科学基础是后劲所在,因此也要重视基础研究。而所有工作,在不同程度上,都要着眼于市场。中国腐植酸资源丰富,这种“适用技术”应该很有发展前途。除了满足本国经济建设的需要外,出口这方面的产品和技术,也是很大的潜力。

腐植酸不是纯物质,是类型物质,它的组成随来源不同而差异很大。为得到质量好而且稳定的腐植酸类产品,先决条件是原料的质量好而且稳定。美国的腐植酸类产品都是以风化褐煤作原料。这个选择不是偶然的,第一是这种原料的腐植酸含量很高,杂质很少。第二它是风化褐煤比较年轻,容易进行化学改性。所以是一种很优越也很便宜的原料。中国也有类似的煤炭腐植酸原料,在全国各大区选出几处,作为腐植酸的原料基地,是完全可能也是必要的。日本缺乏合适的天然煤炭腐植酸资源,就走另外一条工艺路线,采用褐煤或年轻的烟煤经硝酸氧解,人工地制造腐植酸。不用自然存在的腐植酸,反而从煤炭人为地制造腐植酸似乎是难以想像的,但实际上是经济和有效的。因为质量容易控制,成本也低。中国也已建立了硝基腐植酸生产厂,湿法和干法生产技术都已掌握。生产硝基腐植酸的主要原料是褐煤和硝酸,最好是在硝酸工厂并且就近有低灰分的年轻褐煤供应的地方,国内现有的几个生产硝基腐植酸的厂点都不兼备这两个条件,今后应选择两者兼备的地方建厂。苏联泥炭资源丰富,质量也好,^[10]所以泥炭用得较多。中国泥炭资源也不少,但灰分含量高,有待进一步开发利用,应建设几个原料基地,提供优质的泥炭,生产提纯腐植酸、硝基腐植酸、黄腐酸、腐植酸钠等初级产品。在这些优质和稳定的初级产品基础上进行再加工和发展各种类型的二级腐植酸产品。

农业应用仍是腐植酸利用的主要方向。像苏联那样大量制造和施

用TMA Y型腐植酸肥料，经济效果不好，我们早期的实践证明难于发展。有发展前途的，看来是下列几种类型的肥料：①制造腐植酸颗粒复混肥料，其中腐植酸含量不要求很高，主要起粘合剂、化肥增效剂、微量养分携载剂等作用。在可能条件下，力求高养分含量的产品，但也应允许生产一些中等养分含量的品种，便于综合利用。例如，可以利用硝酸厂的氧化氮尾气，生产硝基腐植酸磷肥。在这些腐植酸颗粒复混肥料中，应该特别注意经济作物专用肥的发展。②发展和推广腐植酸液肥，重点用于提高农产品质量，如瓜果含糖量等，以及抗逆防灾方面，如防干热风等。③发展泥炭营养土在花卉、蔬菜栽培方面的应用，特别是绿化美化城市和蔬菜育苗工厂化方面的应用。④利用腐植酸对植物无害有益的特点，开发腐植酸在农药方面的应用，达到增加和延长药效、同时又减少环境污染的目的。

腐植酸的工业应用，无论国内或国外，制造钻井泥浆处理剂都是占第一位的用途。美国年产约6万吨，中国至今还只有1万吨左右。今后应注意发展改性的和复配的品种，适应不同的技术要求，形成配套的系列化产品。还有一些具有潜力的产品，例如作为低压锅炉的阻垢剂，效果是肯定的；腐植酸用作水煤浆稳定剂，这取决于水煤浆应用的发展。其它如作陶瓷泥料添加剂、蓄电池阴极膨胀剂、工业水处理剂等，都是市场商品，也有一定的用量。总之，只要那些初级腐植酸类产品具有优良质量，并有稳定的生产和供应，将会得到充分发展的。

腐植酸的开发利用，一般说并不需要十分复杂和现代化的技术。但它在生产和应用上还有许多悬而未决的问题有待解决。在原料方面，风化煤的开采并无现成规范可循，通常的采煤方法对它不全适用。中国泥炭资源大多含灰分高。要能经济合理的利用，最好经过选矿，但选矿技术有待解决。腐植酸原料是很丰富很便宜的，但用传统的碱溶酸析方法生产腐植酸不经济。即使是老工艺，也有很多工序有待革新，提高效率。腐植酸原料用碱液抽提时，苏联采用一种类似胶体磨的设备，据说提取率可以提高很多。提取后残渣的分离、过滤是很困难的，产品的干燥也缺少经济有效的方法。硝基腐植酸在制造中，过滤、干燥和尾气处理的生产工艺还不够完善。以上所述还仅仅

是原料开采和初级产品生产中的技术问题。二次产品和应用中的技术问题更多，特别是农业上的应用，怎么才能更经济有效？这些恰恰又是影响推广应用的关键问题。所以在应用技术、生产技术上，还有较多问题，要求在发展过程中累积经验，不断解决。

目前已经开发出来的腐植酸综合利用的途径，包括其可以预期的发展在内，与腐植酸资源的巨大潜力相比，还是十分不相称的。究竟能使腐植酸资源充分利用到何种程度？有待我们在科学研究上作出辛勤的探索，寻求有效的突破。