

腐植酸类肥料的 生产和施用

山西省化肥农药研究所编

燃料化学工业出版社

腐植酸类肥料的生产和施用

山西省化肥农药研究所 编

燃料化学工业出版社

内 容 提 要

腐植酸类肥料是利用泥煤、褐煤、风化煤等制造的一种多功能的有机矿物肥料。它的生产方法简单，投资少，见效快，便于各地自力更生增产化肥。为了宣传和推广这种肥料，给广大工农兵读者提供一些基本知识，我们请山西省化肥农药研究所编写了这本《腐植酸类肥料的生产 and 施用》一书，该书初稿写成后邀请了山西省燃料化学研究所、中国科学院南京土壤研究所的同志参加了审查定稿工作。

全书共分五个部分。第一部分扼要地介绍了腐植酸的生成及用途；第二部分介绍了国内腐植酸类肥料的各种生产方法和生产原理；第三部分介绍了腐植酸类肥料的作用、施肥方法及增产效果；第四部分为附录，介绍了腐植酸的结构、组成及性质；第五部分是附表，表中介绍了腐植酸类肥料各产品的肥效。

书中所列数据、各种生产方法和施肥方法等，均来自我国当前的生产使用实际，内容实用，是一本通俗性的读物。可供各地干部、农村知识青年、农村贫下中农、化肥厂及煤矿工人阅读，也可供农业、化肥厂、煤矿技术人员及农业、化工院校师生参考。

腐植酸类肥料的生产 and 施用

山西省化肥农药研究所 编

(只限国内发行)

*

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 787 × 1092 $\frac{1}{32}$ 印张 3

字数 60 千字 印数 1—50,500

1974年10月第1版 1974年10月第1次印刷

书号15063·内670(化-234) 定价 0.23 元

毛主席语录

农业学大寨

人民群众有无限的创造力。他们可以组织起来，向一切可以发挥自己力量的地方和部门进军，向生产的深度和广度进军，替自己创造日益增多的福利事业。

社会主义革命和社会主义建设，必须坚持群众路线，放手发动群众，大搞群众运动。

FL44/25

前 言

腐植酸类肥料是一种多功能的有机矿物肥料，腐植酸铵除含有氮素可供植物吸收以外，主要含有大量的有机质，与农家肥一样具有较高的肥效，而且它还有改良土壤和刺激植物生长发育等作用。如果连年只施用无机化肥，会引起土壤板结，破坏土壤结构。配合施用腐植酸类肥料以后，可以起到养地作用，持效长，而且还能提高同时施入的无机化肥的效用。

我国劳动人民很早就有长期使用有机肥料的丰富经验，过去我国农村就有利用风化煤改土垫地的；也有利用森林黑土、池塘污泥做肥料的。解放后，在党和毛主席的英明领导下，一些科研单位和大专院校开始了用泥煤、褐煤等制取腐植酸类肥料的研究工作。1965年在唐山柏各庄农场开了一次腐植酸类肥料座谈会，初步总结了舒兰、本溪试产的腐植酸铵肥料较大面积的农田肥效试验，肯定了这类肥料的肥效和发展方向。此后，继续在吉林舒兰、辽宁沈北及山西交城等地进行腐植酸类肥料的试验和施用。但是由于受到了刘少奇反革命修正主义路线的干扰，致使这项对农业生产有重要意义的工作进展缓慢。

“思想上政治上的路线正确与否是决定一切的”。无产阶级文化大革命以来和在批林批孔运动中，广大革命群众以党的基本路线为纲，批判了刘少奇、林彪所推行的反革命修正主义路线，在毛主席的无产阶级革命路线的指引下，在“农

业学大赛”的群众运动中，发扬自力更生的革命精神，因地制宜，就地取材，土法上马自己动手生产腐植酸类肥料。据不完全统计，目前全国已有五十多处在生产腐植酸类肥料。几年来一些地区已大面积施用了腐植酸类肥料，收到了显著的增产效果，受到了各地群众的欢迎，山西省当地群众把它概括为“三个人两口锅，一天能搞两吨多”，“成本低，效果好，男女老少都能搞”。

生产腐植酸类肥料，方法简单，可土可洋，投资少，见效快。所需原料广泛易得，如我国储量丰富的泥煤、褐煤和称为煤矿废物的风化煤等都是腐植酸类肥料的原料。化工厂的稀氨水、废酸、废碱，煤矿中的含煤硫铁矿、煤矸石等都是可以利用的原料。从利用劣质煤以及煤矿资源和工厂“三废”综合利用的角度来看，这项工作也是很有意义的。

为了宣传、推广腐植酸类肥料，配合当前正在兴起的发展腐植酸类肥料的群众运动，我们编写了这本通俗性的读物，供大家阅读参考。全书共分五个部分：第一部分扼要介绍了腐植酸的生成和用途；第二部分介绍了腐植酸类肥料的生产方法和生产原理，这是本书的主要内容，基本上包括了我国现有的各种生产方法，读者可因地制宜，参考使用；第三部分介绍了腐植酸类肥料的作用以及施肥方法，列举了对不同土壤、不同作物的施肥方法、施肥量以及施用效果；第四部分为附录，因考虑到腐植酸的结构、组成及性质涉及到有机化学和煤化学的概念，农村社队干部、贫下中农难以看懂，故都编入此部分；第五部分为附表。

腐植酸及其利用，是一项涉及面较宽的工作，有很多问题还没有弄清楚，需要在今后的大量生产实际和使用实际中加以研究解决，使得这项对国民经济有重要意义的工作迅速

发展。在这次编写时，由于时间短，任务紧，再加上我们政治水平和业务知识有限，材料的选择可能有遗漏和不当之处，衷心希望读者批评指正。

本书第一次初稿写成后，在七月初的北方省市自治区腐植酸类肥料生产经验交流会议上，与会代表提供了不少宝贵意见，会后我们在此基础上进行了修改；山西省燃料化学研究所和中国科学院南京土壤研究所的同志，在编写过程中给我们进行了许多具体的指导和帮助；辽宁平庄煤矿煤炭综合利用厂、河北崇礼县煤肥厂、内蒙罕台川煤矿化肥厂、河南洛阳地区科委、河南省化学研究所、福建泉州腐植酸厂、吉林3167部队化肥厂、山东9681部队化肥厂、云南煤炭化工厂、云南可保煤矿、吉林师范大学等单位为本书的编写提供了许多宝贵的资料。在此，我们一并感谢！

编者

一九七四年八月于太原

目 录

一、腐植酸及其用途	1
(一) 腐植酸是怎样生成的	1
1. 土壤腐殖质	1
2. 煤中腐植酸的生成	2
(二) 腐植酸的用途	6
二、腐植酸类肥料的生产	7
(一) 原料	9
1. 泥煤	9
2. 褐煤	11
3. 风化煤	13
(二) 生产方法	14
1. 直接氧化法	14
2. 酸洗法和复分解法	17
(1) 盐酸法	17
(2) 硫酸法	19
(3) 亚硫酸铵法	20
(4) 磷酸氢二铵法	22
3. 一步氨化法	23
4. 碱抽酸析法	25
5. 氧化法	27
(1) 硝酸氧化法	27
(2) 综合氧化法	30
(3) 空气氧化法	32
(4) 空气臭氧氧化法	35

6. 腐植酸复合肥料的制取	40
7. 酸酵法	42
三、腐植酸类肥料的作用及施用方法	43
(一) 腐植酸类肥料的主要作用	43
1. 改善土壤团粒结构	44
2. 对酸性土壤及盐碱地的缓冲作用	47
3. 促进植物养料的来源	50
4. 活化磷素提高磷酸的利用率	51
5. 对植物的刺激作用	55
6. 提高地温增强作物的抗寒抗病和防冻能力	61
7. 几种产品的肥效对比及缓效作用	62
(二) 腐植酸类肥料的施用量和施用方法	67
1. 施用量	68
2. 施用方法	69
(1) 撒施作底肥	69
(2) 沟施和穴施	69
(3) 灌施或浇施	69
(4) 浸种、蘸根和根外施肥	70
(5) 与农家肥混合施用	72
(6) 与磷肥配合施用	72
四、附录	73
(一) 腐植酸的结构和组成	73
(二) 腐植酸的性质	75
五、附表 腐植酸类肥料各种产品肥效表	79

一、腐植酸及其用途

(一) 腐植酸是怎样生成的

腐植酸是一种天然的有机高分子化合物。它广泛存在于土壤、泥煤、柴煤和褐煤中。烟煤因成煤阶段较高，所以不含腐植酸，但是经过自然风化或人工氧化，能生成“再生腐植酸”。

下面分别谈谈土壤腐殖质和煤中腐植酸是怎样生成的。

1. 土壤腐殖质

土壤腐殖质是土壤中承接的枯枝落叶、断根残花，还有各式各样的小动物和微生物，它们生息繁育于土壤中，把排泄物和尸体残躯留在土中。人们对土壤施用的有机肥料，如粪肥、厩肥、绿肥、堆肥、垃圾以及山青、柴脑等。这些有机物质不管它们怎样进入土中，都是生成腐殖质的主要原料，由于生活在土壤里的微生物的反复地进行加工，先把它们分解，再对分解出来的物质重新合成，最后成为腐殖质。微生物在加工过程中消耗很多原料有机质、成吨的新鲜有机质肥料，最后所生成的腐殖质干重往往只有三五百斤，有时甚至更少。

腐殖质是土壤有机质的主体。腐殖质是土壤肥力高低最重要标志之一，它能直接改善土壤的物理、化学和生物的性质，调节土壤的水、肥、气、热的过程，更多的满足植物生长发育的需要。土壤学一般把腐殖物质分为胡敏酸与富里酸

两个组，腐植酸是其主要成分。通常土壤里的腐殖质的含量彼此相差较大，一般含量在1%左右，油土可以达到2—2.5%以上，活土往往在1—2.5%之间。年年不断地增施有机肥料，再配合灌溉管理，就可以迅速增加土壤腐殖质的含量，这是增加土壤肥力的有效措施。

2. 煤中腐植酸的生成

成煤过程中所形成的腐植酸，叫原生腐植酸。固体燃料经过人工氧化或自然风化所产生的腐植酸，叫做再生腐植酸。原生腐植酸和再生腐植酸的结构和性质有联系但也有差别。

(1) 原生腐植酸的生成 煤中的腐植酸，是植物在成煤过程中产生的，成煤过程是建立在微生物生命活动的基础上的。微生物使死亡植物的残留物进行分解和合成，而变成了具有特殊性质的新物质，转化成泥煤。泥煤是成煤的第一阶段，腐植酸是其中的特征组分。

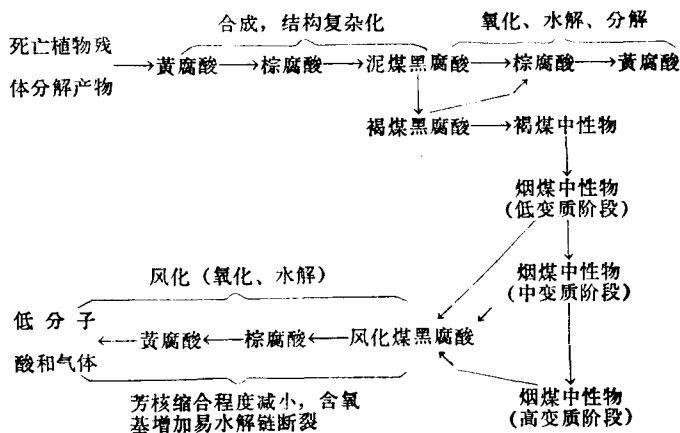
在成煤过程中生成腐植酸的反应可能很多，碳水化合物、木质素和蛋白质的分解产品将优先生成腐植酸。在最初阶段生成的腐植酸，能反应出原始物质的性质。例如由腐烂木材中分离出的腐植酸的组成，与同样性质的木质素的组成极其相似，泥煤的腐植酸，与碳水化合物在腐化过程中所形成的物质也有些相似。

泥煤在转化成褐煤的过程中，腐植酸的结构也有变化，如氧含量减少，碳含量增加，甲氧基和羧基的含量减少。由于侧链的减少，芳香结构的比例增加，在温度、压力等地质条件作用下，泥煤失水、脱羧，腐植酸逐渐转化成中性的更复杂的褐煤和烟煤物质(称为腐黑物或中性物)。

成煤过程中，由于细菌的作用和氧气的透入，在泥煤中，

将继续进行着分解和合成的作用，而生成腐植酸。在比较晚的成煤阶段中仍有微生物参与作用的可能性。

成煤过程和烟煤风化过程中腐植酸的生成和转化有人用下图表示：



(2) 再生腐植酸的生成 煤经过人工氧化可以制取腐植酸(即再生腐植酸)。根据不同的要求可以选用不同的氧化剂和氧化条件。常用的氧化剂有硝酸、高锰酸钾、臭氧、氧气、过氧化氢和铬酸等。

目前我国人工氧化制造腐植酸，已有一定规模的生产工厂，所采用的氧化剂有硝酸、空气和臭氧-空气等。

一般来说，煤的氧化可分为以下三个阶段来进行：

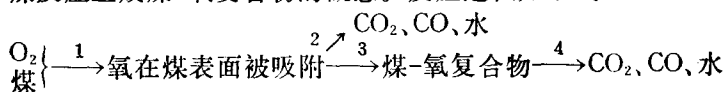
第一阶段，氧化在煤的表面进行，氧与煤以活性含氧基的形态结合在一起，同时生成少量的 CO_2 、 CO 和水。

第二阶段，在氧化剂的继续作用下，相当大的一部份煤的有机物质转化成腐植酸，同时生成气态产物及溶于水的低分子酸。这个阶段生成的腐植酸与泥煤及褐煤中的腐植酸有

许多共同点，但也有许多不同之处。

第三阶段，煤继续在氧化剂的作用下，使生成的腐植酸又可转化为可溶于水的较复杂有机酸（有称为次腐植酸），进而生成简单有机酸（苯羧酸、二元酸）及气体产物。

煤的这三个氧化阶段，表示了一个轮廓性的氧化过程。也不是截然划分的，既有顺序，又有交错。也有人曾提出氧与煤反应生成煤-氧复合物的概念。反应过程如下式：



式中1、2、3、4为各反应阶段。

反应是在200℃下进行的，第一阶段进行的速度很快，氧被吸附在煤的表面上。在第2、3和4阶段进行氧化反应并消耗掉所吸附的全部氧。

试验表明：人工氧化条件下所获得氧化煤的重量，有时会高出原煤的重量，这表示保留在煤-氧复合物中的氧含量大于反应掉的碳、氢和氧气的重量。

粉状褐煤在较低的温度下氧化时，可得到几乎完全碱溶的煤-氧复合物。被碱溶的物质即为腐植酸。当温度升到煤的正常分解温度时，如继续加入氧气，则煤-氧复合物即行分解。应指出的是，氧化所形成的煤-氧复合物在200℃时是稳定的。

煤的自然风化作用，是煤在大气影响下所发生的各种变化的综合现象。位于煤层上部的岩石常常是多孔、有裂缝的，这样使大气中的水和地下水都有可能渗透到煤层中。空气和水中的氧以及水中能起氧化作用的物质，在天然的条件下对于煤都能起氧化作用而生成腐植酸。所谓风化带就是指煤受到这样的氧化而性质发生变化的地带。风化带的煤就是所谓

的风化煤。风化煤层的厚度有时很高。由于岩石的裂缝是不规则的，氧化带的条件又各有差异，所以同一矿层的煤，它的风化程度也是不均匀的。

风化了了的煤和原来的煤比较，可以看出有以下区别：

原 煤 性 质	经过风化以后的煤性质变化
碳 C	减 少
氢 H	减 少
氧 O	增 加
灰分 A ^e	有的减少，有的增加
挥发分 V ^r	有的减少，有的增加
发热量 Q	减 少
粘结性	降 低
热解水、焦油	热解水增加，焦油减少
吸湿性	增 加
活性酸性基	增 加
燃 点	降 低
强度、硬度	降低(手捻即成粉状)
腐植酸	增加。但风化程度高又会降低

烟煤风化过程可分成三个阶段：1) 腐植酸生成的预备阶段。吸附氧在烟煤大分子的侧链和结合键上发生作用，生成酚羟基及过氧化物，有的认为形成煤-氧复合物。基本结构单元的芳香核没有变化，大分子的结构没有发生断裂。2) 腐植酸生成阶段。这一阶段中，在带含氧基的基本结构单元上的易水解键发生断裂。或者认为过氧化物或煤-氧复合物容易分解，放出活泼氧，再氧化，生成腐植酸，含量逐渐增加。随着氧化程度的加深，腐植酸生成达某一最大值后，又会受到分解而下降，其性质变化不大。风化烟煤中腐植酸含量的变动范围可到80%。在腐植酸中不含甲氧基，这

类腐植酸的羟基与羧基之比(OH/COOH)、氢含量以及对电解质凝结作用的稳定性均较低,其芳香核的缩合程度比泥煤和褐煤腐植酸为大。光密度较大,这些是反映风化烟煤腐植酸结构特征的。3) 腐植酸氧化水解阶段。在这一阶段中,当风化极为强烈时,如在靠近表面处,则发生腐植酸的分解作用,就会生成水溶性酸和气体产物,这时腐植酸含量降低,性质发生很大变化,其中碳含量降低,羧基含量增加,酚羟基含量减少,碱溶液的光密度降低,但凝结限度稍有增加。这时出现有溶于酒精和丙酮的棕腐酸和溶于水的黄腐酸部分。在这一阶段,氧化烟煤的腐植酸性质接近于褐煤腐植酸的性质。在强烈风化时,由于带有含氧基的碳原子间的键发生断裂,发生了缩合芳香核的分解。煤层中常有水分存在,因而在发生烟煤的有机物质的氧化破坏时,水常加速其氧化过程。另外,地下水中溶有钙、镁盐,易与生成腐植酸作用而形成难溶的腐植酸钙镁盐。

(二) 腐植酸的用途

腐植酸与植物所需的氮、磷、钾等元素化合以后,可以成为多功能的有机矿物肥料或称它为腐植酸类肥料;同时也是土壤改良剂和植物生长刺激剂。有关腐植酸类肥料的作用及增产效果在本书第三部份叙述,此处从略。

将泥煤、褐煤和风化烟煤等含腐植酸的物质用于牲畜垫褥、拌肥或堆肥,可以大量吸收水分和减少粪尿的氮损失,同时改善了厩圈的环境卫生。

腐植酸的一些盐类,如钙、镁、铁盐等,对某些作物,如:果树有特殊作用,国外也有研究,例如,日本和歌山县将石灰和腐植酸的悬浊液(实际上已成为钙盐)加压注入土壤

深处，作为调整树木果园地的土壤改良剂；用硝基腐植酸与氢氧化镁粉末或烧结过的蛇纹石粉末反应，制得腐植酸镁肥，商品名“阿兹敏”。有些果树缺铁，可研究施用腐植酸的铁盐。

用含量高的腐植酸铵和磷酸铵或尿素等配合，制成高效复合颗粒肥料，还可以防止干燥过程中着火。国外有这方面的报导。国内用于农药除草醚的添加剂，效果良好。

有关腐植酸及其盐类作为家畜家禽的饲料添加剂以及医治家畜皮肤病方面的工作，国外也有报导，据说有效果，但需要认真进行试验研究。

腐植酸及其盐类在工业上的用途也日益增多。

已经用于钻井泥浆处理剂的煤碱液，就是由褐煤、烧碱和水配成；还有硝基腐植酸碱剂和铬腐植酸，可以在泥浆中起到降失水和稀释作用，而且它们的抗盐、抗钙和抗温性能都较好。在铅蓄电池工业上用作阴极板扩张剂，可以防止极板裂缝、硬化，还可增加电容量，改进起动放电性能。

腐植酸还可用于制造硫化棕染料和煤气的脱硫剂，包装材料的染色颜料；在水泥、陶瓷工业上作为调整剂；煤粉团球、煤砖制造的粘结剂；选矿上也用。还有废水处理剂、鞣革剂、腐植酸钴催化剂、锅炉除垢以及稀有元素提取等。

二、腐植酸类肥料的生产

利用含有腐植酸的自然资源为原料，采用各种不同的生产方法而制得的除含有大量的腐植酸以外，还含有为植物生长所必需的氮、磷、钾等营养元素和某些微量元素的产品，统称为腐植酸类肥料。

制取腐植酸类肥料的原料是极为丰富广泛的，主要有泥煤、褐煤、柴煤和风化煤。农村采用的森林腐殖土、泥煤土、池塘黑泥、造纸废液等也是含腐植酸的肥源。有些含木质素和纤维素的物质，如桔杆、草皮等经过沤制以后，也属于这种肥料。

根据泥煤、褐煤、风化煤的种类、性质和其中腐植酸含量的高低以及与腐植酸结合的钙、镁等物质数量多少的不同，腐植酸类肥料的生产方法也各不相同，主要有：直接氨化法、酸洗法、盐类复分解法、碱抽提法、硝酸氧化法、综合氧化法、空气氧化及空气臭氧氧化法等。不论哪种生产方法，它们的共同点都是要将不溶性的腐植酸及其不溶性盐类转变成可溶性的腐植酸盐，以便为植物所吸收利用；或者是腐植酸含量低的设法使其提高。对于一些不溶性的腐植酸盐不采用转变的办法是否能直接作为土壤改良剂使用还需要进行研究试验。

氨水虽可被作物直接吸收利用，但是其中的氨很易挥发而损失掉。如果把它与腐植酸作用（氨化）制成腐植酸铵肥料，这样既可固定氨，提高氮的利用率，又可使腐植酸转变成可溶性的物质被作物吸收利用，所以腐植酸铵是既具有有机肥料性能又具有氮肥效用的多功能肥料。如再与含磷、钾等物质作用制成腐植酸复合肥料，则肥料的营养元素更全面。

目前我国生产的产品有：硝基腐植酸铵、腐植酸铵、腐植酸钠、腐植酸钾、腐植酸磷和腐植酸氮磷复合肥料等。国外生产的主要产品是：硝基腐植酸、腐植酸的铵盐、钠盐和镁盐。钠盐主要是作为植物生长刺激剂使用。下面分别谈谈腐植酸类肥料的原料和生产方法问题。