第13卷 第2期 土 壤 学 报 Vol. 13, No. 2
1965 年 6 月 ACTA PEDOLOGICA SINICA June, 1965

矿物煤的氨化处理和氨化煤的肥效*

徐 瑞 薇
（中国科学院煤炭化学研究所、中国科学院土壤研究所）

矿物煤在自然界中蘊藏丰富，分布极广，将它进行氨化处理，可以得到既含有腐殖物質、又含有氮素的有机-无机肥料。

我国泥煤（又名泥炭）、褐煤和风化烟煤的資源状况，目前还未完全調查清楚，但有关的地質資料表明，相当多的地区均有泥煤和褐煤分布，有的地区儲量还較多。风化烟煤的数量也很大，并将随着露天采煤业的扩大而增加。这些丰富的自然資源，由于它們一般都是灰分較高、热值低、工艺性能較差，在工业上往往不能充分利用，有些甚至成为累贅。用氨化方法将它們制成肥料，不仅可为农业生产开辟肥源，而且也可有助于解决氨水肥料的貯存和施用的問題。

在本世紀三十年代前后，曾发表过許多有关氨化泥煤制取肥料的专利，Scholl 和 Davis（美国）采用泥煤和液氨在加压（1—300 大气压）和加热（50—300℃）的条件下进行氨化的方法，获得了含氮量高达 20% 以上的氨化泥煤[1]。但是产品的分析結果表明，其中大部分氮素是不活泼的[2]；肥效試驗結果也証明，将它們作为氮肥施用时，氮素的有效性較差，經济价值不高[3,4]。后来日本的某些研究者（如斋藤 肇[5]等）采用常压和适当加热（从100—300℃）的氨化条件，并在氨化同时通入空气；Драгунов 等先将泥煤进行氧化[6]、氯化[7]、通水蒸汽[5]、硝化[6]、通亚硝酸气体[7]等預处理，然后进行氨化。这些方法虽均可在一定程度上提高全氮量和銨态氮量，但由于种种原因（如原料、成本等），其实用意义不大。苏联、波兰、法国等国的某些研究者主张采用泥煤-氨水混合的方法[8—13]，由于該法处理过程簡单，产品肥效較好，目前已在某些国家获得实际应用。許多資料証明，这类有机-无机肥料不仅是氮肥，而且还具有刺激植物生长和改善土壤的物理和化学性質的性能[9,14—16]。但是与一般化学氮肥相比，这种产品中氮素的含量不够高（大約較原煤提高 0.5～1%）。因此，繼續寻求新的氨化方法，以期获得氮素的含量和有效性均較高的产品，仍然是一个十分重要而又困难的課題。

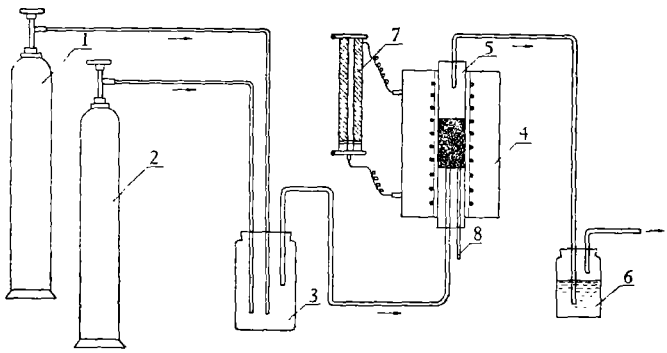
本工作的目的在于比較研究我国某些泥煤、褐煤和风化烟煤在各种氨化处理条件下（空气存在下的不同温度氨化以及湿式氨化）所得产品的性質和肥效，同时对氨化处理的化学过程作初步地探討。

一、試驗样品和氨化方法

試驗样品主要是江苏省江阴县泥煤、广东省凌水县褐煤和辽宁省阜新煤矿风化烟煤；此外对吉林省蛟河县泥煤和黑龙江省樺川县泥煤也进行了某些試驗。

* 本文为在李庆逵教授指导下所进行的研究生论文的一部分，工作中得到文启孝同志的指导，鮑汉琛、吳奇虎等同志曾提供很多宝貴意见，戴丽珍、姜廷梅等同志曾协助部分实驗工作，謹此一并致谢。

氨化处理主要采用氨气和空气的混合气体处理原煤的干式氨化方法[5]。实验室干式氨化处理在管状炉中进行，試驗裝置示于图 1 。每次装入粒度为 0.2 毫米的煤样 20 克；供肥效試驗的氨化产品用臥式迴轉炉（轉速为 5—6 轉/分鈡）制备，每次装入煤样 2—4 公斤。氨化时同时通入空气和氨气，其体积流速分别为 5 和 10 毫升/每分鈡/每克样品。氨化温度用电热炉或煤气加热控制，氨化时間为 4 小时。氨化产品均在 50—60℃ 下烘烤 2 小时以除去殘存的氨气，并在空气中放置 24 小时后备用（干式氨化以下簡称氨化）。



1. 液氨钢瓶；2. 压缩空气钢瓶；3. 氨和空气混合瓶；4. 电热炉；
5. 反应管；6. 废气吸收瓶；7. 变阻器；8. 溫度计。

图 1　试验室煤氨化装置簡图

除干式氨化法外，为了比較，也采用湿式氨化法处理样品：用 1% 稀氨水与泥煤按 1:1 的比例拌和后，于室温下堆置 3 天，然后摊开凉干卽得湿式氨化产品。

二、試 驗 結 果

（一）氨化产品的組成和性質

1. 元素組成和收率：原煤和氨化产品的元素分析按一般所采用的半微量煤的元素分析法測定，分析結果（換算为 H/C、N/C、O/C 原子比）列于表 1 。

原煤在不同温度下氨化处理后，其元素組成的变化是：N/C 比值随氨化温度的提高而增大，氨化温度愈高，氮含量提高的幅度也愈大；H/C 值在 100℃ 氨化产品中呈現增加，以后随氨化温度提高而下降，后者表示产品逐漸成为更富碳的物質；O/C 随氨化温度提高而減少，这可能是由于脫水（分解水）和脫羧基等反应所致。

从氨化产品的收率来看，原煤在較低温度下进行氨化处理时，收率較高，但随着氨化温度增高，产品的收率将开始下降。不同原煤的氨化产品其收率下降的温度各不相同，泥煤約为 200℃，褐煤和风化烟煤更要高些；在相同温度（300℃）下，不同煤种其氨化产品收率下降的数值也依次为泥煤較大，褐煤次之，风化烟煤最少。产品收率的下降，反映了加热氨化过程中伴随有分解反应发生。

上述結果表明，原煤經加热氨化处理时，除了氮素含量提高以外，在温度进一步提高时，还可能发生分解和縮合等反应，从而轉变为更富碳的产物。

2. 化学組成：我們按 B. E. Раковский 等制訂的方法[17,18]，但加以适当的簡化，測定了样品的組成分及其中的氮素含量，結果列于表 2 。

表 1 氨化产品的收率、元素組成和氮素形态

试 样	产品回收率 (%)	原子比			氮素形态 (%)					
		H/C	N/C	O/C*	全 氮	铵态氮	易水解氮	难水解氮	不水解氮	有效氮/全氮
江 阴 泥 煤-1		(低地泥煤 分解程度 44%, 水分 16.95% 灰分 32.3%)								
原 煤		1.15	0.0454	0.332	3.31	0.02	0.59	1.38	1.32	18.4
湿式氨化产品	101	—	—	—	4.63	1.15	0.60	1.46	1.42	37.8
室溫氨化产品	101	—	—	—	5.22	1.31	0.69	1.52	1.70	38.3
100℃氨化产品	102	1.18	0.0851	0.315	6.10	1.50	0.79	1.90	1.91	37.5
200℃氨化产品	97	0.971	0.163	0.352	11.70	1.04	2.65	3.40	4.61	31.5
300℃氨化产品	83	0.697	0.274	0.236	18.52	0.62	1.77	4.70	11.43	12.9
凌 水 褐 煤		(水分 13.70% 灰分 14.91%)								
原 煤		1.11	0.013	0.239	1.02	0	0.02	0.13	0.87	1.96
湿式氨化产品	100	—	—	—	2.63	1.14	0.05	0.11	1.33	45.3
室溫氨化产品	99	—	—	—	4.10	1.60	0.34	0.36	1.80	47.3
100℃氨化产品	102	1.16	0.061	0.222	4.83	1.78	0.55	0.61	1.89	48.3
200℃氨化产品	100	0.958	0.124	0.193	9.68	0.96	2.35	2.27	4.10	34.2
300℃氨化产品	92	0.647	0.213	0.182	15.84	0.54	1.39	3.38	10.53	12.2
阜 新 风 化 烟 煤		(水分 12.36%, 灰分 13.51%)								
原 煤		0.777	0.0133	0.202	1.12	0	0.03	0.08	1.01	2.68
湿式氨化产品	100	—	—	—	2.45	1.09	0.02	0.01	1.33	45.3
室溫氨化产品	100	—	—	—	4.70	1.63	0.36	0.26	2.45	42.4
100℃氨化产品	103	0.830	0.068	0.197	5.58	1.81	0.62	0.53	2.62	43.6
200℃氨化产品	100	0.715	0.121	0.155	9.73	1.10	1.20	1.87	5.56	23.6
300℃氨化产品	98	0.710	0.110	0.135	9.14	0.57	0.54	1.72	6.31	12.2

* 用減量法求得。

瀝青中氮素含量随氨化温度提高而增加,但瀝青收率則很快減少。文献上也曾指出,瀝青在空气中加热或与氨作用时,其在苯中的溶解度将降低或消失[19]。这种現象可能是由于瀝青和氨生成的銨盐不溶于苯,或者由于氧化聚合作用而轉变为难溶于苯的物質之故。

氨化产品中水溶物(泥煤)的收率和氮含量均比原煤有很大增加。显然这是由于氧化降解以及胡敏酸类物質和氨作用生成了易溶于水的物質所致。在 200℃ 氨化产品中水溶物收率最高,超过 200℃ 則可能由于分解、縮合等反应的加剧而又很快下降。

易水解物含量和半纖維素量(泥煤氨化产品中)均随氨化温度提高而減少。

胡敏酸和殘留物是两个最主要的組分。前者一般随氨化温度增高而減少,氨化温度高于 200℃ 时,減少得很快;后者与此則恰恰相反,在 200℃ 以上氨化产品中均很快地增加。显然,胡敏酸量随氨化温度增高而減少,除了部分地是由于它与氨作用时形成了銨盐,从而轉入到水溶物組分中以外,更主要的是当氨化温度提高时(如 200℃ 以上),由于分解和縮合等作用的加剧,它逐漸轉变成为在碱液中不溶的殘留物所致。胡敏酸碱溶液

表 2　氨化产品的組分以及各組分中的含氮量(%)

組　分	原　煤		100℃ 氨化产品		200℃ 氨化产品		300℃ 氨化产品	
	組　分	含氮量	組　分	含氮量	組　分	含氮量	組　分	含氮量
			江　阴　泥　煤-1					
全样品	100	3.31	100	6.10	100	11.70	100	18.52
瀝　青	2.22	0.24	2.16	0.60	0.67	2.11	痕迹	—
水溶物	1.31	5.33	6.07	6.70	9.80	17.89	3.48	24.63
易水解物总量	22.4	5.02	20.60	7.55	16.40	14.20	15.20	14.00
半纤维素	5.61	—	4.87	—	2.66	—	0.31	—
胡敏酸	52.10	2.77	47.39	3.37	52.94	6.96	33.01	15.14
难水解物(80%H_2SO_4)	3.06	—	3.22	—	3.97	—	5.43	—
残留物	15.55	1.88	15.42	2.41	15.04	5.18	52.04	11.19
			凌　水　褐　煤					
全样品	100	1.02	100	4.83	100	9.68	100	15.84
瀝　青	11.00	0.19	8.78	0.56	3.24	1.49	0.55	1.99
胡敏酸	55.25	1.20	51.96	2.82	35.45	6.63	5.62	10.10
残留物	19.39	0.66	22.72	1.41	49.96	6.52	86.83	15.21
			阜　新　风　化　烟　煤					
全样品	100	1.12	100	5.58	100	9.73	100	9.14
胡敏酸	5.94	1.18	4.82	2.28	2.77	6.50	1.48	8.20
残留物	92.50	1.03	94.10	2.57	95.69	5.73	97.88	6.68

的光密度[1]随氨化温度增高而明显增加(图 2)，絮凝限度值随氨化温度增高而降低（江阴原煤、100℃、200℃、300℃ 氨化产品的絮凝极限[1]分别为 16、15、11、5 毫克当量 $BaCl_2$/升）的事实，就是这一点的旁証。Стадников 也指出胡敏酸加热时将发生分解而轉变为不溶于碱液的殘留物。

由此可見，在氨化过程中，一方面各組分的氮含量都随氨化温度提高而增加，另一方面当氨化温度在 200℃ 以上时，各組分还发生了分解、氧化、聚合和縮合等反应，从而瀝青、半纖維素、胡敏酸等組分显著減少，殘留物組分很快地增加，形成了結构更复杂的、更富碳的氨化产品。

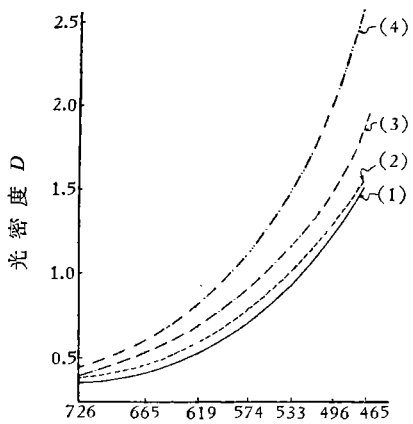
3. 氮素形态：我們将原煤和氨化产品中氮素形态分为四級：（1）銨态氮——用氧化鎂蒸餾測定；（2）易水解性氮——用 $1N\ H_2SO_4$ 溶液在 100℃ 下处理 2 小时所能水解的氮；（3）难水解性氮——$6N$ HCl 溶液在 130℃ 下处理 20 小时所能水解的氮；（4）不水解氮——經过上述处理后殘留下来的氮素，用減量法求得。銨态氮和易水解氮总称之为有效氮。不同氨化温度产品中各种形态氮素的分析結果列于表 1 。

由表 1 可見，不論泥煤、褐煤还是风化烟煤，原煤中氮素絕大部分是难水解氮和不水解氮，經过氨化处理后，所有产品的氮含量都有了提高，而且都含有了銨态氮和易水解氮。

氨化温度对产品中氮素有很大影响(图 3)，在 300℃ 以下，全氮量随氨化温度提高而

1) 原煤及其氨化产品中胡敏酸組分的光密度和絮凝极限按 Кухаренко 法(20)測定。

不断增加（例如凌水褐煤的氮含量为 1.02%，室温氨化产品为 4.10%，200℃ 氨化产品为 9.68%，300℃ 氨化产品为 15.84%）。铵态氮、易水解氮则先随氨化温度提高而增加（分别在 100℃ 和 200℃ 达到最大值），而后又随温度提高而下降。难水解和不水解氮随氨化温度提高而不断增加，且温度愈高，增加愈快。在同样温度条件下（室温）干式氨化产品的全氮量較湿式氨化产品为高，但其氮素分布与后者相近。在各种形态氮素中，一般認为，对植物营养来講，铵态氮是速效性的，易水解氮的有效程度随环境条件而异，难水解氮是迟效的，不水解氮不能为植物所利用。在各氨化产品中，以 100℃ 氨化产品的铵态氮最高，其次是 150℃ 和室温的干式氨化产品和湿式氨化产品。有效氮在全氮中所占比例亦以 100℃、室温、150℃ 和湿式氨化产品为較高，可能这些产品較宜于用作肥料。200℃ 以上的氨化产品，其铵态氮和有效氮在全氮中的百分比都是显著下降，而較牢固結合的氮素，特别是不水解氮則大量增加，看来用它們作为肥料未必是經济的。



(1) 原煤胡敏酸；(2) 100℃ 氨化产品胡敏酸；
(3) 200℃ 氨化产品胡敏酸；(4) 300℃ 氨化产品胡敏酸。

图 2 江阴泥煤及其氨化产品中胡敏酸的光密度曲线

4. 不同氨化温度产品中胡敏酸和殘留物的紅外光譜[1]：供試胡敏酸和殘留物样品，系取自凌水褐煤及其 100℃、200℃ 和 300℃ 氨化产品，胡敏酸的灰分含量都在 2% 以下，殘留物組分曾用 HCl + HF 进行脱灰

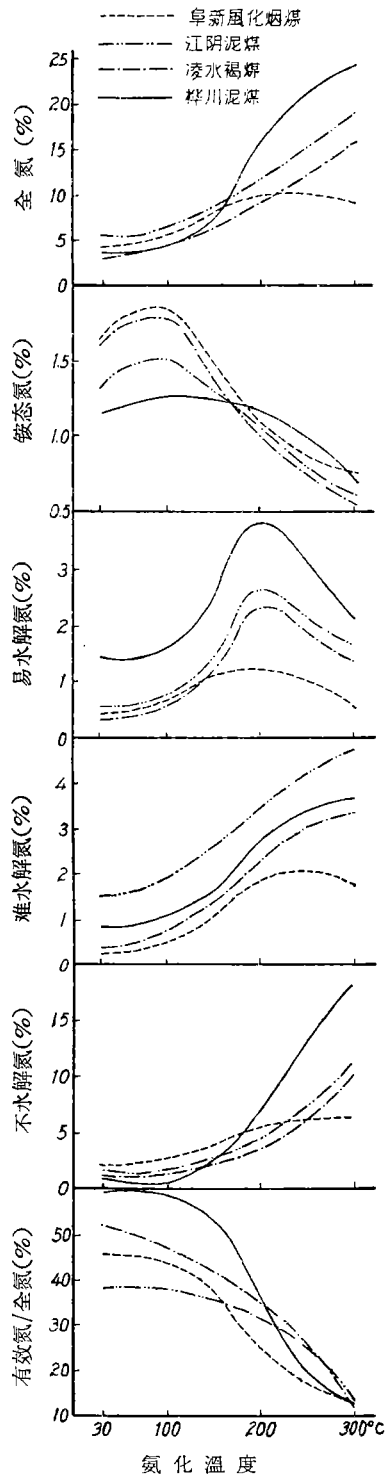


图 3 氨化产品中各种形态氮素随溫度的变化

1) 红外光譜部分与中国科学院煤炭化学研究所钱秉鈞和董庆年同志合作进行。

处理，灰分含量在1%以下，它們的紅外光譜分別示于图 4 和 5 。

由紅外光譜图可見，同一样品中胡敏酸和殘留物的譜图特征很相似，它們都具有1720厘米$^{-1}$（表征羧基的）、1620 厘米$^{-1}$（表征共軛双鍵、共軛羧基、吡啶型結构以及与苯环相联結的共軛氮鍵等）1275—1280厘米$^{-1}$（表征酚羥基等含氧基中 C—O 鍵）和 3260—3700厘米$^{-1}$（表征締合氫鍵的 OH 基）等特征吸收，只是在吸收強度上彼此有所差异，胡敏酸的1720、1240、1270 厘米$^{-1}$ 等吸收峯均較殘留物強；反之，其 1620、1520 厘米$^{-1}$（苯环等）和表征共軛环、芳胺及取代芳胺等的 1320 厘米$^{-1}$ 吸收峯則較弱。这些現象表明胡敏酸和殘留物在結构原則上具有許多共同之处，但前者的羧基和酚羥基等含氧基团較后者多，其分子結构也可能較后者略簡单一些。

氨化产品中胡敏酸和殘留物組分的譜图随氨化温度而出現有規律的变化。最为显著的是随着温度的提高，表征羧基的 1720 厘米$^{-1}$ 吸收峯逐漸減弱；同时 1620 厘米$^{-1}$ 峯則变寬变強。这种現象表明，当氨化温度提高时，伴随着羧基的減少，产品的結构将漸趋复杂化（氮素也随之轉入稳定結合状态）。1520 厘米$^{-1}$ 和 1320 厘米$^{-1}$ 吸收峯随氨化温度提高而逐漸增強的現象（胡敏酸較不明显）也似乎表明，产品的芳构化（复杂化）程度有随氨化温度而逐漸增加的趋势。其次，由譜图中还可以看到，1240、1280 厘米$^{-1}$ 吸收峯也随着氨化温度的提高而逐漸減弱，在 300℃ 氨化产品的殘留物中几乎完全消失（胡敏酸組分中則

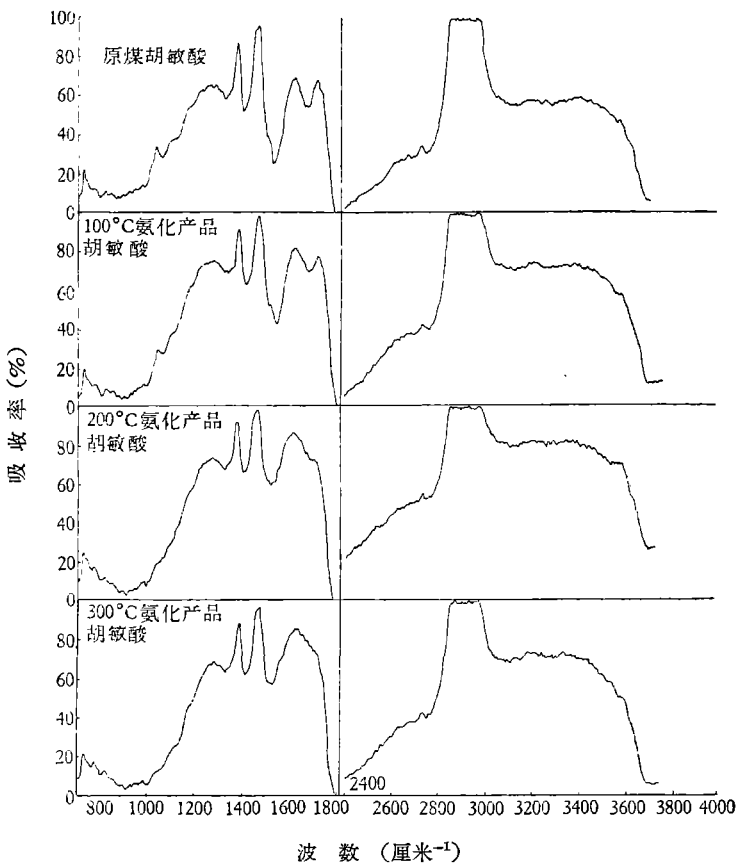


图 4　凌水褐煤及其不同溫度氨化产品中胡敏酸的红外光谱

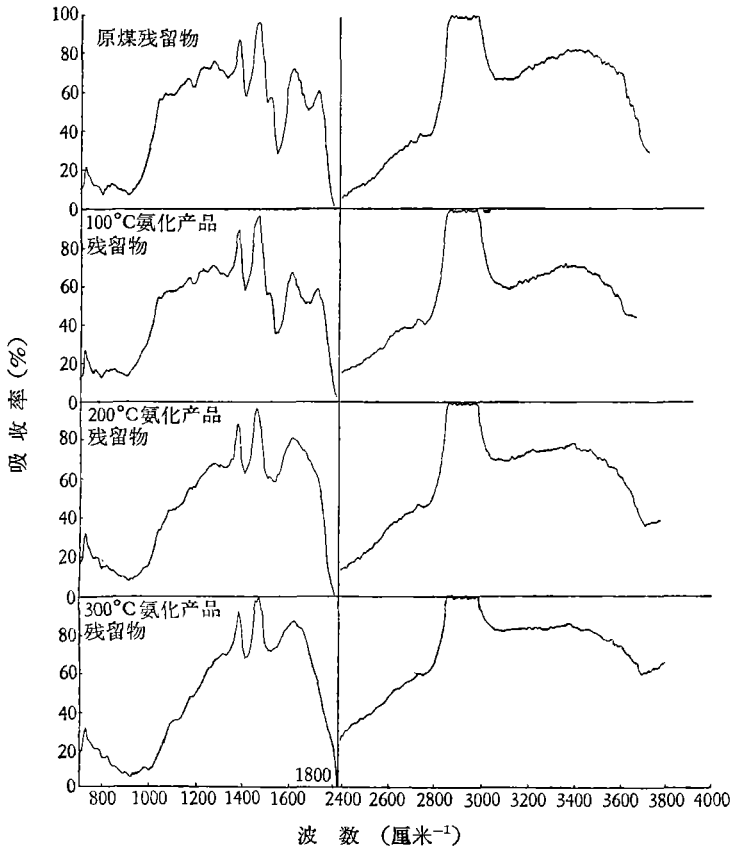


图 5 凌水褐煤及其不同溫度氨化产品中残留物的红外光谱

仍有保留），与此同时，3260—3700 厘米$^{-1}$ 吸收峯也随氨化温度提高而逐漸变平，这說明酚羥基随氨化温度的提高而逐漸減少或消失。

上述不同温度氨化产品譜图特征的变化規律表明，随着氨化溫度的提高，羧基和羥基将逐漸減少，产品的結构将进一步复杂化，同时氮素也轉变为牢固結合的状态。

（二）氨化产品的肥效

为了解不同氨化处理方法对产品肥效性質的影响，对不同原煤的各种氨化产品进行了硝化、盆栽和田間試驗。

硝化試驗的样品为江阴原煤[1)]$_2$ 及其湿式氨化产品和不同溫度（室温、100℃、200℃、300℃）的干式氨化产品，土壤采自南京下蜀黃土发育的馬肝土（pH 6.7，有机質 1.64%，全氮量 0.12%，全磷量 0.13%），試驗方法参照 Bremner 所述方法[21]，以含 15 毫克氮的試样加入 30 克土样中进行培养，定期測定銨态氮和硝态氮量[2)]。

盆栽試驗供試样品为江阴泥煤$_{-2}$，凌水褐煤，阜新风化烟煤，蛟河泥煤的各种氨化产品，土壤是馬肝土（同硝化試驗土壤）。

田間試驗样品为樺川县泥煤的 100℃ 氨化产品和湿式氨化产品（氨化—过磷酸鈣—

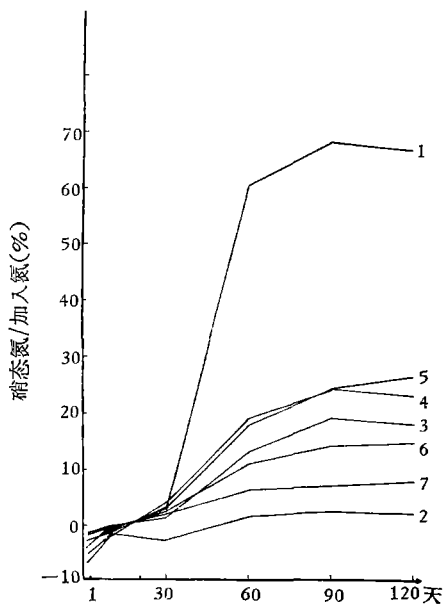
1) 江阴泥煤$_{-2}$ 为 1959 年所采样品，江阴泥煤$_{-1}$ 为 1958 年所采样品。

2) 硝化试验中铵态氮按康维法測定[22]，硝态氮用硫酸亚铁还原为铵态氮，然后按康维法測定。

泥煤混合肥料），試驗在江苏省无錫农校进行，土壤为青泥土（湖积物母质发育的水稻土，pH 6.8，有机质 2.29%，全氮量 0.21%，全磷量 0.17%）。

1. 硝化試驗：硝化試驗結果繪成图 6。由图 6 可以看到，在各种氨化产品中，以 100℃ 氨化产品中氮素的硝化率最高（26.4%），其次是室温氨化产品和湿式氨化产品（24.3 和 19.2%），再次是 200℃ 氨化产品(14.8%)，300℃ 氨化产品的硝化率最低(7.70%)。各种产品中氮素的硝化率与其銨态氮占全氮的百分比（湿式氨化产品——26.1%，室温产品——32.1%，100℃ 产品——28.9%，200℃ 产品——11.9%，300℃ 产品——7.35%）。比較接近的事实表明，产品中的氮素主要是銨态氮才是对植物最有效的部分。但是从各氨化产品中銨态氮的轉化率（湿式产品——73.7%，室温产品——75.8%，100℃ 产品——91.2%，200℃ 产品——124% 和 300℃ 产品——105%）都較硫銨（68.4%）为高来看，其他形态的氮素中可能也有一部分是有效的。加热处理产品中銨态氮的轉化率都較室温处理者为高，其原因还不清楚，可能这是由于加热处理使能为微生物利用的碳源物质减少之故。

2. 盆栽試驗：盆栽試驗的結果列于表 3。每盆装馬肝土（属黃褐土类）6 公斤，加入过磷酸鈣 5 克，硫酸鉀 2 克。由表 3 可見，盆栽試驗得到了和硝化試驗一致的結果。不同原煤的氨化产品均具有明显的肥效。但肥效的大小則視氨化条件而异。施用原煤的处理小米的籽实产量和不施肥的处理很相似，施用各种氨化产品的处理小米籽实产量一般約为不施肥处理的 3—4 倍，与施用 2 克硫銨的相近或略高一些。植株全氮的测定表明（表 3 第七栏），各施用氨化产品的处理中，小米地上部分因施肥而增加的氮量大多不超过施入的銨态氮量。可以認为，当季小米利用的主要的是銨态氮部分；但与施用硫銨的处理相比較，小米由于施氨化产品而增加的氮量几乎都超过硫銨，这說明除銨态氮外，还有一部分其他形态的氮素也可以为作物所利用。



1. 硫銨；　2. 原煤；　3. 湿式氨化产品；
4. 室溫干式氨化产品；5. 100℃ 氨化产品；
6. 200℃ 氨化产品；7. 300℃ 氨化产品。

图 6　江阴泥煤-2 及其氨化产品中氮素在不同培养时间內转化为硝态氮的百分数

为了研究氨化泥煤的后效，我們曾以蛟河泥煤不同温度的氨化产品为供試样品，进行盆栽試驗，每盆装入 6 公斤馬肝土，加足量的磷鉀肥。依次以小米、荞麦、小米为供試作物，連續栽培三季。种植小米前，每盆施入 100 克氨化产品。在荞麦收获以后，小米栽种以前，每盆又添加了 1.25 克硫銨（250 毫克氮），試驗結果列于表 4。

比較表 3 和表 4 可見，蛟河泥煤不同氨化温度产品对当季作物的肥效和其他氨化产品极其相近。从氮素的利用率来看，第一季作物地上部分从氨化煤中吸收的氮量一般也是占施入量的 6.5—20% 之間。各处理第二季作物的产量表明，各施用氨化煤处理的荞麦产量虽然較追施 500 毫克氮的原硫銨加泥煤的处理低得多，植株的生长情况（植株矮

表3 氨化煤的肥效*

处理	每盆施肥量（克）	每盆肥料中的全氮量（克）	小米产量		小米地上部分含氮量（克/盆）	小米地上部分由于施肥而增加的氮量（克/盆）	氮的利用率（%）
			基秆重（克/盆）	籽实重（克/盆）			
不施肥	—	—	16.10	10.65	0.178	—	—
硫酸铵	2.50	0.50	30.25	31.38	0.489	0.311	62.2
江阴泥煤-2	100	1.39	18.30	13.83	0.201	0.023	1.65
江阴泥煤室温氨化产品	59.1	1.55	33.72	32.35	0.511	0.333	21.5
江阴 100℃ 氨化产品	60.8	1.73	38.30	37.37	0.554	0.376	21.7
江阴 200℃ 氨化产品	73.7	3.76	34.30	39.66	0.720	0.542	14.4
江阴 300℃ 氨化产品	118.8	6.76	31.04	35.16	0.650	0.472	7.00
凌水褐煤	100	0.720	16.70	10.28	0.177	—	—
凌水褐煤室温氨化产品	31.6	0.872	31.85	30.64	0.486	0.308	35.3
凌水 100℃ 氨化产品	34.2	1.13	32.03	30.89	0.503	0.325	28.8
凌水 200℃ 氨化产品	57.9	3.91	33.50	35.06	0.652	0.474	12.1
凌水 300℃ 氨化产品	103.1	7.73	33.30	40.14	0.719	0.541	7.00
阜新风化烟煤	100	0.825	17.13	11.79	0.189	0.011	1.34
风化烟煤室温氨化产品	36.8	1.31	32.60	30.33	0.559	0.381	29.1
风化 100℃ 氨化产品	34.7	1.55	32.93	30.72	0.526	0.348	22.5
风化 200℃ 氨化产品	56.5	4.43	32.85	35.00	0.757	0.579	13.1
风化 300℃ 氨化产品	107.8	7.97	32.40	36.59	0.777	0.599	7.52

* 与中国科学院土壤研究所曹翠玉等同志合作进行。参加试验的有林恆生、俞金洲等同志。

表4 吉林省蛟河泥煤不同氨化温度产品的后效*

处理	施入肥料中的全氮量（克/盆）	施入肥料中的铵态氮量（克/盆）	小米（第一季作物）				荞麦（第二季作物）		小米（第二季作物）	
			茎稈重（克/盆）	籽实重（克/盆）	地上部分含氮量（克/盆）	肥料中氮素的利用率（%）	茎稈重（克/盆）	籽实重（克/盆）	茎稈重（克/盆）	籽实重（克/盆）
空白	—	—	19.3	8.90	0.193	—	10.6	4.6	未试	未试
泥煤	0.761	0.15	24.1	10.6	0.186		8.7	5.3	—	—
硫铵加泥煤	1.61	0.865	66.0	43.3	1.29	68.3	9.8	7.6	—	—
硫铵加泥煤	1.61	0.865	66.0	43.3	1.29	68.3	30.7**	24.0**	—	—
100℃ 氨化泥煤	1.70	0.570	47.7	33.5	0.527	19.7	12.1	11.3	—	—
150℃ 氨化泥煤	2.49	0.460	46.6	—	—	—	12.5	12.0	—	—
200℃ 氨化泥煤	2.56	0.363	40.7	23.0	0.480	11.2	10.6	9.6	37.3	23.3
250℃ 氨化泥煤	2.67	0.258	37.8	20.5	0.366	6.48	11.5	11.0	37.8	21.6

* 与中国科学院土壤研究所曹翠玉等同志合作进行，参加试验的有林恆生等同志，同时进行的另一部分试验结果已发表[23]。

** 第二季栽种前追施了 500 毫克氮（即 2.5 克硫铵）。

小，叶色淡綠）也指示出它們有明显的缺氮現象，但是它們較不施肥的以及单施泥煤的处理，甚至較原施用硫铵加泥煤的处理都显著地高得多。这說明氨化煤对于第二季作物仍具有一定的肥效。

施用 200℃ 和 250℃ 氨化煤的处理，第三季作物吸收的总氮量分别为 420 和 427 毫克（由第三季作物小米地上部分氮含量测定所得），假定这次栽培时追施的 1.25 克硫铵

(250 毫克氮)的利用率和种植第一季作物的相同(68.3%)，則第三季作物从氨化煤和土壤中只吸收了 249—256 毫克氮，假定这些氮素全部是由氨化煤供給的，亦只占氨化煤总氮量的 10% 左右。

由此可見，虽然高温氨化煤对第三季作物也有一些后效，但是它們的后效是較微弱的；除銨态氮外，氨化产品中其他形态氮素的大部分看来并不能为作物所利用。

3. 田間試驗：干式氨化泥煤与湿式氨化泥煤的肥效比較的田間試驗結果列于表 5。指示作物为小麦，小区面积 1/40 亩。分别以硫銨加过磷酸鈣和单施猪厩肥做对照。所有肥料都作为基肥施用，整个生长期中沒有追肥。各个处理重复 3 次。

表5　氨化煤的肥效*

处　　理	施入銨态氮量(斤/亩)	籽实产量(斤/亩)	比不施肥的增产量(斤/亩)	每斤銨态氮增加的小麦产量(斤/亩)
不　施　肥	—	185	—	—
硫銨(15 斤/亩)+过磷酸钙(20 斤/亩)	3.15	246	61	19.4
猪厩肥(60 担/亩)	3.54***	215	30	8.5
泥煤-氨水-过磷酸钙混合肥料(4 担/亩)**	2.65	220	35	13.2
泥煤-氨水-过磷酸钙混合肥料(8 担/亩)	5.30	255	70	13.2
100℃ 氨化泥煤(4 担/亩)	3.64	238	50	14.6
100℃ 氨化泥煤(8 担/亩)	7.82	294	109	15.0

* 与中国科学院土壤研究所曹翠玉，无锡农校吳兰言等同志合作进行，参加試验的有林恆生、王作舟等同志。
** 制备方法参照 Л. А. Христева 方法[9]。
*** 0.5 NH_2SO_4 溶液中測定的易水解氮。

試驗結果表明，100℃ 氨化泥煤和湿式氨化泥煤在每亩 4 和 8 担的施用量范围內，都有明显的增产效果，两者的增产量与肥料的施用量約成正相关。每亩施入 4 担 100℃ 氨化泥煤的肥效接近于 15 斤硫銨加 20 斤磷酸鈣，或 60 担猪厩肥的增产效果。

三、討　論

上述試驗結果表明，泥煤、褐煤和风化烟煤經过氨化处理后，产品中都含有銨态氮等易被植物吸收的氮素。硝化、盆栽和田間試驗結果都一致表明，它們作氮肥施用时有肯定的肥效，而原煤則沒有增产效果。

但是在不同氨化条件下，不但产品的組成、性質各有不同，且其肥效也各有差异。湿式氨化产品和較低温度的干式氨化产品（150℃ 以下氨化温度的产品）中，其銨态氮和有效氮占全氮的比例較高，肥效試驗証明这些产品的氮素利用率較高，增产效果显著。高温氨化产品(200℃ 以上)虽然全氮量較高，但銨态氮量不但沒有增加，反而显著降低。肥效試驗証明，这种产品的增产效果相对地較差，氮素利用率較低。这說明，产品中可供植物吸收的氮素主要是銨态氮。因此，評价氨化产品不能单純以其全氮量的多寡为准，用高温(200℃ 以上)氨化法来制取含氮有机肥料显然是不經济的。

氨化产品的組成、性質和肥效随氨化处理条件而异，說明在不同氨化条件下发生了不同的化学反应。

在湿式氨化产品中增加的氮素中(1.5% 左右)約有 71—86% 以銨态氮存在，8—29%

以不水解氮态存在(根据表 1 計算)，証明在湿式氨化过程中，除了也有圜化和縮合反应外，主要的是銨和原煤有机質酸根間发生的交換反应。Драгунов[24] 等曾指出，这时酸基将与氨生成銨盐，酚羥基也可能部分地参于反应：

$$-COOH + NH_4OH \rightarrow -COONH_4 + H_2O$$

$$-OH + NH_4OH \rightarrow -ONH_4 + H_2O$$

在干式氨化过程中，在空气参与和加热条件下，发生的反应更为复杂：

在室温和 100℃ 氨化条件下，和原煤相比，产品中除由于胡敏酸組分部分地轉变为易溶于水而使水溶物量有所增加外，其余各組分在数量上变化不大。但是产品的含氮量則有較显著的增加（較原煤增加 2—5%）。氮素形态的研究表明，产品中增加的氮素大部分是銨态氮，可見在此氨化过程中，生成銨盐的反应仍然是一种主要的反应，但从这些产品中銨态氮数量比湿式氨化产品高的現象来看，可以設想在通气条件下还发生了煤有机質的氧化作用，生成了更多的含氧活性基团。这些基团和氨反应因而造成了銨态氮的增加。

在 200℃ 氨化条件下，产品中水溶物組分継續增加，而瀝青、半紆維素等組分則不断減少，这說明在此条件下氧化降解等反应有了进一步的加強。此时产品中氮含量出現了大幅度的增加(增加 39% 左右)。但是其中銨态氮的比例有明显下降(約占 12%)，其他形态氮素則显著增加(易水解氮占 14—27% 难水解氮占 21—25%，不水解氮占 37—53%)。易水解氮的相对含量，达到了各不同温度氨化产品中易水解氮数量的最大値(根据表 1 計算)。已知一般在 150—200℃ 之間銨盐能脫水生成酰胺[25]。

$$-COONH_4 \xrightarrow[\triangle]{-H_2O} -CONH_2$$

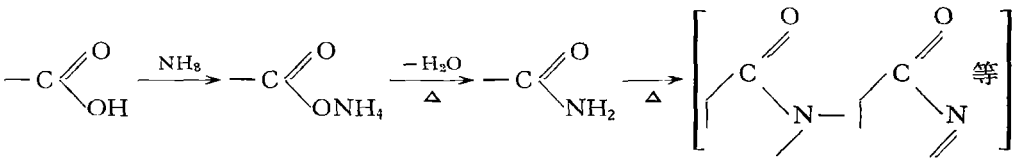
羧酸的其它衍生物如酸酐、脂等亦能生成酰胺。在組成分析过程中，也观察到在 5% HCl 水解的泥煤及其氨化产品的水解液中，以及褐煤和风化烟煤的 0.5% NaOH 溶液提取液中，都生成相当数量的銨态氮，按水解条件来看，这些銨态氮可能主要是由酰胺水解形成的。此外，易水解氮中还可能有一部分是由羥基和氨作用生成的伯胺类化合物。

与此同时，不水解氮和难水解氮的数値的增加也极为明显，这表明随着氨化温度的提高和易水解氮的形成，进一步发生了圜化和縮合反应，使大量的氮素处于复杂結构中。

在 300℃ 氨化条件下，产品性質与原煤相比发生了一系列較明显的变化，如元素組成中 H/C 和 O/C 下降，产品回收率減少較多，胡敏酸溶液的光密度增加和絮凝极限下降等，这些現象都表明原煤有机質已发生了分解、聚合和縮合等反应，这时全氮含量虽然大幅度增加(增加 8—15%)，但增加的氮素主要是不水解氮，而銨态氮較室温处理者反显著降低(銨态氮約占 4—7%，易水解氮占 6—9%，难水解氮約占 21%，不水解氮占 66% 左右)，說明在此温度下含氧官能团已部分分解，杂圜化反应更进一步加剧。很多研究者指出，高温氨化产品中不活泼氮的增加，但是对它的形成过程至今还不清楚。

不同温度氨化产品中胡敏酸和殘留物的紅外光譜也指出，表征羧基的吸收峯（1720 厘米$^{-1}$)随氨化温度提高而逐漸減弱，并向长波方向偏移而并入 1620 厘米$^{-1}$。与之相反，表征某些复杂結构的 1620 厘米$^{-1}$ 峯則变強变寬。根据这些变化的密切相关性，我們可以推測，氨化过程主要是由羧基参与反应开始的（酚羥基可能部分地参与)。結合前面对不同温度下发生的化学反应的討論，可以設想氨化处理的主要化学过程为：羧基与氨作用

生成銨盐，当氨化温度提高时，銨盐脱水而生成酰胺，酰胺进一步变为取代酰胺或发生閭化、縮合等反应成为含有稳定氮的化合物：



除經过中間态酰胺化合物而进一步复杂化外，其他如酚羥基生成的伯胺基等都可能参与进一步所发生的反应而成为稳定結合的氮素。

氨化过程中通入空气时对产品性質的影响是值得注意的，在我們以前的工作中[26]曾以同一煤样（黑龙江尙志县泥煤）在相同氨化温度（200℃）条件下分别以純氨气和氨气-空气混合的气体进行氨化，得到了含氮量分别为 11.5% 和 23.7% 的产品，比較文献資料也可以发現类似的現象，例如，Davis 单用液氨与泥煤作用所得产品的氮含量約为 8%[1]，而野田稻吉用氨气-空气混合气体与泥煤作用时所得产品氮含量約为 16%[5]。这些事实表明，空气在提高氮含量上起着重要作用。許多文献資料表明，煤在氧化时（各种氧化剂如空气、过氧化氫等作用下）其性質将发生一系列变化，在不同的氧化深度下，能生成各种含氧基团（如羧基、羥基和醌基等）形成各种羧酸和其他降解产物[27]。氨化过程中同时通入空气也可能发生类似的現象，使煤有机質在氨化反应同时还发生氧化作用，生成了更多的羧基及其他的含氧基团。因此在較低氨化温度下通入空气时，由于主要生成更多的銨盐和酰胺化合物，产品中銨态氮和易水解氮将較多；而在較高氨化温度时通入空气，則由于这些含氮化合物将进一步发生閭化和縮合等作用，使氮素进入牢固結合状态，所以生成更多的难水解氮和不水解氮。

四、摘　要

1. 泥煤、褐煤和风化烟煤中的氮素都极为稳定，将它們直接作肥料使用，对作物沒有增产效果。

各种煤的氨化产品都有肯定的增产效果，可以作氮肥施用，但肥效大小和經济价值則随氨化条件而不同，湿式氨化和較低温度（室温和 100℃）的干式氨化产品的肥效較高。

湿式氨化所需設备簡单，操作方便，較宜在农村中采用。

2. 氨化产品的肥效主要表現于当季作物，对第二、三季作物的后效較小。产品的肥效大小与产品中全氮量无关，而与銨态氮含量有明显的相关性，大部分非銨态氮均不能被植物所利用。

3. 根据不同温度氨化处理产品的組成和特性研究，討論了矿物煤在加热氨化处理中可能的主要化学过程。湿式氨化和較低温度（室温和 100℃）的干式氨化过程，主要是氨和有机質酸根之間生成銨盐的反应，所以生成的銨态氮在全氮中所占比例較高。此外，也发生了輕度的閭化和縮合反应，因而使不水解氮有少量增加。在 200℃ 时，易水解氮呈現較大增加等事实表明，生成酰胺态化合物的反应有了增长；同时，难水解氮和不水解氮大幅度增长的事实說明閭化和縮合反应已显著加剧。在 300℃ 时，从产品收率下降以及銨

态氮减少，而难水解氮和不水解氮激烈增加等事实来判断，有机质发生了分解且還化和縮合反应更进一步加剧了。

参 考 文 献

[1] Scholl, W., Davis, R. O. E.: Ammoniation of peat for fertilizers. *Ind. Eng. Chem.*, 25, 1074—1078, 1933.

[2] Pinck, L. A., Howord, L. B., and Hilbert, G. E.: Nitrogen Composition of Ammoniated peat and related products. *Ind. Eng. Chem.*, 27, 440—445, 1935.

[3] Davis, R. O. E., Miller, R. R. and Scholl, W.: Nitrification of Ammoniated peat and other Nitrogen Carriers. *Jour. Am. Soc. Agron.*, 27, 729—737, 1935.

[4] Lemmermann, O.: Über den wert von braunkohle und einigen Sogenannten Humusdüngern. Z. Pfl-Enähr. Düng. Bodenk., A30, 1—12, 1933.

[5] 斎藤 肇、野田稻吉等：アンモニア化草炭肥料之研究。日本工业化学杂志，53，20；83，1950。54，122—127，1941。55，160—162，1952。

[6] 佐藤久次、佐佐木満雄、八幡寿雄、纪 俊道：泥炭のアンモニア化，日本室兰工业大学研究报告，1：362—372，1952；1:653，1953；2：643，651，1957。

[7] Драгунов, С. С.: Проблема гуминовых удобрений. Успех химии, 3: вып. 6, 989—1000, 1934.

[8] Dragunov, S. S.: Drgano-Mineraldünger aus Torf. Z. pflEähr. Düng. Bodenk., A30, 199—208, 1933.

[9] Христева, Л. А.: 泥炭及其他有机矿层在肥料方面的利用。科学出版社，1959。

[10] Мамченков, И. П., Озолина, З. Д.: Приготовление и применение торфаминеральных удобрений. Удобрение и урожай № 7, 3—7, 1959.

[11] Христева, Л. А., Ярчук, И. И., Кузько, М. А.: Физиологические принципы технологии гуминовых удобрений. сб. "гуминовые удобрения" Изд. Хорьковского ун-та 163—184, 1957.

[12] Makaimow, A. and Grudziński, Z.: The fertilizer value of Ammoniated peat. Roczniki Nank Rolniczych 66, Ser. A., No. 1, 65—72, 1952.

[13] Никонов, М. Н.: Новый путь обеспечения сельского хозяйства торфяными удобрениями. Земледелие, № 2, 25—30, 1959.

[14] Христева, Л. А.: Роль гуминовых кислот в питании высших растений и гуминовые удобрения. Труды почвенного института АН СССР, 38: 108—184, 1951.

[15] Гуминский, С.: Механизм и условия физиологического действия гумусовых веществ на растительный организм. Почвоведение, № 12, 72—78, 1957.

[16] Власюк, П. А.: Значение органических веществ почвы и удобрений для питания растений. сб. "гуминовые удобрения" часть II, Госсельхозидат УССР, 73—92, 1962.

[17] Раковский, В. Е. и Журавлева, М. М.: Химия и генезис твердых горючих ископаемых, труды первого всес. совещания, Изд. АН СССР, 360—367, 1953.

[18] Крым, В. С.: Химия твердого топлива, онти нктп хорьков-киев, 249—264, 1934.

[19] Стадников, Г. Л.: Химия торфа. Госхимтехиздат, М. 119—120, 1932.

[20] Кухаренко, Т. А. (手稿译文)：关于腐殖酸含量及若干性质的鉴定。1960。

[21] Bremner, J. M. and Shaw, K.: The Mineralization of some Nitrogenous Materials in Soil. *J. Sci. Food Agric.*, 8: 341—347, 1957.

[22] Bremner. J. M. and Shaw, K.: Determination of Ammonia and Nitrite in Soil. *J. Agric. Sci.*, 46: 320—328, 1955.

[23] 林恆生、曹翠玉等：氨化泥煤的初步肥效试验。科学通报，第5期，151—152页，1960。

[24] Драгунов, С. С. и Тилина, А. С.: Гуминовые удобрения. Жур. приклад. хим., 11: 1494—1505, 1938.

[25] Degering, F.: An Outline of Organic Nitrogen Compounds. 400, 489, 1950.

[26] 徐瑞薇、戴丽珍等：泥煤氨化微肥料。1959。(未刊稿)

[27] Кухаренко, Т. А.: Химия и генезис ископаемых углей. Госгортехиздат, 1960.

АММОНИФИКАЦИЯ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ПРОДУКТОВ

Сюй Жуэ-вэй

(Институт химии углей и Институт почвоведения АН Китая)

Резюме

1. В сапропелевых, бурых и выветренных битуминозных углях содержится весьма стабильный азот. При непосредственном использовании их на удобрения они не дают положительных результатов для повышения урожая культур.

Продукты, полученные в процессах аммонификации различных углей, имеют хорошие результаты для повышения урожая культур, но степень их эффективности и экономическая оценка зависят от условий аммонификации, причём более эффективными являются продукты, полученные в мокрой аммонификации и сухой аммонификации с более низкой температурой (комнатной или при 100℃).

2. Аммонизированные продукты углей дают хорошую эффективность, главным образом, для первых культур, т.е. их прямое действие значительно больше, чем их последствие. Отепень их эффекта не зависит от содержания общего азота продуктов, а тесно связана с содержанием $N—NH_4$.

3. По составу продуктов, полученных при аммонификациях углей с различными температурами, и их свойствам рассмотрены основные химические процессы, возможно возникающие в обработках нагревательной аммонификации ископаемых углей. При мокрой аммонификации и сухой аммонификации с более низкой температурой (комнатной или 100℃) происходит главным образом образование аммонийных солей из аммиака и органических кислот, в результате чего в общих азотах $N—NH_4$ занимает большую часть. Наряду с этим происходят также и процессы слабой циклизации и конденсации, в связи с этим негидролизный азот несколько увеличивается. При температуре 200℃ легкогидролизный азот значительно увеличивается, что свидетельствует о усилении реакции образования амидных соединений, между тем резкое увеличение трудногидролизного и негидролизного азотов подтверждает усиление процессов циклизации и конденсации. При температуре 300℃ наблюдаются снижение продуктивности и уменьшение $N—NH_4$, но одновременно с этим увеличиваются трудногидролизный и негидролизный азоты, что об'ясняется разложением органических веществ и усилением процессов циклизации и конденсации.