

中性亚硫酸铵制浆废液肥料和 亚硫酸铵肥料的研试利用

赵时来 编著

非外借



中国农业大学出版社

CHINA AGRICULTURAL UNIVERSITY PRESS

中性亚硫酸铵制浆废液肥料和 亚硫酸铵肥料的研试利用

赵时来 编著

中国农业大学出版社
• 北京 •

内 容 简 介

本书是作者从事“中性亚硫酸铵法制浆造纸及其制浆废液综合利用”研究工作的一些文章和资料的汇集。内容包括:固体亚硫酸铵生产、亚硫酸铵肥料的研试、中性亚硫酸铵制浆废液肥料的研试、秸秆亚铵法制浆及其制浆废液的综合利用以及相关的技术发明专利、专家鉴定、奖励、国家领导人所作的应用批示等资料。

读者通过本书的内容,不但可以了解相关的研究内容,也可以对我国“秸秆中性亚硫酸铵法制浆造纸”研究的开始及前期发展状况有所了解。

图书在版编目(CIP)数据

中性亚硫酸铵制浆废液肥料和亚硫酸铵肥料的研试利用/赵时来编著.
—北京:中国农业大学出版社,2015.10
ISBN 978-7-5655-1416-6

I. ①中… II. ①赵… III. ①亚硫酸铵-制浆-废液-肥料-研究
IV. ①S141.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 238436 号

书 名 中性亚硫酸铵制浆废液肥料和亚硫酸铵肥料的研试利用
作 者 赵时来 编著

策划编辑	梁爱荣 汪春林	责任编辑	梁爱荣
封面设计	郑 川		
出版发行	中国农业大学出版社		
社 址	北京市海淀区圆明园西路 2 号	邮政编码	100193
电 话	发行部 010-62818525,8625	读者服务部	010-62732336
	编辑部 010-62732617,2618	出 版 部	010-62733440
网 址	http://www.cau.edu.cn/caup	e-mail	cbsszs@cau.edu.cn
经 销	新华书店		
印 刷	涿州市星河印刷有限公司		
版 次	2015 年 10 月第 1 版	2015 年 10 月第 1 次印刷	
规 格	787×1 092 16 开本	10.5 印张	185 千字 插页 3
定 价	32.00 元		

图书如有质量问题本社发行部负责调换

作者简介



赵时来(1934—2015 年) 福建省福州市人,1956年毕业于北京农业大学土壤农业化学系,后留校任教。1971年调入中国农业科学院植物保护研究所,下放河南省新乡县。1982年调回北京农业大学任教直至退休。曾任中国农业大学资环学院研究室主任、研究员。1992年起享受国务院政府特殊津贴。

主要业绩:从事农业化学教研工作,教授农业化学课程。主要研究氨水、二氧化硫和作物秸秆中性亚硫酸铵法(简称亚铵法)制浆造纸及其制浆废液生产肥料与

饲料等的综合利用。

1967年首先试验成功中性亚硫酸铵制浆废液肥料,为秸秆中性亚硫酸铵法制浆造纸兼产制浆废液肥料的主要发明者之一。

1969年亚硫酸铵研试成为肥料,为农业化学肥料增添了一个新品种。

1971年于河南省新乡县化工厂首创中和法生产固体亚硫酸铵工业新产品,填补国际空白;并论证了低浓度二氧化硫废气可以生产固体亚硫酸铵,建议有关单位试产获得成功,保护了环境,开辟了硫的资源。

以上3项科研成果1981年通过技术鉴定,都定为创造性成果,项目名称为“中性亚硫酸铵制浆废液和亚硫酸铵研试成为肥料及固体亚硫酸铵生产”。

另一项科研成果“亚硫酸铵肥料及其秸秆制浆废液肥料的综合利用研究”具有工农业生产相结合、变害为利、资源充分利用、保护环境的特点。此项科研1988年通过技术鉴定,1991年12月被国务院列入“八五”国家重点新技术推广项目计划,项目技术名称为“亚硫酸铵法制浆造纸及废液肥田技术”。

在亚铵法制浆造纸及其废液综合利用研究方面获得的国家技术发明专利有:

(1)一种利用中性亚硫酸铵造纸法制浆废液制备动物蛋白饲料的方法(1989年)。

(2)用亚铵制浆废液生产饲用舔砖和草饼的方法(1994年)。此项发明被

国家环境保护局评为 1997 年环保科技成果转化项目,并颁发证书。

上述两项专利的优点是可以有效地解决制浆废液自然排放造成的环境污染问题,而且可以有效地利用资源、节约粮食和化学氮肥。

(3)亚铵法制浆废液常压蒸发排放的废气回收利用方法(2002 年)。

(4)秸秆亚铵法制浆废液在防治沙尘暴和荒漠化土地中的应用(2011 年)。

1980 年荣获农牧渔业部颁发的农牧业技术改进二等奖;1985 年被农牧渔业部评为部属重点高等农业院校优秀教师;1991 年获国家教育委员会颁发的科学技术进步一等奖;1992 年被中国农业生态环境协会授予优秀会员。

前 言

作者研试的“中性亚硫酸铵制浆废液肥料”和“亚硫酸铵肥料”，是我国中性亚硫酸铵法（简称亚铵法）制浆造纸产生和发展的组成部分。

20 世纪 60 年代，我国的小纸厂占绝大多数，主要采用碱法造纸，制浆废液回收困难，废液排入江河不但浪费资源，而且严重污染环境。

为了节约火碱，解决造纸制浆废液对环境的污染，开辟肥源，1967 年北京造纸研究所、北京农业大学土壤农业化学系和一轻部设计院等三单位协作，组成“中性亚硫酸铵盐法制浆造纸研究组”，将作物秸秆与亚硫酸铵进行综合利用，开展了中性亚硫酸铵法制浆造纸及其制浆废液（也称黑液，即“秸秆亚硫酸铵制浆废液”）用做肥料的试验研究工作。制浆造纸试验很快取得成功，肥料试验初步结果表明，黑液可以作为肥料。因此，1968 年夏天轻工部和农业部决定在河北涿县北京农大农场建造纸厂，还选定山东泰安纸厂进行亚铵法造纸生产性试验和制浆黑液的肥效试验。制浆造纸得到成功，黑液肥效试验也取得很好的增产效果。此后亚铵法制浆造纸便逐渐地被我国有些地方小纸厂所采用。

第一部分“固体亚硫酸铵生产”介绍了作者在国际上首创的中和法工业生产固体亚硫酸铵产品的原理、工艺、技术指标等内容。并论证了低浓度工业 SO_2 废气可以生产固体亚硫酸铵。这一研究为解决亚铵法造纸使用液体亚铵存在浓度低、贮运困难和运费贵等问题提供了途径，也为工业 SO_2 废气的治理提供了方法。

第二部分“亚硫酸铵肥料”内容涉及亚硫酸铵肥料的性质、施用方法、肥效、残效等方面的研究试验。这一研究使亚铵法造纸中被氧化失去制浆造纸价值的亚硫酸铵以及工业 SO_2 废气生产的亚硫酸铵作为肥料得到利用。

第三部分“亚硫酸铵制浆废液肥料”内容涉及亚硫酸铵制浆废液肥料的性质、施用方法、肥效，对土壤水和质影响等方面的试验研究。这一研究解决了亚铵法制浆造纸废液危害环境的问题，将制浆废液研试成肥料，变害为利，使制浆厂还成为化肥厂，促进亚铵法造纸的推广。

第四部分“秸秆亚铵法制浆与其制浆废液综合利用”论证了秸秆亚硫酸铵制浆废液肥料是一种有机无机复合肥料，是秸秆化学法生产的一种肥料。在工

业造纸生产和农业肥料生产应用的大背景下,论述亚硫酸铵与农业肥料的关系,论述秸秆亚铵制浆生产和制浆废液肥料生产之间的关系及其在工农业生产整个过程如何进行综合利用,并提出进一步研究发展的方向。

第五部分“技术成果鉴定及技术发明专利”。在 20 世纪 90 年代到 21 世纪初的十几年里,作者继续进行“中性亚铵法制浆与其制浆废液综合利用”的研究,先后获得了四项国家技术发明专利,有的发明已经取得了良好的社会和经济效益,说明这一领域的研究在我国仍有广阔前景,农业和环保相关单位和企业完全可以在此领域进行开拓。

通过本书,读者不但可以了解相关的研究内容,也可以对我国“秸秆中性亚硫酸铵法制浆造纸”研究的开始及前期发展状况有所了解。

衷心感谢沈凤鸣先生对本书的出版给予的大力支持和帮助。

编著者

2015 年 6 月

目 录

一、固体亚硫酸铵生产

固体亚硫酸铵的试产与其肥效试验(赵时来)	1
固体亚硫酸铵的生产(赵时来)	8

二、亚硫酸铵肥料

亚硫酸铵的肥效试验初报(赵时来)	13
亚硫酸铵肥料(赵时来)	19
应用 ¹⁵ N 研究几种氮素肥料的使用及其残效 (彭根元、王守林、赵时来、苏宝林)	25

三、亚硫酸铵制浆废液肥料

中性亚硫酸铵法制浆黑液的田间肥效试验 (亚铵法棉秆黑液提取试验组,等)	34
亚铵法制浆废液的肥料利用试验(赵时来)	38
中性亚硫酸铵制浆废液的肥料利用研究(赵时来)	46
施用中性亚铵法草浆废液对土壤主要性状的影响(刘念祖、赵时来)	57
造纸综合废水对稻田地下水质量的影响(刘念祖、赵时来)	65
水葫芦中性亚铵法制造纸浆与其制浆废液利用试验的初步总结 (赵时来、陈承慈)	73
水稻长期定位施用亚铵制浆黑液、硫铵和稻草的肥效试验 (赵时来、王大池、吴方孝)	76

四、秸秆亚铵法制浆与其制浆废液的综合利用

中性亚硫酸铵盐法造纸与农业肥料的关系(赵时来)	93
亚硫酸铵与农业肥料的关系(赵时来)	103
亚硫酸铵与麦秆制造纸浆生产肥料的综合利用研究 (赵时来、王大池)	118

五、技术成果鉴定及相关技术专利

技术鉴定证书 1	134
技术鉴定证书 2	139
技术发明专利	156

一、固体亚硫酸铵生产

固体亚硫酸铵的试产与其肥效试验*

赵时来

(中国农业科学院植物保护研究所)

在毛主席的革命路线指引下,我们进行了固体亚硫酸铵的试产与其肥效试验。其目的在于:首先,固体亚硫酸铵试产成功,就为氨法处理工业废气二氧化硫生产固体亚硫酸铵的可能性提供了根据,并解决目前中性亚硫酸铵法(简称亚铵法)造纸所用的液体亚硫酸铵存在的浓度低、贮运不便和运费贵等问题,从而有利于亚铵法造纸兼产制浆黑液肥料工业的推广。其次,亚硫酸铵肥料试验成功,增添了一个氮肥新品种。这样,氨法处理工业废气二氧化硫,可用直接生产亚硫酸铵的方法来代替目前硫酸分解生产硫酸铵的方法。生产亚硫酸铵比生产硫酸铵的回收率高,工艺流程简单,技术易,材料设备省,投资少,小厂就能办到,推广容易。故本试验以结合工业废气二氧化硫的除害处理,来促进造纸和肥料工业的发展,进而支援了农业生产。

由于亚硫酸铵性质很不稳定,容易被氧化变质,故生产固体亚硫酸铵的方法,不能以先生产液体亚硫酸铵,再经过一般的蒸发浓缩的办法来制取。因此,我们采用了以氨气中和近饱和的亚硫酸氢铵溶液的办法,进行试产。

* 本文发表于1976年6月的《硫酸工业》。

参加固体亚硫酸铵试产者有计学波、王仙亭等同志;参加亚硫酸铵肥效试验者有姜东流、杨长远等同志。

固体亚硫酸铵的试产,于1971年在新乡化工厂获得成功,并做了小量生产。当时产品经新乡红旗造纸厂制浆造纸使用,效果与液体亚硫酸铵相同,用于施肥试验,由于含有植物营养所必需的氮、硫两个元素,所以增产显著,肥效良好。现将新乡化工厂的固体亚硫酸铵的试产与其肥效试验结果,分述于后。

一、固体亚硫酸铵的试产

1. 固体亚硫酸铵的试产原理

硫黄燃烧生成二氧化硫气体,通过氨水吸收,先生成亚硫酸铵,进而生成近饱和的酸性亚硫酸氢铵溶液,这时,利用亚硫酸氢铵在水中溶解度比亚硫酸铵大(图1)的特点,将氨气通入近饱和的亚硫酸氢铵溶液,结合冷却、中和溶液至中性或微碱性,生成过饱和的亚硫酸铵溶液,然后分离出亚硫酸铵结晶。其反应式如下:

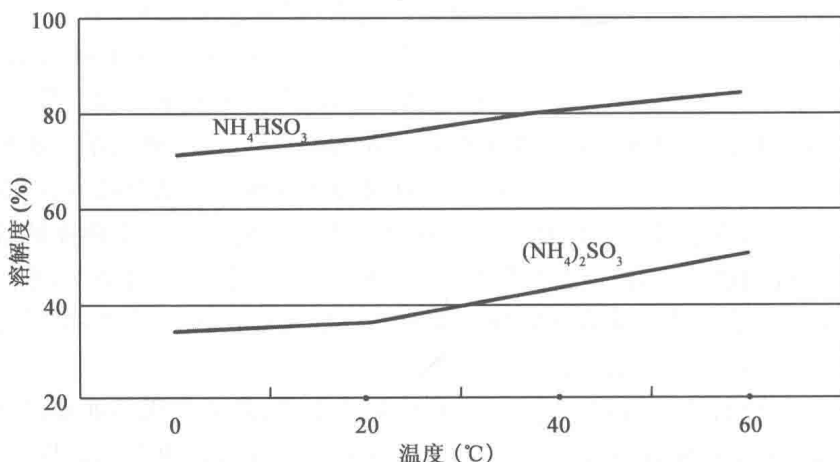
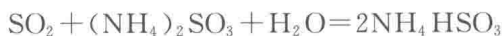
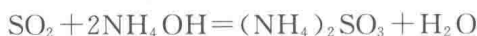
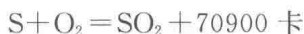


图1 亚硫酸铵和亚硫酸氢铵的溶解度^[1]

2. 固体亚硫酸铵试产的工艺流程

从工艺流程图(图2)可以看出:硫黄在燃烧炉内燃烧,生成了二氧化硫气

体,经过除尘器和冷却器,由鼓风机送至二氧化硫吸收器。来自氨水罐的氨水,由泵(1)送至氨水计量罐,流入半成品循环罐,再以泵(1)将氨水送至 3 只文氏管并联的二氧化硫吸收器,与二氧化硫化合生成亚硫酸铵溶液,经气液分离器,液体流入半成品循环罐,未被吸收的二氧化硫气体和挥发的氨气等,通过 3 只文氏管并联的回收吸收器,与泵(2)打来的循环水化合,成为亚硫酸铵稀溶液,经气液分离器,液体流入回收循环罐,尾气经烟囱排空。

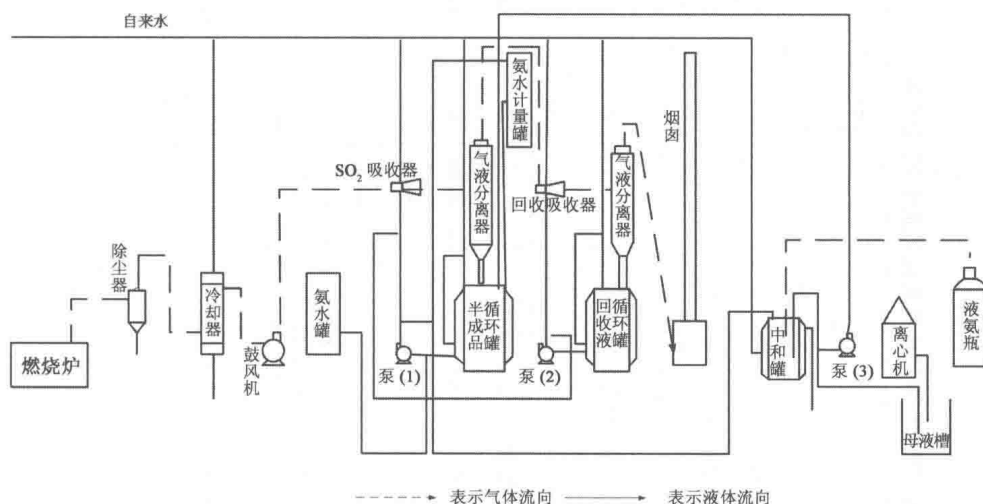


图 2 固体亚硫酸铵生产流程图

半成品循环罐中的亚硫酸铵溶液,用泵(1)往复地送至二氧化硫吸收器,与鼓风机送来的二氧化硫气体化合,直至生成近饱和的亚硫酸氢氨溶液,然后,用泵(1)将此溶液送至中和罐,与液氨瓶送来的氨气进行鼓泡式的中和反应。结合冷却,生成过饱和的亚硫酸铵溶液,经离心机分离,甩出的母液流入贮槽,由泵(3)打到半成品循环罐,再用于吸收二氧化硫。而甩干的结晶即固体亚硫酸铵成品,装袋包装。

二、亚硫酸铵的肥效试验

1971—1975 年,在河南新乡县黄河冲积的红黏土和二合土的田地上,种植水稻、棉花和玉米,以及不同土壤盆栽水稻,用亚硫酸铵进行了田间和盆栽施肥试验。五年来试验证明:作物施用亚硫酸铵的与施用其他化学氮肥的一样,表现出见效快、生育良好、增产显著。现将不同作物,土壤在田间和盆栽下,施用亚硫酸铵试验的处理和产量结果列入表 1、表 2。

表 1 田间不同作物追施亚硫酸铵、硫酸铵和尿素等氮肥的肥效对比试验

作物	试验年份	试验小区面积(亩)	肥底(斤/亩)	追肥处理(斤/亩)	籽粒产量		施亚硫酸多增产
					斤/亩	%	
水稻	1971	0.4 重复 2 次	草肥 6000	碳酸氢铵 120	1137.5	100.0	6.8%
				固体亚硫酸铵	1214.0	106.8	
	1971	0.3 重复 2 次		尿素(折氮 18.4)	1067.0	100.0	-7.0%
				亚硫酸铵(折氮 18.4)	992.7	93.0	
棉花	1973	0.7 重复 3 次	草肥 6000	硫酸铵(折氮 15)	753.0	753.0	3.1%
				亚硫酸铵(折氮 15)	776.5	103.1	
	1974	0.96 重复 2 次	草肥 6000 钙镁磷肥 50	硫酸铵(折氮 16.8)	籽棉 458.2	100.0	
				亚硫酸铵(折氮 16.8)	籽棉 460.8	100.6	
玉米	1975	0.5 重复 2 次	亚铵制浆黑液 1500 钙镁磷肥	尿素(折氮 10.5)	籽棉 429.3	100.0	-8.6%
				△亚硫酸铵(折氮 10.5)	籽棉 392.4	91.4	
玉米	1974	0.8 重复 2 次	草肥 8000	硫酸铵(折氮 16)	707.2	100.0	2.3%
				△亚硫酸铵(折氮 16)	723.8	102.3	
玉米	1974	0.4 重复 2 次	草肥 6000	尿素(折氮 16.9)	470.1	100.0	9.7%
				△亚硫酸铵(折氮 16.9)	515.7	109.7	

注:△表示施用 26%~30% 中性或微碱性的液体亚硫酸铵溶液。

表 2 1975 年不同土壤盆栽水稻施用亚硫酸铵增产数量

试验 土壤	底肥(克/盆)	亚硫酸铵施量 (折氮,克/盆)	重复 次数	稻谷产量(克/盆)		施亚硫酸铵增产		折施每克 氮增产 (克)
				对照用不施 亚硫酸铵的	施亚硫 酸铵的	克/盆	%	
二合土	KH ₂ PO ₄ 5	3.78	3	28.6	100.2	71.6	250.3	18.9
砂土	KH ₂ PO ₄ 5	3.78	3	38.6	162	123.4	319.7	32.6
碱土	KH ₂ PO ₄ 5	3.78	3	12.9	117.6	104.7	811.6	27.7
红壤土	钙镁磷肥 6							
	KH ₂ PO ₄ 2 KCl 2	2.52	3	21.6	64.9	43.3	200.5	17.2

备注:1. 试验培养盆:采用有釉的陶瓷培养盆。装红壤土的试验盆直径 200 毫米,高 280 毫米,装风干土 18 斤外;其他试验盆直径为 280 毫米,高 300 毫米,装风干土 35 斤。

2. 亚硫酸铵是用液体的,含(NH₄)₂SO₃ 为 26% 左右。KH₂PO₄、KCl 都是用化学试剂,钙镁磷肥是新乡县磷肥厂产品。

从表 1、表 2 可以看出:

(1)田间不同作物追肥对比试验的产量结果,说明亚硫酸铵在水稻、棉花上施用的肥效略差于尿素,与硫酸铵相似,而在玉米上施用的肥效略优于尿素,与硫酸铵肥效相似。

(2)不同土壤盆栽水稻施用亚硫酸铵比不施肥表现出显著的增产效果,增产率在 200.5%~811.6%,其中以碱土增产最高,余下顺序为沙土、二合土、红壤土。折合施用每克氮素增产稻谷为 17.2~32.6 克。其中以沙土增产量最大,往下顺序为碱土、二合土、红壤土。

上述结果说明:亚硫酸铵可用做肥料,它是一种速效性铵态氮肥,肥效与硫酸铵相似。这样,目前国内外采用氨法处理工业废气二氧化硫生产硫酸铵肥料的,就可以倡议逐步改为生产亚硫酸铵。因为生产亚硫酸铵比起生产硫酸铵要省去循环母液的酸解和制造硫酸等部分,工艺流程简单,硫的回收率高,推广容易。其次,亚硫酸铵用途广、意义大。硫酸铵主要是供作肥料,而亚硫酸铵除供作肥料外,还可代替火碱用于亚铵法造纸兼产制浆黑液肥料,从而解决造纸制浆黑液对环境的污染,有利于支援农业生产。

三、结语

(1)1971 年在河南新乡化工厂进行了固体亚硫酸铵试产,采用以氨水吸收二氧化硫气体,生成近饱和的亚硫酸氢铵溶液,通以氨气中和至微碱性或中性,呈过饱和的亚硫酸铵溶液,离析出结晶,获得固体亚硫酸铵,此法是成功的。这样就有利于解决目前造纸所用的液体亚硫酸铵存在着的许多缺点,为今后亚铵法造纸兼产制浆黑液肥料工业的大力发展创造了有利条件,并为氨法处理硫酸、冶金等工业废气二氧化硫,生产固体亚硫酸铵的试验提供了依据。

(2)1971—1975 年在河南新乡县黄河冲积土的水稻、棉花和玉米上,以及不同土壤盆栽的水稻上,进行了亚硫酸铵肥效的试验。结果表明,不同土壤盆栽水稻施用亚硫酸铵均表现出极为显著的增产。其增产率在 200.5%~811.6%,其中以碱土为最高,余下顺序为沙土、二合土、红壤土;而田间五年各作物施用亚硫酸铵,表现出施后见效快,生育良好,其肥效大小与施用硫酸铵、尿素等肥料相近。

(3)我国土地广阔,各地气候悬殊,土壤类型不一,作物种类繁多,耕作制度复杂,因此,亚硫酸铵的肥效试验在现有的基础上还需要进一步结合我国各地的土壤和作物广泛地进行,并研究亚硫酸铵在土壤中的转化与作物营养的关系。

(4)固体亚硫酸铵试产是借用生产液体亚硫酸铵的设备进行的,许多设备是代用品,而且是间歇性生产。因此,要发展成连续性工业化的固体亚硫酸铵生产,在工艺和设备上还需要作进一步的试验。

参考资料

[1] 3. II. 罗津克诺普. 从工业废气中回收二氧化硫. 南京化工研究所, 译. 北京: 化学工业出版社, 1964 年 4 月版, 70.

[2] 排烟脱硫研究概况. 国外科技动态, 1972 年第 7 期.

[3] 赵时来. 中性亚硫酸铵盐法造纸与农业肥料的关系. 土壤, 1972 年第 7 期.

[4] 泰安县造纸厂. 发展亚硫酸铵法制浆消除废水污染. 造纸技术通讯, 1973 年第 5 期.

固体亚硫酸铵的生产*

赵时来

(河南省新乡化工厂 中国农业科学院植物保护研究所)

遵照伟大领袖毛主席关于“我们作计划,办事,想问题都要从我国有六亿人口这一点出发,千万不要忘记这一点”的教导,1967年中央一轻部北京造纸研究所、北京轻工设计院和北京农业大学等单位合作进行试验研究,成功地利用亚硫酸铵制浆造纸,使纸浆废液变害为利,成了农业的肥料,深受广大贫下中农的欢迎。因而,这一新法制浆造纸成功,引起了全国造纸行业的重视。近年已有许多纸厂开始采用新法造纸。但是,由于过去生产的亚硫酸铵都是液体的,存在着浓度低、贮运不便、运费贵等问题,因此,纸厂要想采用新法造纸,就得自己建立液体亚硫酸铵车间,这就多耗费国家资金,也影响新法造纸的推广。为了克服以上缺点和有利于新法造纸的推广,以及考虑结合防止环境污染,利用氨法处理工业废气中的二氧化硫,为生产固体亚硫酸铵的可能性提供了依据。中国农科院植保所和新乡县化工厂,遵照毛主席“抓革命,促生产”的教导,合作进行了固体亚硫酸铵的试制,并于1971年1月获得成功,且做了小量的生产。其固体亚硫酸铵产品,经新乡县红旗造纸厂制浆造纸使用,效果与液体亚硫酸铵完全相同。用于田间施肥试验,从对水稻等作物三年(1971—1973年)施用的结果来看,亚硫酸铵的肥效与硫酸铵、尿素相近或稍差于尿素。现将新乡县化工厂的固体亚硫酸铵的生产分述如下。

一、固体亚硫酸铵生产的原理

硫黄经过燃烧,生产 SO_2 气体,通过氨水吸收,先生成亚硫酸铵溶液,继以

* 本文发表于《四川造纸》1976年1-2期。