

中性亚硫酸铵盐法造纸与农业肥料的关系*

赵时来

(中国农林科学院植物保护研究所)

我国纸厂,小厂占绝大多数,主要是采用碱法造纸,用草本植物为原料,因此,要进行火碱(氢氧化钠)回收,但在投资上不经济,技术上有困难,因此,造成大量制浆黑液随造纸废水排入江河,不但浪费国家资源,而且严重污染环境,给工、农、渔业生产和人民健康带来了危害。这不仅是经济问题,也是关系到巩固工农联盟的问题。为了节约火碱,解决造纸制浆黑液对环境的污染和开辟肥源,有必要实行综合利用,把制浆黑液变成肥料,化害为利。1967年作者于北京农业大学与同学一起,结合北京造纸研究所的中性亚硫酸铵盐法(简称亚铵法)制浆造纸的研究,开展本试验研究工作。

亚铵法造纸所产生的制浆黑液(简称黑液)是含有氮素、有机物质和钾素的一种新的化肥品种。因此采用亚铵法造纸的纸厂,既是纸厂,又是化肥厂,做到原料、药品综合利用,在发展造纸工业的同时还可增加有机肥的肥源,促进农业生产快步发展。

一、亚铵法制浆黑液的养分含量与性质

黑液的养分含量,是随着制浆原料、加入的药品数量和蒸煮条件等的不同而不同。现将几种不同原料的亚铵法制浆黑液的养分含量分析结果列入表1。

表1 亚铵法制浆黑液的养分含量

养 分 含 量	黑 液 名 称		
	麦草亚铵制浆黑液	棉杆亚铵制浆黑液	稻草亚铵制浆黑液
pH	6.8—7.0	7.2—8.8	7.2—8.2
(NH ₄) ₂ SO ₃ 残量%	1.08—1.49	1.60—2.81	1.02
固干物%	14.31—16.41	13.81—13.94	13.91—15.20
比 重	1.07—1.08	1.05—1.06	1.06—1.07
灰 分 %	1.18—1.32	1.00—1.28	1.72
活性有机碳%	5.08—5.93	3.46—3.87	4.97
全氮量(N)%	1.24—1.55	1.37—1.64	1.25—1.40
铵态氮量(N)%	1.01—1.28	1.08—1.19	1.00—1.15
全磷量(P)ppm	23.7—43.6	87.7—96.7	73.5—81.5
全钾量(K)%	0.492—0.572	0.384—0.396	0.505—0.581

注: 1. 测定方法: 全氮——凯氏法; 铵态氮——NaOH(45%)蒸馏; 活性有机碳——湿烧丘林法; 磷——钼酸铵比色法; 钾——亚硝酸钴钠容量法; SO₃²⁻——碘量法。

2 麦草亚铵制浆黑液采自泰安纸厂(1973年); 棉杆亚铵制浆黑液采自新乡红旗造纸厂(1973年); 稻草亚铵制浆黑液采自涿县北农大纸厂及北京海淀公社纸厂(1969、1972)。

* 参加本试验工作的有贾师傅和乔立岱、朱静宇、赵荣先、徐永明、董雅奇、姜东资、齐玉锦、杨长远、曹朴芳等同志。

亚铵法制浆黑液,在温度25—33°C下,比重为1.05—1.08,pH6.8—8.2(制浆生产要求pH7),但在存放过程中,黑液中的亚硫酸铵氧化为硫酸铵,糖氧化为有机酸等,使pH值逐渐下降,可变为微酸性或酸性溶液,成为酸性肥料和生理酸性肥料。在其成分中含有氮、磷、钾、硫等无机营养元素,和有机的碳水化合物、木质素磺酸盐(具有阳离子代换性)以及胡敏酸类似物等。故黑液是一种无机有机混合的化学肥料,养分完全,能直接营养作物,刺激生长,并增加土壤有机质,提高土壤保肥力,具有化肥与农家有机肥的特点,速效而持久。所含的养分均为水溶性,以有机物为最多,氮钾次之,磷微量,故黑液肥料也可暂称无机有机混合化肥。一般黑液含有全氮1.24—1.64%(内 NH_4^+-N 占72.8—82.4%),相当于人粪尿(含N0.8%)1.5—2倍,性质有似人粪尿,可做基肥、种肥和追肥施用。由于黑液中含有细纤维,还原糖和木质素等有机物,以及 SO_3^{2-} 等还原性物质,耗氧量大,因此,用作种肥,不宜多施,以免妨碍种子发芽;稻田施用施后田里要适时落干,免得硫化物还原为 H_2S ,对水稻根部产生毒害。再者黑液中含有残留的亚硫酸铵等,不能与碱性肥料或过磷酸钙肥料等混施,以免氨的挥发与 SO_2 气体放出,造成氨的损失和对作物的毒害。

二、亚铵法制浆黑液的肥效试验

黑液成分复杂,含有植物所需的各种营养元素和有机养料,是一种无机有机混合以有机物为主的肥料。初步试验仅将它作为速效性氮肥。现将几年来在几种土壤、作物上,不同施肥方式的试验,分述如下:

(一)施用麦草亚铵制浆黑液肥料试验

1968年在北京农大试验站进行了水稻秧田、本田以及旱地青饲作物上施用麦草亚铵制浆黑液肥料的肥效试验。试验地土壤为轻壤质黄土。

1. 水稻尼龙覆盖育秧试验 试验处理为二:(1)硫酸铵处理,每亩种肥32.5斤,追肥25斤;(2)黑液肥料处理,种肥和追肥用量均按硫酸铵处理的等铵态氮计算。两处理每亩施农家有机肥3方和硫酸铵20斤作为基肥。水稻品种为白金,小区面积为0.6分,各处理重复两次。

从表2可见,施黑液肥料比施硫酸铵的秧苗生长健壮,提前3—4天拔秧,插秧后秧苗发根快,返青早1—2天。同年在水育秧田上施用黑液肥料做底肥的与不施底肥的对比,秧苗生长情况也有同样趋势。

表2 水稻秧苗生长情况

处 理	拔 秧 期				插秧后发新根的秧株 (%)	
	株 高 (厘米)	叶 片 数 (片/株)	分 蘖 (%)	干 物 重 (%)	第 二 天	第 三 天
黑 液 肥 料	16.1	4.7	17.5	1.03	85.8	96.2
硫 酸 铵	13.9	4.3	2.5	0.80	60.4	81.2

2. 水稻本田试验 试验处理和结果分别见表3、表4。

表 3 试 验 处 理

处 理 量	处 理		
	I 硫铵(基肥、追肥)	II 硫铵(基肥) 黑液(追肥)	III 黑液(基肥、追肥)
基 肥 (亩)	牛粪2车,过磷酸钙50斤, 硫铵折 NH_4^+-N 4斤	同 处 理 I	牛粪2车,过磷酸钙50 斤,黑液折 NH_4^+-N 7.5斤
追肥(折 NH_4^+-N 斤/亩)	16.5	17.2	10.9
共施铵态氮 (NH_4^+-N 斤/亩)	20.5	21.2	18.4

表 4 水 稻 生 长 情 况 及 产 量 结 果

处 理	基本苗 (万/亩)	分蘖率 (%) (6月15日)	有效分蘖数		总 穗 数		千 粒 重 (克)	产 量 (斤/亩)
			个/株	%	万/亩	%		
I 硫 铵	8.9	14.3	1.1	100	18.4	100	26.3	915.4
II 硫铵黑液	9.2	39.7	1.3	122.0	21.2	115.5	—	1025.6
III 黑 液	9.6	78.2	1.4	132.5	23.1	125.6	25.3	796.9

试验小区面积为0.4—0.5亩,各处理重复两次。

稻田追施黑液,出现死鱼,蚂蟥爬上田埂和青蛙蹦跳逃脱,而对水稻生育则未见有害,且施后3天左右,稻叶转绿,分蘖快,有效分蘖多,总穗数多,肥效显著。如表4所示,处理II每亩共施铵态氮21.2斤,亩产稻谷达1025斤,比处理I每亩多施铵态氮只0.7斤,而增产稻谷110.2斤,另一方面,处理I比处理III多施铵态氮2.1斤,仅增产稻谷119.1斤。所以,在施用等铵态氮量时,当季肥效黑液要比硫铵高。

3. 青饲冬黑麦试验 青饲冬黑麦追施黑液的鲜草产量比追少量氮的硫铵处理高,比追等氮量的硫铵处理产量低(表5)。

表 5 冬 黑 麦 追 施 黑 液 肥 料 试 验

追 肥 处 理	硫 铵			黑 液
	折 氮 素 斤/亩	4	8	8
青 草 产 量	斤/亩	2115	3915	3600
	%	100	185.1	170.2

试验小区面积为0.15亩,各处理重复三次,盛花期收割。

此外,还进行了青饲春燕麦的种肥小区试验,播种时用麦草亚铵制浆黑液条施于播种沟内,然后种子播在上面,黑液用量折为纯N每亩5斤。试验结果表明,黑液种肥的比不施种肥的出苗稍慢,但植株生长好,分蘖显著多,鲜草产量高10.6%,折每斤氮素增产鲜草98斤。说明黑液可做种肥,但对出苗有些抑制,要注意种肥用量。

(二)施用稻草亚铵制浆黑液肥料试验

1970年在北京农大涿县农场进行水稻施用稻草亚铵制浆黑液的肥效试验, 试验地的土壤为砂壤土, 分两个施肥处理: (1) 硫酸铵——基肥每亩施过磷酸钙50斤、硫酸铵折 NH_4^+-N 6斤, 追肥每亩硫酸铵折 NH_4^+-N 17.7斤(分三次追施), 每亩共施铵态氮(NH_4^+-N)23.7斤; (2) 黑液肥料——基肥每亩施过磷酸钙50斤, 硫酸铵折 NH_4^+-N 6斤、黑液折 NH_4^+-N 6斤, 追肥由于施黑液肥料的稻田, 稻苗始终生长旺盛, 肥效长, 故第一、三两次追肥时, 只是在局部生长较差的地方用少量硫酸铵追偏肥, 每亩共追施硫酸铵折 NH_4^+-N 3.7斤。第二次追肥时, 将田水排干, 黑液肥料随灌水流入, 每亩追施黑液折 NH_4^+-N 6斤, 每亩共施铵态氮21.7斤。两块试验地面积各为6亩。

从表6可见, 施黑液肥料处理的比施硫酸铵的, 每亩少施铵态氮2斤, 但还表现出分蘖增长快、多, 有效分蘖多, 总穗数较多, 产量高8.8%, 说明黑液肥料比硫酸铵肥效长而高。唯成熟期晚4—5天, 在局部低的地方由于黑液灌得多, 稻株出现贪青、徒长、稻瘟病和空瘪率高等, 故产量受到一定影响。

表6 水稻生长情况及考种结果

处 理	基本苗 万/亩	分蘖动态(万/亩)			有效分蘖数		总穗数 万/亩	粒数 粒/穗	实粒数 粒/穗	空瘪率 %	测 产	
		6月16 日查苗	7月2日 查苗	平均每 日增加	万/亩	%					斤/亩	%
硫 酸 铵	18.6	19.1	40.5	1.4	11.4	100	30	81.3	65.9	18.9	988	100
黑 液 肥 料	16.8	16.8	46.4	1.9	16.3	142.9	83	87.4	65.2	25.4	1075	108.8

(三)棉秆亚铵制浆黑液肥料与硫酸、碳酸氢铵的肥效对比试验

1974年在河南新乡县进行了棉秆亚铵制浆黑液肥料试验, 试验地土壤为黄河冲积红粘土和二合土。供试作物有棉花、新双晚玉米及水稻。

1. 黑液肥料与硫酸肥效对比试验 在郝村大队试验点进行棉花追肥试验, 追肥分三个处理: (1) 硫酸——每亩追施棉仁饼30斤和硫酸折 N 16.8斤; (2) 黑液肥料I(与硫酸等 N 量)——每亩追施棉仁饼30斤和黑液折 N 16.8斤; (3) 黑液肥料II(与硫酸等 NH_4^+-N 量)——每亩追施棉仁饼30斤和黑液折 NH_4^+-N 16.8斤。黑液肥料中 NH_4^+-N 占全 N 的75%。三种处理每亩均施草圈肥4车、钙镁磷肥50斤、棉仁饼30斤作为基肥。棉花品种为40—5A。小区面积为0.96亩, 每处理重复两次。

表7 棉花追肥试验

处 理	株 高		茎 粗		棉 铃 数		籽 棉 产 量	
	厘 米	%	厘 米	%	个/株	%	斤/亩	%
硫 酸	106.0	100	1.70	100	18.7	100	458.2	100
黑液 I (与硫酸等 N 量)	116.0	109.4	1.68	98.7	17.7	94.7	461.0	100.6
黑液 II (与硫酸等 NH_4^+-N 量)	120.0	113.2	1.68	98.7	18.9	101.1	465.1	101.5

追黑液的两处理与追硫酸相比(表7), 为棉株高而茎较细, 每株棉铃数施硫酸的稍低

于施等 NH_4^+-N 的黑液 I 区,而高于施等 N 的黑液 I 区,最后籽棉的产量施硫铵的稍低于施等 NH_4^+-N 量的黑液 I 区,与施等 N 量黑液区相近,故黑液的肥效与等 N 量的硫铵相近。

2. 黑液肥料与碳酸氢铵肥效对比试验 在小吉11队试验点进行了新双晚玉米追肥试验,麦收后不施底肥即种玉米,小区面积为0.5亩,每处理重复两次。

追施黑液肥料的比追施碳酸氢铵(等铵态氮)的,果穗每行籽粒数多和千粒重大,玉米籽粒产量相近,故两者肥效在等铵态氮下接近(表8)。

表 8 新双晚玉米追肥试验

追肥处理 (折 NH_4^+-N 8.5 斤/亩)	果穗长 (厘米)	果穗行数 (行/穗)	粒数 (粒/行)	千粒重 (克)	产量 (斤/亩)
碳酸氢铵	20.1	15.3	32.6	147.4	420.5
黑液	20.5	15.5	33.6	155.9	425.2

3. 在新乡县的新稻田上进行施用棉秆亚铵制浆黑液试验 每亩黑液肥料施用量折合纯氮7.9斤,小区面积不施肥的对照区为0.2亩,施黑液肥料区为1亩,各处理均重复两次。结果施黑液的稻谷平均亩产为565斤,比不施肥区增产16.5%,折合施用每斤氮素增产稻谷10.2斤。

从以上不同土壤和作物的施用黑液肥料试验的结果可以看出,不论是麦草、稻草和棉秆为原料的亚铵法制浆黑液做基肥、种肥和追肥施用均可。基肥与追肥用量,在每次每亩施用纯氮4—8斤时,对作物不仅无害,而且生育良好,显著增产。稻田施黑液后,稻秧返青快,分蘖早,数量多,有效分蘖多,总穗数多,产量高,而且肥效维持的时间比施硫铵的长,表现出速效而持久。因此说,亚铵法制浆黑液是一种很好的含氮无机有机混合的化学肥料,其肥效大小,与等氮量硫铵相比,在棉花上施用,当季效果与硫酸铵相等,在冬黑麦上施用,不如硫铵。若与等铵态氮量的硫酸铵相比,在水稻上施用,当季效果比硫酸铵好,在玉米上施用与碳酸氢铵相近,在青饲燕麦上施用,每斤氮素能增产鲜草98斤。

施用黑液应注意的地方:采用高压排液取得的原黑液,温度高,要经过降温才能施用,否则施到地里碰上根叶,就会烧坏;稻田养鱼施黑液,施后鱼会死亡;作种肥施用黑液,最好掺水稀释,稀释倍数可同人粪尿,种肥黑液用量随土壤、作物、栽培方式等不同而有差异,一般施氮量要小于5斤,高者会影响发芽出苗;稻田追肥不宜过晚,晚了容易造成后期贪青,徒长晚熟,感染稻瘟病。黑液的施用方法同人粪尿,可以地面泼浇撒施,开沟条施,点浇穴施,或稻田施黑液随灌水流入,不过施前要排干田水,否则不易施匀。

三、亚铵法制浆与制浆黑液肥料产量的关系及其氮肥的回收率

亚铵法造纸,是用氨水和亚硫酸铵做制浆的原料,而且用量很大,这是否会与农业争夺氮肥,因此必须对亚铵法制浆的氮肥回收率进行测定。

亚铵法制浆黑液肥料产量与生产纸浆数量的关系,是和制浆原料,加入的药品数量以及蒸煮条件等有关。现将泰安纸厂生产文化用纸,采用麦草亚铵法制浆,其氮肥回收率及产浆量与黑液肥料产量关系的测定结果来说明之。

(一) 氮肥回收率的测定

从表 9 可以看出,生成黑液肥料的含氮量,是加入的反应物总氮量的87.5%,亚铵法制浆所用的氮肥在黑液肥料中的回收率为95.2%。所以制浆损失的氮肥为4.8%。已有工厂将制浆放气排失的氨(占总N量11.6%)加以回收用于制浆蒸煮。这样,损失的氮肥完全可从回收得到抵补,甚至略有超过(来自原料秸秆中的氮)。所以,亚铵法制浆造纸所用的氨水和亚硫酸铵等氮肥,只是暂时借用,是不会与农业生产争夺氮肥的。但是,必需强调指出:采用亚铵法造纸,同时必须进行黑液提取回收,供作肥料。否则,黑液排入江河,与碱法造纸黑液一样污染环境,而且使氮肥大量损失,违反了工业支援农业的方针,那是不能允许的。所以黑液能否回收用作肥料,就成为发展亚铵法制浆造纸的关键。

表 9 制浆蒸煮前后反应物和生成物含 N 量的测定结果

名 称	反 应 物				生 成 物			
	绝干麦草	亚硫酸铵液	氢氧化铵液	总 N 量	绝干粗浆	制浆黑液含 N 量	蒸煮排出的 N 量*	总 N 量
平均值								
各物数量	697.2公斤	1058.4升	52.5升		372.3公斤			
含 N 量(公斤)	3.472	34.20	5.09	42.76	0.3957	37.41	4.963	42.77
占总 N 量(%)	8.10	80.0	11.9	100	0.93	87.5	11.6	100

$$\text{氮肥在黑液肥料中的回收率} = \frac{\text{制浆黑液含 N 量}}{\text{所加入的亚硫酸铵和氨水的含 N 量}} \times 100 = 95.21\%$$

* 蒸煮排出的 N 量 = 反应物总 N 量 - (黑液含 N 量 + 纸浆含 N 量)

(二) 亚铵法制浆与制浆黑液肥料产量的关系

表 10 亚铵法制浆产量与黑液肥料产量的关系

项 目		占干浆产量 (%)	折一吨干浆各项平均量(公斤)	耗一吨亚铵各项平均量(公斤)	黑液固干物各养分含量(%)
原料药品	麦草干重	184.0	1840	5347	
	100%亚硫酸铵	34.41	344.1	1000	
	100%氢氧化铵	3.327	33.27	96.68	
粗浆干产量		100	1000	2906	
制浆黑液中各养分含量	固干物重	103.89	1038.9	3019	100
	灰分	9.426	94.26	273.9	9.073
	活性有机碳	39.85	398.5	1158	38.36
	钾素(K)	2.645	26.45	76.86	2.546
	磷素(P)	0.0192	0.192	0.558	0.0185
	全氮(N)	9.672	96.72	281.1	9.310
	铵态氮(NH ₄ ⁺ -N)	7.884	78.84	229.1	7.589
	铵态氮占全氮(%)		81.47		
粗纸浆获得率(%)			54.46		

注: 1. 测定方法同表 1。

2. 以上数字系蒸煮三球测定结果平均数,每球粗干浆产量 352—421 公斤。

从表10结果可以看出：

1. 麦草亚铵法制浆，在粗浆获得率为54.5%时，每生产一吨粗干浆，同时生产制浆黑液肥料，折为固干的无机有机混合化肥是1.04吨（内含活性有机碳量近400公斤、氮量96.7公斤、钾量26.5公斤和少量磷等），为产浆量的104%。因此，采用亚铵法制浆的纸厂同时也是一个化肥厂。黑液肥料中所含的氮量是制浆造纸过程中所用药品（氨水与亚硫酸铵）的归还，其中还含有有机质和钾等。因此，亚铵法制浆起着借氮肥增加有机肥和钾肥等的作用。

2. 用一吨亚硫酸铵能生产近三吨粗干纸浆，这不仅可节约碱法造纸的火碱1.445吨，而且还兼产黑液肥料折为固干的无机有机混合化肥三吨多，因此，现在看来若是能生产亚硫酸铵的原料，不用于生产亚硫酸铵，而用于生产硫酸铵做为肥料，则是一个浪费。

四、需要进一步探讨的几个问题

（一）亚铵制浆黑液，经过几年来对田间作物施肥试验，已证明在一般氮肥施用量下，对粮食、棉花等许多作物，不但没有毒害，而且生长发育茁壮，增产显著。因此，从施用黑液对作物反应看，它是一种很好的无机有机化学肥料新品种，今后应该进一步对黑液肥料的性质，施肥的技术（包括施肥时期、数量、方式和方法）和对各种作物施用效果等有组织、有计划地进行深入系统的试验研究，为推广与指导黑液肥料合理的施用，提供科学的依据。

（二）黑液肥料是一种新品种，含有硫化物和大量有机物，施入土壤中耗氧量大，为了弄清在稻田长期施用情况下，是否会产生 H_2S 对水稻产生毒害和如何最充分地发挥黑液肥效作用，需要在各种土壤中进行试验，研究黑液肥料在土壤中的转化与作物营养的关系，对于今后推广和指导合理施用黑液肥料，都有重要的意义。

（三）小面积稻田施用黑液出现死鱼、青蛙蹦跳逃脱和蚂蚁爬上田埂等现象，说明了施用黑液肥料对田间动物是有影响的。需要在稻作区进行较大面积的使用黑液肥料的试验，研究水稻作物的生态关系，观察施用黑液肥料与农业害虫和有益动物的关系。

（四）为了避免亚铵制浆黑液流失造成环境污染与肥料损失，除了对黑液要进行提取回收外，还应该就地进行黑液在农业上的周年利用的试验研究，争取做到全部黑液合理地归田。

亚硫酸铵的肥效试验初报*

赵时来

（中国农林科学院植物保护研究所）

氮和硫都是植物生长发育所必需的营养元素，氮以 NH_4^+ 形式、硫以 SO_4^{2-} 形式被植物所吸收，而 SO_3^{2-} 则不宜作为植物营养的硫源，因此在已往的文献中，没有见到关于用亚硫

* 参加本试验工作的有姜东贤与王连科等同志。