

摘 要

在非木材纤维原料中,红麻是一种优质的造纸原料。以红麻全秆为原料,采用亚铵法制浆,其纸浆具有优良的强度性质,可以取代木浆抄造牛皮箱纸板和高强瓦楞原纸,制浆废液含有可供植物利用的氮素,因此可直接用于肥田。但因废液中含有较多无机态氮,若直接灌溉,其肥效短,氮素利用率低,而且废液浓度低,运输难度大,贮存不方便,存在着生产与施肥季节性的矛盾。如果将废液制成固体缓释氮肥,既可减少普通化肥使用过程中的流失和污染问题,又能消除中小型造纸企业制浆废液污染问题,实现清洁生产。因此本论文对红麻全秆亚铵法制浆废液制缓释氮肥进行了研究。

本实验首先以自制生产牛皮箱板纸的红麻全秆亚铵法制浆废液为原料,用氧气作氧化剂,通过氧化氨解的方法对红麻全秆亚铵法制浆废液进行改性。探讨了氧气压力、反应温度、反应时间对制浆废液氧化氨解改性产物的含氮量、碳氮比和 pH 值的影响。实验结果表明,在较佳反应条件范围内,增大氧气压力、提高反应温度、延长反应时间均有利于废液氧化氨解改性,提高改性产物中有机氮含量。但氧气压力和反应温度不宜过高,氧压大于 1.6MPa,反应温度高于 120℃时,废液中的木质素易发生缩合反应,造成氧化改性后的废液中有黑色沉淀物生成。废液氧化过程中,在升温阶段和保温初期废液的 pH 值降低很快,在保温后期 pH 值变化比较缓慢。红麻全秆亚铵法制浆原废液氧化改性的较佳条件是氧气压力 1.2Mpa,反应温度 120℃,反应时间 100min。

得到废液改性的较佳条件后,接下来探索提高废液中有机氮比例的途径。首先用增加原废液浓度的方法,在 70℃的条件下蒸发浓缩原废液,提高改性前废液的固形物浓度。但是蒸发浓缩过程中,废液中铵态氮损失较多,不利于氮元素的利用。然后用向亚铵废液中添加氨水的方法,在较佳反应条件下使亚铵废液改性,以此来提高废液中有机氮含量。实验结果显示,红麻全秆亚铵废液改性产物的有机氮含量随着氨水用量的增加而增加,较佳的氨水用量为 8mL/100mL 废液。

实验最后利用真空冷冻干燥的方法,将红麻全秆亚铵原废液改性后得到的液体产品制成固体缓释氮肥。得到的固体产品呈黑褐色粉状,其有机氮含量为 4.58%,占全 N 的 34.36%,pH 值为 7.8, C/o-N 比由 6.96 降至 0.82,符合缓释氮肥的标准和有机肥料技术指标要求。

关键词: 红麻全秆, 亚铵废液, 氧化氨解, 缓释氮肥, 冷冻干燥, 固体肥料

Abstract

In non-wood fiber raw materials, kenaf is a kind of high quality papermaking raw material. The pulp made of kenaf whole stalk pulping with ammonium sulfite, has good intensity property. It can be used to substitute for wood pulp to produce kraft test liner and high strength corrugating medium. And the spent ammonium sulfite liquor of kenaf contains nitrogen that can be utilized by plants, so that it may be directly applied to farmlands. But if the spent liquor is irrigated directly, the fertilizer efficiency is short and the utilization ration of nitrogen is low due to much inorganic nitrogen in spent liquor. Moreover, the consistency is low, the transportation is difficult, the storage is discommodious and the contradiction exists between production and fertilizer seasons. The solid slow-release fertilizer can not only reduce the problems of loss and contamination on common chemical fertilizer in use but eliminate the pollution problem of spent pulping liquor for small and medium-sized paper enterprises and realize cleaner production. Therefore, this paper studies the slow-release nitrogen fertilizer which is prepared from the spent ammonium sulfite liquor of kenaf whole stalk.

This experiment first investigated the oxiammonolysis modification of the spent ammonium sulfite liquor from kenaf whole stalk based on oxygen as the oxidation agent. It discussed the effects of oxygen pressure, reaction temperature and reaction time on the content of nitrogen, ratio of carbon to nitrogen and pH value for spent liquor. The results show that it has a good effect on the oxiammonolysis modification of spent liquor and the increase of the content of organic nitrogen by increasing oxygen pressure, improving reaction temperature and prolonging reaction time. But oxygen pressure and reaction temperature should not be too high. As oxygen pressure exceeds 1.6MPa and reaction temperature is more than 120°C, condensation reaction of lignin takes place easily and produces black deposits in the modified spent liquor. During oxidation process of spent liquor, pH value decreases quickly in temperature rise period and initial stage of heat preservation and then changes slower in late stage of heat preservation. The better conditions of the oxiammonolysis modification of the spent ammonium sulfite liquor from kenaf whole stalk are as follows:

oxygen pressure 1.2Mpa, reaction temperature 120°C and reaction time 100min.

The following experiment searched for the method of increasing the content of organic nitrogen. Firstly, the method of increasing the consistency of initial spent liquor was adopted. The initial spent liquor was vaporized and concentrated at seventy degrees centigrade in order to improve solid contents. But much ammonium nitrogen in spent liquor is lost in the process of evaporation and concentration, which don't benefit to the use of nitrogen. Afterwards, the measure of appending ammonia water to the initial spent liquor was used. The spent liquor was modified under the better conditions in order to increase the content of organic nitrogen. The results show that the content of organic nitrogen increases as the ammonia water dosage increases, the better ammonia water dosage is 8mL/100mL spent liquor.

In the end of experiment, the solid slow-release nitrogenous fertilizer was prepared by the technology of vacuum freeze drying. The solid product gained is black brown and powdery. The content of organic nitrogen is 4.58%, which is 34.36% of the total nitrogen. The value of pH is 7.8. The ratio of carbon to nitrogen has decreased from 6.96 to 0.82, which conforms with the standard of slow-release nitrogenous fertilizer and the technology index requirement of organic fertilizer.

Keywords: kenaf whole stalk, spent ammonium sulfite liquor, oxiammonolysis, slow-release nitrogenous fertilizer, vacuum freeze drying, solid fertilizer

目 录

└─┬─┐ 文摘

└─┬─┐ 英文文摘

└─┬─┐ 关于硕士学位论文使用授权的说明

└─┬─┐ 第一章绪论

└─┬─┐ 1.1 亚铵法制浆

└─┬─┐ 1.1.1 亚铵法制浆简介

└─┬─┐ 1.1.2 亚铵法制浆机理

└─┬─┐ 1.1.3 亚铵法制浆关键技术

└─┬─┐ 1.1.4 亚铵法制浆特点

└─┬─┐ 1.2 利用木质素制备功能性肥料

└─┬─┐ 1.2.1 木质素简介

└─┬─┐ 1.2.2 木质素结构特征

└─┬─┐ 1.2.3 木质素分类

└─┬─┐ 1.2.4 木质素理化性质

└─┬─┐ 1.2.5 木质素氮肥

└─┬─┐ 1.2.6 螯合肥料

└─┬─┐ 1.2.7 木质素磷肥(活化磷肥)

└─┬─┐ 1.2.8 固化物有机复合肥

└─┬─┐ 1.2.9 改土肥

└─┬─┐ 1.3 亚铵废液的综合利用

└─┬─┐ 1.3.1 亚铵废液生产缓释肥料

└─┬─┐ 1.3.1.1 方法及特点

└─┬─┐ 1.3.1.2 木质素氧化氨解反应机理

└─┬─┐ 1.3.1.3 施肥效果

└─┬─┐ 1.3.1.4 亚铵废液制成固体肥料

└─┬─┐ 1.3.2 亚铵废液制饲料

└─┬─┐ 1.3.3 亚铵废液生产粘合剂

└─┬─┐ 1.4 本论文研究的目的和意义

└─┬─┐ 第二章实验

└─┬─┐ 2.1 制取废液

└─┬─┐ 2.1.1 准备原料

└─┬─┐ 2.1.2 制取废液

└─┬─┐ 2.2 分析原废液化学成分

└─┬─┐ 2.2.1 废液 pH 值测定

└─┬─┐ 2.2.2 残余亚铵测定

└─┬─┐ 2.2.3 固形物含量测定

└─┬─┐ 2.2.4 活性有机碳(C)含量测定

└─┬─┐ 2.2.5 灰分含量测定

└─┬─┐ 2.2.6 全氮(全 N)含量测定

□2.2.7	铵态氮(NH ₄ -N)含量测定
□2.2.8	有机物成分测定
□2.3	废液氧化改性
□2.3.1	设备与仪器
□2.3.2	实验方法
□2.4	制备固体肥料
□2.4.1	设备
□2.4.2	方法
□2.4.3	真空冷冻干燥原理
□2.4.4	冻干机的组成
□2.4.5	冷冻干燥的程序
□2.4.6	分析固体产品的成分
□	第三章结果与讨论
□3.1	制浆原废液的主要成分
□3.2	制浆原废液干固物的主要成分
□3.3	制浆废液改性(氧化氨解)研究
□3.3.1	氧气压力的影响
□3.3.2	反应温度的影响
□3.3.3	反应时间的影响
□3.3.4	再现性实验
□3.3.5	原废液蒸发浓缩对废液性质的影响
□3.3.6	较佳条件下,氨水对氧化氨解反应的影响
□3.3.7	较佳氨水用量条件下的再现性实验
□3.4	制备固体肥料
□	第四章结论
□	参考文献
□	致谢

关于硕士学位论文使用授权的说明

论文题目：红麻全秆亚铵法制浆废液制备缓释氮肥的研究

本学位论文作者完全了解大连轻工业学院有关保留、使用学位论文的规定，大连轻工业学院有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅，可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文，并且本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

是否保密（否），保密期至 年 月 日为止。

学生签名：耿晓宁

导师签名：周景源

2006年4月17日

第一章 绪论

作为非木材纤维制浆大国，我国有非常丰富的稻草、麦草、谷物秸秆、红麻等资源。而红麻是非木材造纸原料中的首选。因为红麻容易种植、产量高、利用方便、价格低廉、有环境生态效应、具有类似木浆的特性^[1]。红麻全秆造纸具有很大的潜力，可以生产碱法化学浆或化学机械浆；可配合其他纤维使用，也可以单独使用，生产许多常用纸及特种纸。

造纸污染排放是我国水污染的最大污染源。造纸厂按工序排出三段水，一是制浆蒸煮废液，通称造纸废液；二是分离废液后纸浆的洗、选、漂水，也称中段水；三是抄纸机上的白水，白水是可以处理后回用的。由此可见，造纸工业污染主要来源于蒸煮废液^[2]。蒸煮废液直接排放，会严重地污染水资源和生态环境，而且也造成资源的极大浪费。因此，有效地处理制浆废液和综合利用，对解决造纸工业污染，尤其是中、小型工厂有其重要的现实意义。

目前我国造纸蒸煮废液污染治理技术可概括为三类：一是碱回收技术，二是物化加生化技术，三是资源化技术。由于碱回收技术受投资大、运行费用高以及生产规模等因素制约，以非木材纤维原料为主的中小型纸厂采用该方法有一定难度。而物化加生化技术投资高，占地面积很大，运行费用高，它既无任何经济效益，污染治理效果也不好。资源化技术是以从浆液中分离出的废液作为原料，将其转化成可被利用的产品，该项技术在将废液转化成产品时，既消除了排放污染又因获得产品而有很好的经济效益。由上述分析可知，资源化技术是解决造纸厂部分制浆废液排放污染的最佳方法。

1.1 亚铵法制浆

1.1.1 亚铵法制浆简介

20世纪70年代初，造纸行业为解决碱法制浆、硫酸盐法制浆的污染问题，国内大面积推广了亚铵法制浆技术。亚铵法制浆，始于1967年，在国外研究亚铵法制浆成果的基础上，国内研究和发展的亚铵法制浆^[3]，原轻工部制浆造纸科研所在取得小试成果的基

基础上,于1968年与山东泰安纸厂合作,进行大型生产试验成功,1969年泰安纸厂正式以亚铵法进行生产。1976年列为国家重点推广项目。

亚铵法制浆在我国已有几十年经历,在非木制浆领域用此法,制半化学浆、半漂白浆较为普遍^[4]。经过生产的实践应用和发展,亚铵法制浆主要以稻麦草、蔗渣、龙须草、芦苇、棉杆、棉杆皮、红麻和阔叶木等为原料,生产的品种有包装纸、仿纸袋子、牛皮纸、有光纸、打字纸、书写纸、单胶纸、双胶纸、条纹纸、凸版印刷纸、卫生纸、纸板和高强瓦楞原纸,并取得满意效果。

国外利用中性亚硫酸盐法制浆,在1880年已经发明^[5],但直到1920年才开始应用于生产半化学木浆,且较长时期采用钠盐基。自1935年铵盐基的酸性亚硫酸盐法制浆投产后,铵盐基制浆才得到逐步推广和应用^[6]。加拿大于上个世纪50年代开始试用,1967年投产。目前用亚铵法制浆的国家有美国、前苏联、法国、芬兰、日本等十几个国家。近年来,国外以阔叶木为材料,采用铵盐基的中性亚硫酸盐制造半化学浆生产瓦楞原纸,取得了较大发展。国内也陆续出现以亚铵法蒸煮草类原料生产瓦楞原纸和牛皮箱纸板的造纸企业。

亚硫酸铵法制浆,可根据蒸煮液的组成和pH值的不同,把它分为酸性亚硫酸铵法、亚硫酸氢铵法、中性亚硫酸铵法和碱性亚硫酸铵法四种。酸性亚硫酸铵法蒸煮液中,含有亚硫酸氢铵和较多的亚硫酸,其pH值为1~2。亚硫酸氢铵法蒸煮液中,主要成分是亚硫酸氢铵,即可看成亚硫酸铵和亚硫酸各占一半左右,其pH值为4~5。中性亚硫酸铵法蒸煮液中,以亚硫酸铵为主,还含有少量的氨水,其pH值为6~10。碱性亚硫酸铵法蒸煮液中,除含有亚硫酸铵外,还含有较多的氨水,其pH值在10以上。亚铵法制浆是用中性亚硫酸铵制浆造纸的简称^[5]。

1.1.2 亚铵法制浆机理

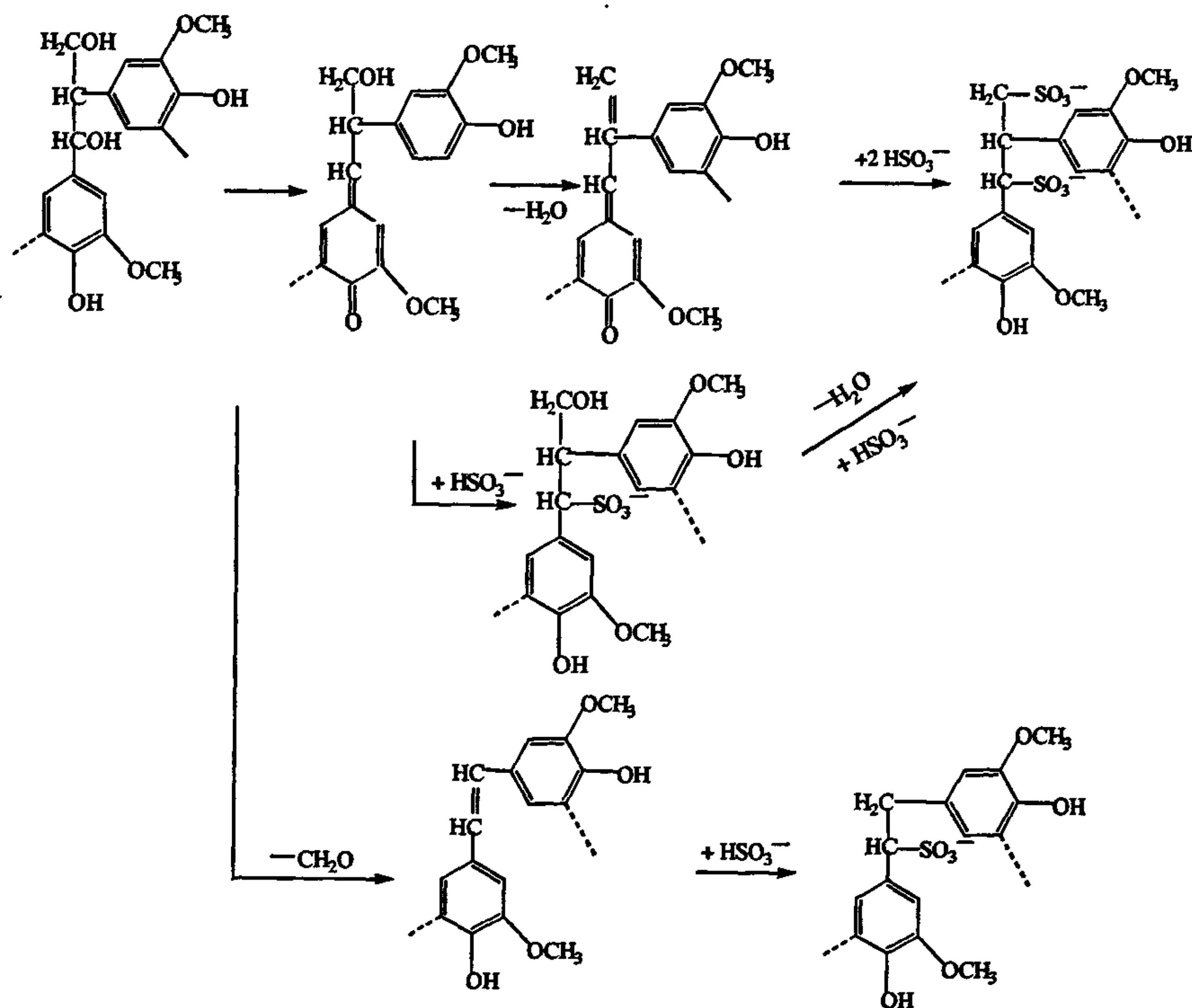
亚铵法制浆的蒸煮原理与其他盐基的亚硫酸盐法制浆相似,但又具有它自己的特点。这可以从亚铵法蒸煮对木素的作用和蒸煮对半纤维素和纤维素的作用两方面来说明。

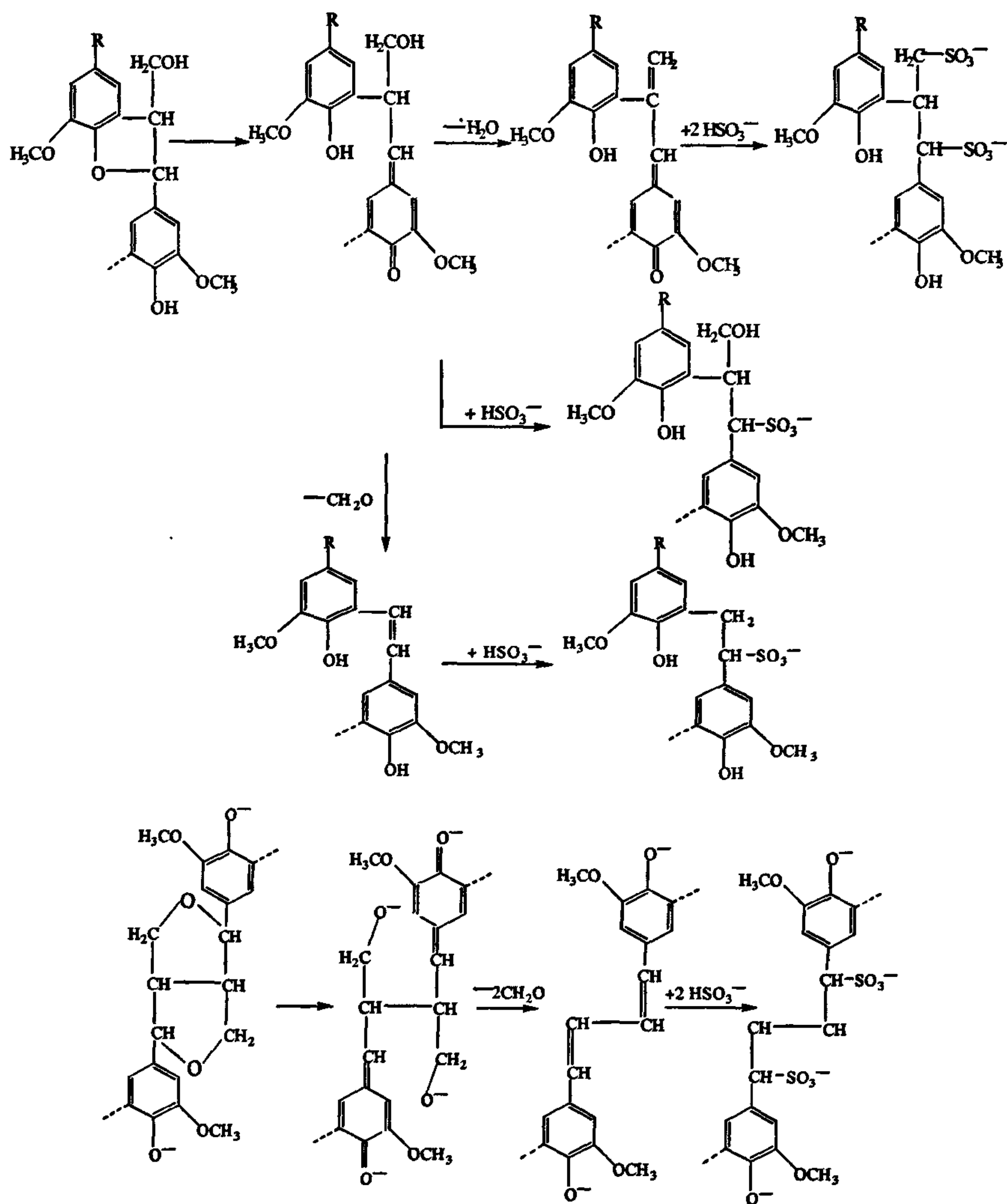
亚铵法蒸煮的主要目的,就是要使蒸煮药液与纤维原料起化学反应,除去纤维原料中的部分或大部分木素,获得一定质量要求的纸浆。蒸煮过程中脱木素的主要化学反应是木素的磺酸化(磺化)反应。木素的磺化反应就是木素与亚铵法蒸煮药液起作用生成木素磺酸盐的化学反应。磺酸是一类含有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)的有机酸,磺酸基直接与

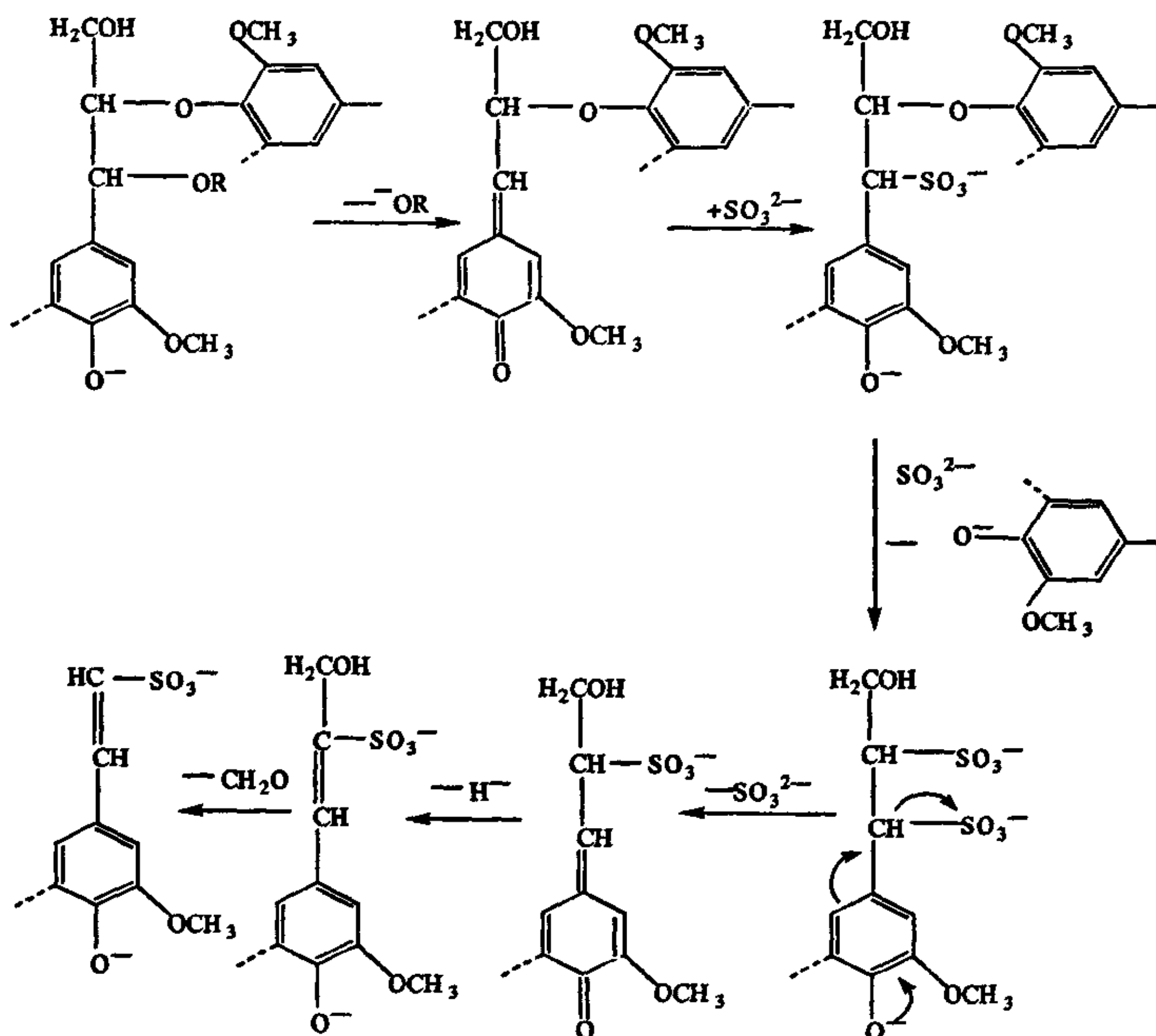
碳原子相联接。大多数的磺酸或磺酸盐类都易溶于水。在亚铵法蒸煮中，木素就是通过生成木素磺酸及其盐类才被溶出的。木素磺酸是一种强酸，它在水中很容易离解成离子。由于这个原因，在蒸煮过程中，随着磺化反应的逐步进行，木素磺酸的数量也越来越多，蒸煮液的 pH 值也就逐渐下降（应当指出，在蒸煮过程中，二氧化碳和其它有机酸的生成，也影响到蒸煮液 pH 值的下降）。

木素作为具有三维立体结构的天然高分子聚合物，其化学结构很复杂，主要是由很多苯基丙烷基构成的，由于它们的结构和互相连接的方式不同，因此磺化反应的能力也不同。关于木素的磺化反应，多认为是木素结构中脂肪族羟基或醚氧键的结构被磺酸基所取代，反应的位置是在酚羟基对位的三碳侧链的第一个碳原子即 C₁，此酚羟基可以是未醚化的，也可以是醚化了的。

中性条件下，亚铵法制浆主要的磺化反应如图 1-1~2。



图 1-1 酚型 C₆ 和 C₇ 的磺化反应Fig.1-1 Sulfonation of C₆-hydroxybenzene and C₇-hydroxybenzene

图 1-2 酚型 β -芳基醚的断裂与磺化Fig.1-2 Break and sulfonation of β -hydroxybenzene-aryl aether

亚铵法蒸煮过程中，影响木素磺化反应的主要因素是药液的组成和温度。药液的组成与 pH 值密切相关。pH 值在 7~9 之间，药液的主要成分是亚硫酸根，磺化反应的能力以二氧化硫最强，亚硫酸氢根次之，亚硫酸根又次之。脱木素主要的化学反应是木素的磺化，木素与亚铵药液起作用生成木素磺酸盐。磺酸是一种含有磺酸基的有机酸，大多数磺酸或磺酸盐都是溶于水的。因此生成的木素磺酸及其盐类被溶解出来。因蒸煮液是在中性范围，所以木素的磺化，溶出速度较慢。为了弥补亚铵法蒸煮反应速度慢这一缺点，就采用提高蒸煮温度的办法来加速反应的进程。磺化反应的速度随着温度的升高而加快。

在蒸煮过程中,与木素磺化反应相对立的另一种反应是木素的缩合反应。所谓木素的缩合,就是纤维原料中的木素分子在一定的条件下,互相连接成为更大的木素分子。如果这种缩合了的木素分子磺化,则要比原始状态的木素分子困难得多。但磺化后的木素是一种稳定的化合物,不容易再发生缩合作用,因而磺化就起到了一种保护作用,磺化程度越高,保护作用越大。在亚铵法蒸煮中,pH 值较高,铵离子含量多,对木素的缩合可以起抑制作用,因此很少有缩合反应发生。

亚铵法蒸煮能够有选择性地去除木素,保存较多的半纤维素,纤维素受到的降解程度很轻。这是因为亚铵法制浆可以避免纤维素和半纤维素在酸性溶液中水解和在碱性溶液中产生剥皮反应及碱性水解^[6],因此可使制浆得率得以大大的提高。虽然半纤维素在中性或微碱性条件下比较不易水解成可溶性的糖类物质,但因亚铵法蒸煮的温度较高,一部分分子量低的半纤维素仍然会被溶解的。另一方面,因木素与半纤维素间有化学连接(木素-碳水化合物复合体),所以蒸煮中除去木素的同时,也会有少部分半纤维素被除去。

1.1.3 亚铵法制浆关键技术

在亚铵法制浆的蒸煮过程中,由于半纤维素去乙酰基和纤维素、半纤维素等碳水化合物进一步水解^[7],对设备有一定的腐蚀,为了防腐,一般在亚铵蒸煮液中添加一定量的缓冲剂以提高 pH 值,使蒸煮药液末期的 pH 值等于或大于 7。亚铵法制浆用来调节废液 pH 值的缓冲剂,常用的有烧碱、氧化镁、氨水、尿素、石灰、碳酸氢铵、磷酸铵、氢氧化钾等,各种缓冲剂的特点如下所述。

(1) 烧碱

蒸煮液中添加烧碱作为缓冲剂,虽较易控制,但价格高,会给蒸煮废液中带入大量钠离子,以此用作农肥是不利的^[8],会造成土壤盐碱化。

(2) 氧化镁

采用氧化镁做亚铵法制浆的缓冲剂,可使蒸煮液的 pH 值保持在碱性范围内,可以贯穿蒸煮的全过程,对防止设备腐蚀更为可靠。国内有丰富的氧化镁资源,价格便宜,运输和贮存方便。生产成本大幅度降低,产品质量明显提高,成浆色浅、易洗,有比较好的经济效益、社会效益和环境效益^[9]。同时,镁是植物叶绿素的主要成分,排出的废

液中含有镁离子 (Mg^{2+})，可被植物吸收，有利于植物的生长^[10]。试验表明^[8]，用氧化镁作缓冲剂的亚铵法进行半化学浆蒸煮试验，结果收效良好。特别是制浆废液的 pH 值可达 8.5 甚至更高（用碳铵、尿素、氨水作缓冲剂，废液的 pH 值为 7.2~7.5）。

(3) 氨水

采用氨水作为缓冲剂，在实践中取得了较好的效果，制浆后的废液成为一种无机和有机的混合肥料。但氨水性质不稳定，易挥发，蒸煮过程中部分氨损失掉，对环境造成污染，影响工人身体健康，而且不易运输、储存。

(4) 尿素

尿素化学名称碳酰胺或碳酰二胺。亚铵法蒸煮中采用尿素作为缓冲剂，可以起到调整 pH 值的作用，蒸煮后排出的废液，可以直接排入农田作肥料，减少环境污染。但尿素价格高，生产成本低，而且制出的纸浆颜色较深。

(5) 氧化钙

氧化钙作缓冲剂，价格低廉，可调节废液终了 pH 值大于 7；但由于溶解度低，石灰渣沉积在纸浆纤维上，造成滤水困难，延长洗涤时间，并使纸张强度降低，影响产品质量，排放的废液中含有钙盐对土壤不利^[9]。

(6) 碳酸氢铵

碳酸氢铵易分解，易溶于水，分解时放出氨气，水溶液呈碱性，理论值为 8.3^[11]，因此碳酸氢铵可作蒸煮缓冲剂。蒸煮过程中，当蒸煮温度升高时，亚铵不断产生二氧化硫，进行木素的磺化反应，生成木素磺酸，其酸性较强，使 pH 值下降。此时缓冲剂碳酸氢铵分解产生大量的氨和木素磺酸反应生成木素磺酸盐，从而起到了缓冲作用。而且蒸煮得到的粗浆白度较高，利于洗漂，能提高抄纸白度。但碳酸氢铵挥发性强，含铵量低，化学性质不稳定，易分解，易水解，使用不方便^[11]。

1.1.4 亚铵法制浆特点

(1) 得率高

亚铵法制浆可以避免纤维素和半纤维素在酸性溶液中水解和在碱性溶液中产生剥

皮反应及碱性水解^[6]，对纤维原料的损害作用比碱法弱，木素磺化作用缓和，能够有选择性地去除木素，保存较多的半纤维素，粗浆得率比碱法高 10% 左右，成浆强度较好，在高得率范围内(70%)，亚铵法浆远较同样收获率碱法浆的强度高。在粗浆硬度接近的情况下，亚铵法浆较硫酸盐法浆强度稍高一些。但浆中木素、半纤维素含量过高，将影响成纸质量（纸张发脆、返黄），因此必须把得率控制在一定范围内。

(2) 增加肥源，降低环境污染

亚铵法制浆废液，因含有大量有机物和氮、磷、钾等元素，是养分较全的一种复合肥料^[5]。亚铵废液中的物质是从农作物的茎秆中溶出的有机质和蒸煮药液的残余物质亚硫酸铵和氨水，这些物质有利于农作物的生长。据有关试验结果验证，亚铵法制浆，每生产 1t 浆可产 8t 左右的稀废液，其中含氮 1%、有机物 6%、磷 0.006%、钾 0.3%。若按固体肥料计算，则产 1t 亚铵法纸浆，可产将近 1t 的固体有机复合肥料，其中含有机物质 500kg 左右，氮 80kg~90kg，磷 0.5kg。这种肥料中的部分氮已与木素结合成氮木素等高分子化合物，因而比较稳定，既不易分解流失，又不易被雨水淋走，还能不断提供氮素，肥效既迅速又能持久，增加土壤透气性，避免土壤硬化、板结，酸碱度不至发生急剧变化，对于土壤中微生物的生长与繁殖都是有利的。因此废液变成了有利于农作物生长的肥料，既对农业有利又消除了亚铵蒸煮废液对环境的污染。

(3) 综合利用水资源

造纸厂是用水大户之一。一般纸厂，吨纸需用水 500m³ 左右(用水量少的也需达 200m³)。年产万 t 纸厂，每年排出废水约 250 万 m³~500 万 m³。而亚铵法制浆企业废水能用作灌溉农田，因此提高了水的利用率。

(4) 成本低，节约造纸纤维原料^[5]

亚铵法制浆在蒸煮中所用药剂量与碱法相当，但对纤维原料的损害作用较烧碱弱，其价格比碱法低 40%，这样有利于草类浆提高粗浆得率。同时，亚铵法浆纤维长滤水性能好，有利于废液提取，泡沫少易洗涤^[12]，好筛选，有些原料亚铵法本色浆颜色较浅，在净化过程中浆料流失也较少，能节约大量清水，其节水量可达 40%。半纤维素含量高，易打浆，洗涤能力比碱法能提高 20% 以上。

(5) 代替重要化工原料

亚铵法制浆蒸煮药剂是亚硫酸铵，一般是硫铁矿或硫磺，在燃烧炉内燃烧，产生二氧化硫，用氨水吸收而成，也可以利用硫酸厂、磷肥厂、冶炼厂、脱硫站等排放的二氧化硫废气。这些气体排放在空气中，会造成空气污染，对人们身体健康和农作物生长危害很大，也是对国家资源的极大浪费。若是用氨水吸收这些二氧化硫，其工艺流程和装备都较简单，投资少，吸收效率高。

1.2 利用木质素制备功能性肥料

由造纸废液木质素可制备一系列功能性肥料：缓释氮肥、螯合肥料、控释肥、活化磷肥和改土肥等，应用相当广泛。因此，木质素在功能性肥料中的应用很有研究意义，这方面的研究对净化环境、充分利用资源及促进农业生产有着现实意义。而且由造纸废液木质素作为原料制备功能性肥料具有潜在的市场，前景看好，有着较好的经济效益和环境效益。

1.2.1 木质素简介

植物纤维原料的主要化学成分有纤维素、半纤维素和木质素，纤维素和半纤维素均为碳水化合物，木质素则为芳香族化合物^[13]。木质素，是植物骨架主要成分^[14]，与纤维素及半纤维素共同形成植物体骨架。不同植物原料中木素含量相差较大。地球上木质素的数量仅次于纤维素，而且每年以 500 亿 t 的速度再生，为第二多天然高分子材料^[15]。据估算，地球上每年通过光合作用和生化作用所形成的木质素在 300 亿 t 以上^[13]，是极具潜力的可再生资源。但迄今为止，95% 以上的木质素仍然主要作为工业的废弃物，未得到充分的利用。

1.2.2 木质素结构特征

木质素是结构复杂的芳香族天然高分子聚合物，含有多种功能基。木质素的结构和生物化学解释表明：它基本是由松柏醇、芥子醇、对-香豆醇三种类型的苯丙烷单体结构单元，经过各种连接方式和无规则偶合产生的一类三维空间结构的大分子高聚物^[16]。木质素天然结构中，单元间主要联接方式是 β -O-4 和 α -O-4，约占 50% 左右，其

它有代表性连接键有 $\beta-5$, $\beta-1$, $5-5'$ 联苯型联接等^[17]。在工业上木质素可降解为小分子后利用,也可以大分子的形式直接利用。

木质素化学结构非常复杂,具有较强的化学反应能力。其反应可大致分为芳香核选择性反应和侧链反应两大类,相对应的官能团分别为芳香核、酚基和羰基、醇羟基、乙烯基等和苯甲醇、烷基醚键、芳基醚键等。在芳香核上优先发生的是卤化和硝化等,此外还有经甲基化、酚化、接枝共聚等。侧链官能团的反应主要是烷基化、酰基化、异氰化、酯化和酚化等。酚基是木质素分子上数量最多的官能团,因此许多学者均将木质素简单的概括为是由三种基本结构单元(愈创木基丙基、紫丁香基丙基和对羟苯基丙基)通过醚键(约占 $2/3$)和 $C-C$ 键连接在一起的具有三维网状结构的天然酚类无规则聚合物^[18]。

木质素结构单元之间的联接方式较多且位置不同,具有潜在的反应性能和反应点,因此可对其进行化学改性,开发木素型化工材料。提取出的木质素的样本不同,其组成与结构也不相同,同时木质素在提纯和分离的过程中原有结构可能会被破坏发生不同程度的缩合、降解,因此确定木质素的准确结构很困难。

1.2.3 木质素分类

目前,工业木质素主要分为木素磺酸盐和碱木素两大类。也有人根据蒸煮方法的不同,将工业木质素主要分为碱木素、木素磺酸盐和水解木素三大类。

碱木素是硫酸盐法、烧碱法、烧碱蒽醌法等制浆过程中所产生的副产物^[19]。与原木素相比,碱木素相对分子量小、有明显的相对分子质量多分散性、大量的紫丁香基和少量的愈创木基及对羟苯基^[20]、含量较高的甲氧基、酚羟基和含量较低的醇羟基等。碱木素成分复杂,不同相对分子量的碱木素在结构特性和反应性能上也有所不同。为了使碱木素具有某些特定的物化性能,常对其进行化学改性,从而提高碱木素的应用范围。常用的改性方法有磺化、胺基化、羟烷基化等^[21]。

木素磺酸盐包括从各种亚硫酸盐法制浆废液中回收的木素磺酸盐及碱木素经磺化改性后的碱木素磺酸盐^[22]。它的基本结构为苯基丙烷的衍生物,具有高分子聚合物的特性、表面活性及粘合性等。改性木素磺酸盐可广泛用作减水剂、胶粘剂及分散剂等^[23]。

水解木素是用植物原料生产糠醛、木糖、乙醇时,在水解过程中得到的剩余物^[13]。其溶解度小、反应性差,应用很有限。

工业木质素实际上是由制浆废液中提取的天然木素碎片,木质素本身具有甲氧基、

酚羟基、羰基和羧甲基等多种官能团和多种化学键^[24]，但不同的木质素一般具有的官能团的种类和数量也不同。

1.2.4 木质素理化性质

原本木质素是一种不溶性的白色或接近白色的固体物质，相对密度约在 1.35~1.50 之间，有比较高的燃烧值。木质素是一种聚集体，结构中存在许多极性基团，尤其是较多的羟基，造成了很强的分子内和分子间的氢键，因此原本木质素不溶于一般溶剂。原本木质素为热塑性高分子物质，无确定的熔点，具有玻璃态转化温度。在电子显微镜中看到的木质素的形状为球形或块状。木质素的比表面积大，质轻，可以把木质素制造成为肥料营养元素的载体^[25]。木质素是一种含许多负电基团的多环高分子有机物，对土壤中的高价金属离子有较强的亲合力^[26, 27]。

1.2.5 木质素氮肥

木质素氮肥含氮量与普通化学肥料相近且具有长效、缓释的特点，可促进作物生长，是一种比较有前途的木质素利用方法。木质素氮肥不仅含无机氮，而且还含有机氮，有机氮与木质素之间以共价键相连接，而作物几乎不吸收这种有机键合的氮素，只有当木质素经微生物降解，缓慢释放出无机氮素之后才能为作物吸收利用，所以说含氮木质素是一种潜在的有机长效氮肥^[28]。常见的木质素氮肥有氨氧化木质素氮肥和木质素尿素。

(1) 氨氧化木质素氮肥

氧化氨解是一种有价值的利用工业木素的方法。Flaig 等人^[29]介绍，通过氧化氨解反应可以很容易将氮引入到木素结构中制成木素缓释放氮肥。以造纸废液木质素为原料，按一定的液比，将木质素溶解在稀氨水中，添加复合催化剂，在一定温度和氧压下经氨化、氧化反应，可把氮引入到木素结构上，生成氨氧化木质（ammoxidized lignin，简称 AOL）。这些氮改性后的木素即是一种可逐渐向土壤释放出其含氮养分的缓释放肥料。研究^[30]表明，氨氧化木质素对五色苋生长效果显著，作为一种缓释氮肥，能逐渐释放出含氮养分，其肥效仅次于尿素。施用氨氧化木质素肥料，可以大大降低硝酸盐的淋溶作用，减少硝酸盐对地表及地下水的污染，并有利于土壤腐殖质的形成，改良土壤结构，提高土壤透气性，防止板结。

缓释氮肥的制备，可以以碱木素、磺化木素等为原料，也可以直接利用制浆废液中

的木素。Lapierre 等人^[28, 31]用氨化氧化法处理硫酸盐木质素制得的木质素缓释氮肥氮含量达到 12.1%。在氧压 1MPa, 140℃, 通过对碱木质素和木质素磺酸盐进行氧化氨解反应, 结果表明木材和麦草碱木质素改性产物的含氮量能够分别达到 10.7%和 13.43%, 其中一半为无机的氨态氮, 其余为酰胺态的氮和其他以强烈的化学键结合的有机氮化物^[32]。罗学刚^[33]等利用一定浓度的氨水, 在一定温度, 一定压力条件下降解竹材, 生成的废液中, 以木质素作为载体, 有机氮含量可达 3.5%。通过喷雾干燥处理得到含氮量 4.2%的氨化木质素。

(2) 木质素尿素

造纸废液木质素与尿素及其他助剂按比例掺混, 并经改性合成。木质素尿素具有缓释、长效、抑制脲酶活性、提高氮肥利用率等作用。盆栽实验表明, 木质素尿素供氮水平较普通尿素高 0.4~1.1 倍。2 年大田实验结果表明, 冬小麦、夏玉米分别增产 21.4 % 和 12.1 %^[34]。

1.2.6 螯合肥料

废液木素是由苯丙烷结构单元通过醚键和 C—C 键联结而成的芳香族高分子聚合物^[35], 其结构单元上含有羟基、羧基和羰基等活性基团, 表现出一定的螯合性质, 可制备螯合肥料。目前研究较多的是磺化木素螯合肥料和硝化木素螯合肥料。

(1) 磺化木素螯合肥料

在一定条件下, 先由碱木素磺化制得水溶性的木素磺酸盐, 然后与金属无机盐在特定条件下发生螯合作用制得螯合肥料(Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 等)^[36, 37, 38]。文献表明: 磺化木素螯合肥料表现出较高的肥效作用, 并且对农作物具有特定的功能作用。如: 通过磺化木素制得含 5%Zn 或 Cu 的螯合肥料。当施肥 0.5gZn /m² 或 1gCu/m² 时, 能够有效地提高谷物的产量, 同时可增加禾草中 N、P、K 含量。当对农作物施加磺化木素螯合铁肥时, 不仅能够促进叶绿素的合成, 而且还能调节植物体内的氧化还原过程, 促进农作物的生长。

(2) 硝化木素螯合肥料

在一定条件下, 碱木素经稀硝酸氧化制得硝化木素, 其水溶性、离子交换能力及酸

性基团含量均有较大提高。接着在特定条件下与无机盐作用制得螯合肥料(Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等)。试验^[39]结果表明:硝化木素具有较高的肥效作用,这可能主要归功于硝化木素对金属离子有较强的螯合作用,抵抗了碱性土壤对金属离子的固定作用。

1.2.7 木质素磷肥(活化磷肥)

以碱木质素、磷酸二铵、粘合剂和助剂为原料,按一定的质量比例掺混,在一定温度条件下,可制取木质素磷肥^[40]。木质素分子的羟基、羰基、羧基、网状结构及其被土壤微生物降解产生的有机酸,与土壤中固有活性磷的铁、铝、钙等有络合、吸附作用。经改性的磷肥可减少磷酸根的化学沉淀和固定作用,提高磷肥利用率,达到节肥增产的效果。木质素磷肥包括增效磷肥、活化磷肥、氧化木质素磷肥等。

(1) 增效磷肥

磷素化肥施入土壤后,由于土壤组分对磷素的固定作用,致使磷的当季利用率一般仅约为10%~25%。木质素分子中的活性基团及其网状分子结构特性,使其具有与土壤中Fe、Al、Ca等离子可形成络合物、螯合物的能力。因此,利用木质素对磷化肥改性,可提高磷肥利用率,达到节肥、增产的效果。

木质素和其他辅助材料与磷酸二铵按比例复配,送入反应器中,在适当的温度及适宜的转速条件下,制得木质素增效磷肥。实验表明^[41],木质素增效磷肥的有效磷含量较普通磷酸二铵提高了10%~20%。木质素的引入有效抑制了高溶磷肥被土壤成分固定的作用,使用木质素磷酸二铵较对照普通磷酸二铵增产分别为14.36%和18.5%。通过田间实验表明,木质素改性的磷肥能提高冬小麦的分蘖率,增加穗数和千粒重,从而提高产量,增产18%以上。

(2) 活化磷肥

造纸废液中含有从植物纤维原料中溶出的木素降解产物,其具有一定的表面活性,表现出较强的离子交换性能,对磷矿粉的活化效果明显。利用木质素对磷矿粉的活化作用,可制得活化磷肥^[42]。通过盆栽实验,对油麦菜、玉米使用结果表明,麦草烧碱法制浆废液和酸析木质素对磷矿粉有明显的活化效果,其活性作用优于常用的沸石。

1.2.8 固化物有机复合肥

选用特定的助凝剂、胶凝剂和交联剂等药剂,在常温常压下按一定顺序和一定比例向造纸废液中加入,通过搅拌使造纸废液在短时间内(5 min)由液态转为固态,由强碱性转为中性,制得造纸废液固化物有机 NPK 复合肥^[43]。经检测,其含有丰富的腐植酸(含量达 20%以上)和钙、镁(分别为 7.2%、3.20%)等多种植物生长的必需营养元素。汪怀建等人^[43,44,45]通过对棉花、花生、水稻施用造纸废液固化物有机 NPK 复合肥的效果研究表明:施用造纸废液固化物有机 NPK 复合肥有较好的肥效。施用该有机复合肥后,花生产量明显提高:架高、分枝多、插针多、果数多、饱果数多、品质优。范春霞^[46]将造纸废液蒸发浓缩后直接制取有机复合肥,其中含有机质 40%~46%,全氮 1.2%~1.6%,铵态氮 1.0%~1.3%,钾 3.7%,还含有磷、钙、镁等,且未发现对土壤有害的元素。经过生产试验表明其对作物有明显的增产作用。

1.2.9 改土肥

改土肥又称土壤改良剂。由于废液木素的胶体性质及结构中具有丰富的酸性基团,故当废液木素施入土壤中时,可改善土壤团粒结构、提高土壤阳离子交换量和缓冲土壤酸碱性,从而提高土壤保肥、保水、保温和通气的能力,因而可作改土肥^[47,48,49]。

用磺化木素、氢氧化钠、六亚甲基四胺按一定比例混合生产的土壤改良剂类似于由丙烯酸类聚合物生产的商品土壤改良剂^[39]。其改良效果较好,且产品价格低廉,用途广泛,适于各种类型的土壤,如森林地带冻土、含沙土壤以及坚实的土壤等。用氨化硫酸盐木素作为土壤改良剂可改良坚实、含沙和被腐蚀的土壤,不仅可明显地改进土壤的结构和稳定性,而且还增加了土壤总碳的含量。用 2%氨化氮木素和 1%氨化硫代木素处理含盐土壤时,易于用水从含盐土壤中洗出盐类。木素的改土功能还表现在能影响土壤微生物区系活动,提高或抑制土壤有用微生物和酶(如硝化菌、磷化菌和脲菌)的活性,这就间接地提高了化肥的利用率和肥效。

1.3 亚铵废液的综合利用

亚铵法制浆不同于一般碱法制浆,其废液呈中性,是一种含有高浓度营养物质的液体^[50]。不但含有大量有机物,还含有 N、P、K 等营养成分。研究表明,亚铵制浆废液

适合用于农灌、生产饲料、粘合剂^[51]等。

1.3.1 亚铵废液生产缓释肥料

1.3.1.1 方法及特点

亚铵法制浆蒸煮的废液,含有氮、磷、钾和大量的有机物,是一种腐植酸有机氮素肥料,具有化肥和有机肥两重性能,也是一种多元素有机肥料。虽然亚铵废液本身就是一种肥效较好的肥料资源,但为了进一步提高肥料的利用率和延缓肥效作用期,目前研究较多的是采用氧化氨解法制备缓释放有机氮肥。由于氨水、尿素本身含有的氮元素可和亚铵一起与纤维原料中的有机物作用,形成有机态氮。同时蒸煮废液中还含有大量的木素磺酸铵等有机质和铵态氮,这样就使得亚铵废液具备了缓释放有机氮肥的特性。当通过氧化氨解的方法在木素上固定了氮元素后,木素与氮之间会形成共价键型的有机键合。而农作物只会直接吸收无机态氮,几乎不吸收这种有机键合的氮。有机态氮只有在木素被微生物降解,缓慢释放在土壤中,变成无机态氮以后才能被农作物吸收,故称之为缓释放氮肥^[28]。

氧化氨解是一种有价值的利用工业木素的方法。在氢氧化铵溶液中,用氧分子氧化木素可把氮引入到木素结构上。这些用氮改性后的木素是一种可逐渐向土壤释放出它的含氮养分的肥料。而亚铵法制浆过程中的铵仍保留在废液里,利用氧化的方法能够将铵中的氮素固定在有机物上。木素氧化反应可选用的氧化剂很多(如金属氧化物、过氧酸、硝酸、硝基苯、氧系化物),但比较便宜的氧化剂仍然是氧气和过氧化氢^[52]。近来对木素与这些氧化剂反应的研究较多,其规律也已基本了解。

缓释肥料又称长效肥料,它具有缓溶解、缓释放,不挥发,难淋溶,利用率高的特点。同时可避免或减少因养分损失而引起对环境的不良影响。缓释肥料已成为肥料发展的新方向,具有广阔的应用前景。

1.3.1.2 木质素氧化氨解反应机理

木质素氧化氨解产物的分子量降低,主要是由反应性质决定的。氧作为一种比较缓和的氧化剂,在碱性介质中可产生 $\text{HOO}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 同时攻击木质素。氧首先吸引木质素酚盐阴离子的电子而产生苯氧游离基,苯氧游离基与 $\text{HOO}\cdot$ 或氧反应可生成氢化过氧环己二烯结构,然后发生侧链与甲氧基脱除反应及芳香核开环,大分子聚合度下降,分子量降低。

目前,关于氧化氨解木素上引入的氮是以何种状态存在仍无定论。文献^[53]已证实木素氧化氨解产物中的氮素主要是以 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CONH}_2$ 以及环键合氮等形式存在。碱性条件下木素在氧作用下发生了侧链与甲氧基脱除反应及芳香核开环,生成芳香酚类化合物、环氧化物、邻酮羧酸或对酚结构^[54,55],而芳香核的 C_4 和 C_6 的阴离子受到氧的攻击而产生环己二烯酮过氧化物,二氧化酮及环氧化的氢化环己二烯酮或邻醌,经环开裂而分解为羧酸和内酯^[56]。芳香酚类、环氧化物以及醌类、羧酸等均可以与氨反应^[57]。反应机理如图1-3所示。

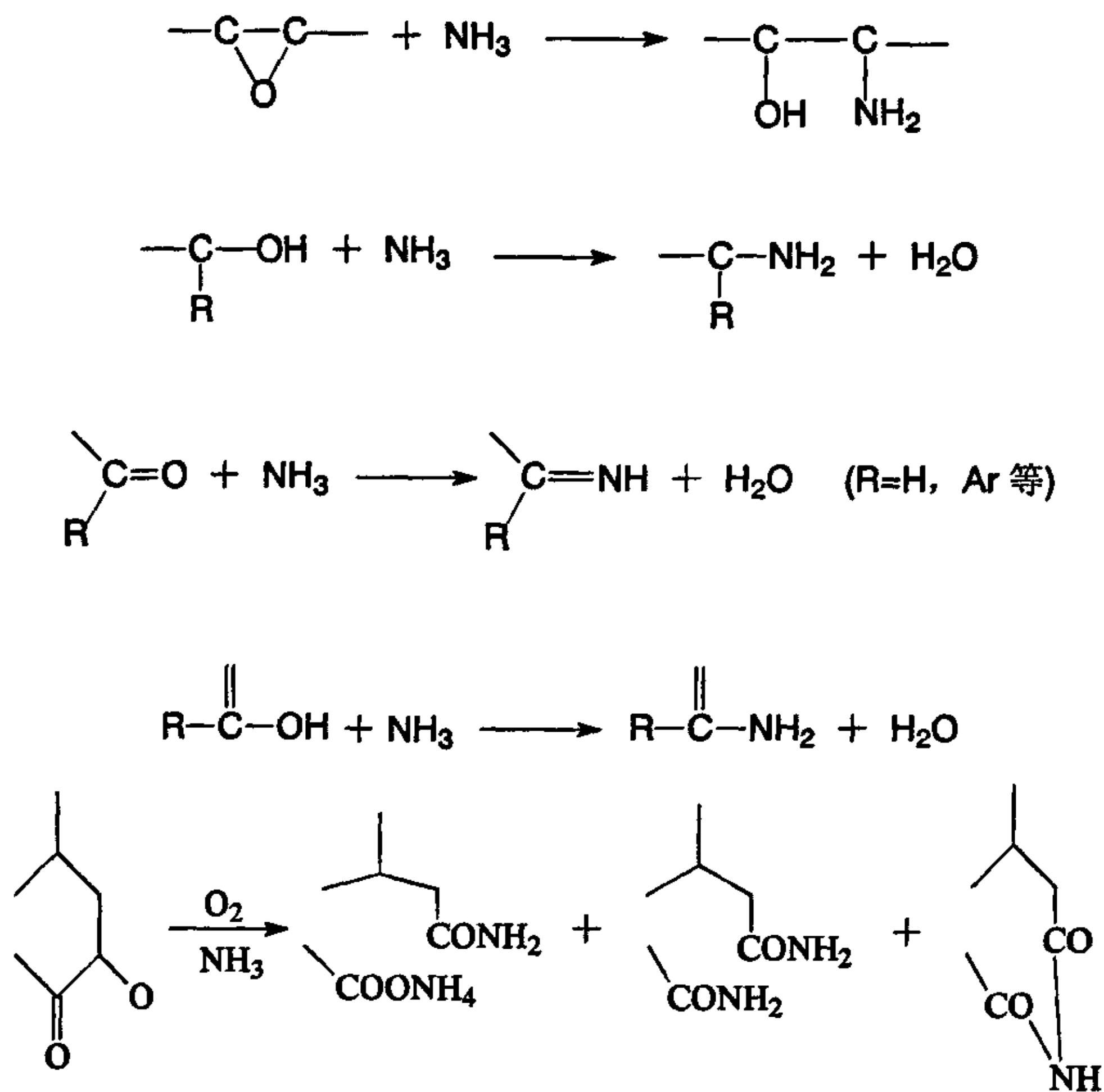
图 1-3 木素氧化氨解反应机理^[53]

Fig.1-3 The supposition on the oxiammonolysis mechanism of lignin

1.3.1.3 施肥效果

氮素是植物生长所需的“三要素”之一，在自然界中以无机形态和有机形态两种形态存在，植物可直接吸收利用的是无机形态氮素。实践证明，亚铵废液经氧化后制成缓释有机氮肥，肥效成分含量很高。用其施肥，作物能够很快吸收其中的铵态氮，而有机态的氮在土壤中逐渐被分解释放出来后才能被农作物吸收利用，因此可作为一类潜在的农业氮肥，不但可以消除制浆废液的污染，而且具有长效性和缓释性，可延缓肥料的溶解速度，提高肥料的利用率。对粮食作物和蔬菜均有不同程度的增产作用。

国外对缓释肥料的研究较早，国内在这方面的研究起步较晚，但近几年发展迅速。很多研究人员在这方面已有显著的研究成果。

相关资料^[54]介绍，辽宁、山东、河南等地，作了亚铵废液对农作物田间试验，结果表明，使用亚铵废液后，水稻、小麦增产 26.9%~32.6%，棉花增产 15.7%，马铃薯增产 20%~35%，叶果类增产 13%~36%，有适应农作物广泛性，可作为农业肥料。

Antje Potthast^[55]研究证明，对于农作物生长，麦草亚铵废液肥料中含氮木质素的肥效是商业肥料中氮肥效的2倍。也就是说，由于含氮木质素肥料的肥效好，每 m^2 使用8.51g的含氮木质素肥料与每 m^2 使用17g的商业肥料的效果是一样的。

Felipe Ramirez-Cano 等^[56]通过尿素与氨氧化木质素肥料作用于高粱的对比实验，证明了木质素缓释肥的缓释效果。实验分两个阶段：第一阶段，从播种到收获 73 天，尿素施肥的高粱高约 204cm~212cm，氨氧化木质素肥料施肥的高粱高约 180cm~195cm，说明游离铵更易被作物所吸收，直接利用，尿素中含有的游离铵比氨氧化木质素肥料中的高。第二阶段，施用氨氧化木质素肥料的作物的生物量（约 0.2kg）比施用尿素的作物的生物量（约 0.13kg）多得多。说明氨氧化木质素经过土壤中的微生物降解，缓慢释放出氮素，也说明氨氧化木质素是一种良好的缓释肥料。

Meier D^[57]对几种氨氧化木质素进行了高粱的盆栽试验。结果发现，其当季肥效只能达到铵态氮肥肥效的 82%。同时，他提出了衡量 AOL 肥效的一个重要指标——C/N 比。他认为当 C/N 比大于 25 时，生物降解受阻，微生物没有足够的胺来产生肽。当小于 20 时，木质素才能通过生物降解获得氮的明显释放。

1.3.1.4 亚铵废液制成固体肥料

亚铵法制浆废液虽是一种较好的农田有机复合肥料，但也存在着农业用肥的季节性和企业生产的连续性之间的矛盾，非灌期大量废液又不得不排入水系，造成严重污染。

因此将亚铵法制浆废液处理成固体产品,既便于贮存、运输和使用,又可解决供需矛盾。

喷雾干燥技术是把亚铵废液加工成固体产品常用的方法。此方法的缺点是易造成铵态氮的损失。废液浓度越高,铵态氮损失越大。其它的干燥方法有晒干、煮干、烘干、真空干燥和冷冻干燥等。其中冷冻干燥法,产品的干燥基本上在 0℃ 以下的温度进行,可以减少易挥发成分的损失。冷冻干燥是指通过升华从冻结的产品中去掉水分或其他溶剂的过程。升华指的是溶剂,比如水,像干冰一样,不经过液态,从固态直接变为气态的过程。冷冻干燥得到的产物称作冻干物 (lyophilizer)。但是采用该方法将亚铵废液制成固体肥料的相关资料还未见报道。

1.3.2 亚铵废液制饲料

亚铵制浆废液中含有还原糖(单糖、双糖)、氨态氮、粗蛋白、有机酸等,都是易被微生物利用的营养成分,经转化都能成为动物饲料,还含有促进营养物质吸收的表面活性剂木素磺酸盐以及铁、硫、磷、钙、钾等元素^[58]。备料工序废渣(占原料量 10%~12%),主要成分也是粗纤维和粗蛋白,经转化也能为牛、羊所消化利用。因此,亚铵废液是一种具有饲用的可再利用资源。

若将草类植物秸秆直接作为饲料,由于家畜(反刍动物例外)消化腺中缺乏纤维素分解酶,不能有效地消化利用。最经济有效的方法是利用微生物方法处理,提高粗纤维的利用率。通常是把能分解纤维素的微生物直接培养在这些纤维素原料上,并且接种高蛋白含量的微生物,混合培养后把含有培养基残渣和菌体蛋白产品直接作为动物饲料。常用的菌种是白腐真菌。

国际上普遍利用各种废弃物生产微生物蛋白,这是因为它的原料成本低,并且可减轻对环境的污染。研究表明,以亚铵废液做营养源最为合适,因为亚铵废液中含有大量的有机质,可作为微生物的营养物质。废液中的杂细胞细小纤维在制浆过程中已受到不同程度的物理化学处理,比较容易被酶分解,释放出可发酵糖用于单细胞蛋白的生产。同时可提供利于微生物生长的碳源、氮源等营养物。备料工序的废渣经过适当的处理也可以进行转化,既增加了生物量,同时解决了造纸备料工序废渣污染长期得不到解决的问题。

经研究,利用亚铵废液中的固形物(含量为 12%~18%)接种,能使纤维素、木质素降解的白腐真菌进行生物量转化处理。反应 5 天后,与对照样同时测定,同时利用生物转盘使亚铵废液直接接触白腐真菌,其试验结果表明,既可提高其饲用价值,又利于环

境的治理, 并有以下优点^[51]: (1)白腐真菌能在固体、液体中生长; (2)利用亚铵废液做营养源, 不用补充碳源、氮源; (3)提高了亚铵废液的饲用价值; (4)增加了作为饲料的安全性。 (5)简化了生产工序; (6)利用了废弃物资源, 减轻了亚铵废水的环境污染。

1.3.3 亚铵废液生产粘合剂

亚铵法制浆废液中, 木质素磺酸盐与其它多糖物质受磺化后, 有部分形成多糖磺酸盐通过相互间的协作效应, 具有较强的粘合性能, 可用于做多种用途的粘合剂。

木质素可直接或改性后与树脂共混来制备酚-醛粘合剂: 木质素经化学(羟甲基化、酚羟基化、脱烷基化等)、非化学(物理法以超滤法为主)或生物发酵等方法处理后再与酚醛反应制胶。直接法反应简单, 但木质素取代酚醛量较少; 改性木质素和其它树脂成分有较好的化学亲合性, 木质素取代的酚醛量增加, 制得的木质素胶有较强的交联固化性。Chen^[59]发现木质素分子的羟基和羰基官能和脲醛树脂(UF)中的甲氧基发生高分子间的缩合反应, 以醚键和亚甲基键的形式发生连接, 这一反应可显著提高 UF 粘合剂的粘接强度。木质素应用于酚醛树脂(PF)粘合剂中的研究开始的较早, 许多种类已经商品化。例如在三合板用 PF 粘合剂中可用木质素部分替代苯酚而不影响性能。Piccolo 等的研究成果均表明木质素部分替代酚醛树脂是完全可行的^[18]。

试验^[60]研究表明, 红麻全秆亚铵法制浆废液经真空蒸发浓缩和喷雾干燥制得深黄色粉状固体产品。经分析, 固体产品中有机物占绝干试样重量的82.78%, 而有机物主要是木素磺酸盐、低聚糖和半纤维素。木素磺酸盐可作为粘合剂。因此, 固体产品可用于生产粘合剂。

1.4 本论文研究的目的和意义

缓释肥料被誉为是 21 世纪肥料产业的重要发展方向, 技术上可行, 经济上合理, 具有巨大潜在的市场, 前景很好, 有着重大的经济效益和环境效益。因此, 本论文选择以“红麻全秆亚铵法制浆废液制备缓释氮肥的研究”为研究课题。

本论文以废液中的木质素有利于制肥料为出发点, 以自制生产牛皮箱板纸的红麻全秆亚铵法制浆废液为原料, 氧气为氧化剂, 通过氧化的方法对红麻全秆亚铵法制浆废液进行改性, 探讨影响红麻全秆亚铵法制浆废液化学改性的条件, 提高肥效的办法; 探索固体肥料的生产方法, 制成固体缓释有机氮肥, 以便解决化学改性后的液体产品难于包

装、运输、储存及使用不方便等难题。

本实验直接利用蒸煮废液进行化学改性并进一步增效、加工，以便于综合利用亚铵制浆废液。这样既解决了普通化肥使用过程中的流失和污染问题，又解决了亚铵制浆废液直接施用的肥效短、生产与农业季节的矛盾，还能为降低农业生产成本提供一种新的肥料产品，也是中小型造纸企业消除制浆废液污染、实现清洁生产，进行技术改造的一条很好的出路。

第二章 实验

2.1 制取废液

2.1.1 准备原料

将取自朝阳的全秆红麻在实验室备料切成规格为 30mm~50mm 长的麻秆，置于大塑料袋中平衡水分备用。

2.1.2 制取废液

(1) 蒸煮方法

采用亚硫酸铵法在 ZQS-1 型 15L 电热回转蒸煮锅中进行蒸煮。固定装锅量为风干原料 500g，于 105℃ 小放汽，保温结束后将锅内压力放至零后，排出锅内浆料与残液。

(2) 蒸煮工艺条件

利用现有生产牛皮箱板纸的蒸煮工艺条件，制取红麻全秆亚铵法制浆废液。蒸煮工艺条件如表所示。

表 2-1 蒸煮工艺条件
Table2-1 The cooking schedule

风干原料质量	亚铵用量	MgO 用量	液比	蒸煮最高温度	升温时间	保温时间
/g	/%	/%		/℃	/min	/min
500	20	5.5	1:5	165	120	180

注：蒸煮过程中 40℃ 空转 20min，105℃ 时小放气，原料水分 11.84%

(3) 提取废液

通过人工挤压的方式提取制浆废液，并贮存于瓶中备用。

2.2 分析原废液化学成分

2.2.1 废液 pH 值测定

采用 868 型酸度计测量废液的 pH 值。

2.2.2 残余亚铵测定

残余亚铵的测定方法见参考文献^[5]。

2.2.3 固形物含量测定

(1) 测定步骤

将扁形称量瓶内装 5g~10g (40 目~60 目) 石英砂, 烘干、恒重。用移液管吸取 1mL 待测废液, 放入称量瓶中与石英砂混匀, 先在 100℃~105℃ 湿烘箱内烘干 1h~2h, 再转入另一恒温烘箱在 100℃~105℃ 烘约 3h, 取出置于干燥器内冷却至室温, 称量后再烘, 直至恒重^[61]。

(2) 结果计算

固形物含量计算公式如下式所示。

$$\text{固形物含量 } G = \frac{m_1 - m_2}{V} \times 1000 \quad \text{g/L} \quad (2-1)$$

式中: m_1 ——称量瓶 (含石英砂) 和绝干试样的质量, g

m_2 ——称量瓶和石英砂的质量, g

V ——待测废液试样的体积, mL

2.2.4 活性有机碳 (C) 含量测定

(1) 测定原理

活性有机碳的测定方法^[5], 是用重铬酸钾来氧化蒸煮废液中有机物质的碳素使成 CO_2 , 根据氧化剂中氧的消耗量, 可以计算出活性有机碳含量的近似值, 其主要反应如

下:



剩余的氧化剂以二苯胺为指示剂, 用标准的硫酸亚铁铵溶液或硫酸亚铁溶液来滴定, 其滴定反应如下所示:



(2) 测定步骤

移取蒸煮废液 10mL, 放入 100mL 容量瓶中, 加水稀释定容。吸取以上稀释液 5mL 放入凯氏瓶中, 再准确加入重铬酸钾标准溶液 [$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.8\text{mol/L}$] 5mL, 然后加浓硫酸 10mL, 将凯氏瓶在消化炉中消化, 待溶液沸腾后再煮沸 5min。如果溶液完全失去黄色, 说明加入的重铬酸钾不够, 应立即补加 5mL。待有机物质完全分解后取下冷却, 用蒸馏水洗净凯氏瓶的内壁, 加入 85% 磷酸 2mL~3mL 和二苯胺指示剂 8~10 滴, 用硫酸亚铁铵标准溶液 [$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = 0.2\text{mol/L}$] 滴定至灰绿色为终点。

在相同条件下作空白试验。

(3) 结果计算

计算公式如下所示。

$$C(\%) = \frac{(V - V_1) \times 0.2 \times 0.003 \times 1.1}{\frac{10}{100} \times 5 \times G} \times 1000 \times 100\% \quad (2-2)$$

式中: V ——空白试验硫酸亚铁铵溶液用量, mL

V_1 ——废液消耗硫酸亚铁铵溶液用量, mL

0.2 ——硫酸亚铁铵标准液浓度, mol/L

0.003 ——与 1mL 重铬酸钾标准溶液 [$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.8\text{mol/L}$] 相当的以克表示的碳的质量

1.1 ——氧化校正系数

G ——废液固形物浓度, g/L

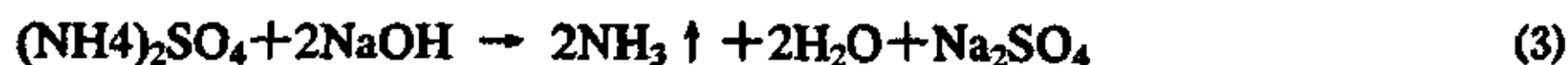
2.2.5 灰分含量测定

灰分的测定方法见参考文献^[62]。

2.2.6 全氮（全 N）含量测定

(1) 测定原理

废液中全氮含量的测定^[63]采用凯氏定氮法（Kjeldahl）。其原理是蒸煮废液中的含氮有机物质，在还原性催化剂的作用下，用浓硫酸消化使其中的含氮有机物转化为氨，而与浓硫酸结合为硫酸铵，再加过量浓碱蒸馏使氨分离，而放出游离氨，然后用一定量的标准盐酸吸收，过量的标准盐酸用标准的氢氧化钠滴定。其主要反应如下：



(2) 仪器与试剂

- A. 仪器：①凯氏定氮瓶（250mL）；②电炉子；③三角漏斗；④平底烧瓶（500mL）；⑤直形冷凝管；⑥锥形瓶（250mL）；⑦碱式滴定管（50mL）；⑧移液管（5mL）
- B. 试剂：①浓硫酸；②硫酸钾（提高沸点）；③硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，催化剂）；④40%氢氧化钠溶液；⑤0.1mol/L 盐酸标准溶液；⑥0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液；⑦0.1%甲基红指示剂

(3) 测定步骤

A. 试样消化：准确量取 5mL 待测废液试样，置入 250mL 凯氏定氮瓶中，加入 6g 硫酸钾和 0.6g 硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ），加 20mL 浓硫酸，瓶口安放一只小三角漏斗，于电炉上加热消化，最初小火待试样焦化、泡沫消失后，再加强火力（ $360^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ ），直至呈透明蓝绿色，然后再继续消化 1h。冷却，转入 100mL 容量瓶中（瓶中预先加入 20mL 蒸馏水），用水充分洗涤凯氏定氮瓶，冷却至室温，再用水定容至刻度，摇匀。

B. 加碱蒸馏：吸取 50mL 稀释消化液，置入 500mL 平底烧瓶中，加约 100mL 水和数粒沸石，加 50mL 40% 氢氧化钠溶液，立即盖严，蒸馏约 45min（或蒸出原液体积约

1/3)。接受瓶中预先准确加入 25mL 或 50mL 0.1mol/L 盐酸标准溶液。

C. 滴定：蒸馏完后，用水洗涤冷凝器，取出接收瓶，加 4 滴 0.1% 甲基红指示剂，用 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至黄色。

(4) 计算

计算公式为：

$$\text{全}N(\%) = (c_1V_1 - c_2V_2) \times 0.01401 \times \frac{100}{50} \times \frac{1}{G \times V} \times 1000 \times 100\% \quad (2-3)$$

式中： c_1 ——盐酸标准溶液的浓度，mol/L

c_2 ——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L

V_1 ——盐酸标准溶液的体积，mL

V_2 ——氢氧化钠标准溶液的体积，mL

G ——废液的固形物含量，g/L

V ——待测废液体积，mL

100/50——稀释倍数

0.01401——与 1mL 盐酸标准溶液 [$c(\text{HCl})=0.1\text{mol/L}$] 相当的以克表示的氮的质量

2.2.7 铵态氮 ($\text{NH}_4\text{-N}$) 含量测定

(1) 测定原理

在废液中加入氧化镁，使其碱化后蒸馏，用盐酸吸收蒸馏中分解出的游离氨，再用标准碱液滴定过量的酸^[62]。

(2) 仪器与试剂

A. 仪器：与全氮测定中的蒸馏滴定所需仪器相同

B. 试剂和药品：①氧化镁；②0.1mol/L 盐酸标准溶液；③0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液；④0.1% 甲基红指示剂

(3) 测定步骤

准确量取待测废液试样 5mL，加入 100mL 水，再加 0.5g 氧化镁，使溶液碱化后进行蒸馏。蒸馏液用标准盐酸溶液 [$c(\text{HCl})=0.1\text{mol/L}$] 20mL 吸收，并加入 3~4 滴甲基红指示剂，然后用氢氧化钠标准溶液 [$c(\text{NaOH})=0.1\text{mol/L}$] 滴定过量的盐酸。

(4) 计算

测定结果按下式计算。

$$NH_4-N(\%) = \frac{(c_2V_2 - c_1V_1) \times 0.01401}{V \times G} \times 1000 \times 100\% \quad (2-4)$$

式中: c_1 ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L V_1 ——氢氧化钠标准溶液体积, mL

c_2 ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L V_2 ——盐酸标准溶液的体积, mL

V ——待测废液体积, mL G ——废液固形物含量, g/L

0.01401——与 1mL 盐酸标准溶液 [$c(\text{HCl})=0.1\text{mol/L}$] 相当的以克表示的氮的质量

实验中全 N 含量与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量两者之差近似作为 o-N 含量, 得到的 o-N 含量只是相对值, 而非绝对值。因为产物中有一部分有机态的氮也是以 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的形式存在, 所以该测定方法测得的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 并不完全是无机态的氮。

2.2.8 有机物成分测定^[64]

(1) 制备液体离子交换剂

将一定量的十二胺加入正辛醇中, 使十二胺的质量分数为 20%。加入 1mol/L 的盐酸(使其略比十二胺的摩尔数过量), 摇匀约 10min 后, 用分液漏斗将水相分离弃去。

(2) 测定步骤

量取 6 倍于木质素磺酸盐溶液体积的液体离子剂, 在 55℃ 下边搅拌边与一定体积已知固形物浓度的废液混合, 搅拌 30min 后, 转移至 1L 梨形分液漏斗中, 静置以保证良好的相分离。待有机相与水相充分分离后, 将下层的水相放入事先已恒重的烧杯中。然后, 在有机层中加入一定体积的重蒸馏水, 将有机层洗涤一次, 静置待两相良好分离后, 将下层的水相转移至已恒重的玻璃称量瓶中。此时将烧杯和玻璃称量瓶在 55℃ 左右的真空干燥箱中蒸干至恒重。烧杯和玻璃称量瓶增加的重量之和即为废液中糖类、半纤维素、有机酸及无机酸等非木质素磺酸铵成分的重量, 通过已知的废液体积及固形物含量, 按下式可计算出废液中木质素磺酸铵的含量。

$$\text{木素磺酸铵含量(\%)} = \frac{V \times G \times 10^{-3} - (W_1 + W_2)}{V \times G} \times 1000 \times 100\% \quad (2-5)$$

式中: V ——废液试样体积, mL

G ——废液固形物浓度, g/L

W_1 ——水相在 55℃ 下烘干后烧杯增加的重量, g

W_2 ——水相在 55℃ 下烘干后玻璃称量瓶增加的重量, g

若将盛有水相烧杯和玻璃称量瓶在 120℃ 左右的真空干燥箱中烘干至恒重, 此时可以近似认为有机酸和无机酸小分子全部挥发, 则烧杯和玻璃称量瓶增加的重量之和即为废液中糖类、半纤维素等碳水化合物成分的重量。通过已知的废液体积及固形物含量, 按下式可计算出废液中糖类、半纤维素等碳水化合物成分的含量。

$$\text{糖类、半纤维素等碳水化合物含量(\%)} = \frac{W_3 + W_4}{V \times G} \times 1000 \times 100\% \quad (2-6)$$

式中: V ——废液试样体积, mL

G ——废液固形物浓度, g/L

W_3 ——水相在 120℃ 下烘干后烧杯增加的重量, g

W_4 ——水相在 120℃ 下烘干后玻璃称量瓶增加的重量, g

有机酸和无机酸等小分子含量可按下式近似计算。

$$\text{有机酸、无机酸等易挥发小分子含量(\%)} = \frac{(W_1 + W_2) - (W_3 + W_4)}{V \times G} \times 1000 \times 100\% \quad (2-7)$$

式中: V ——废液试样体积, mL

G ——废液固形物浓度, g/L

W_1 ——水相在 55℃ 下烘干后烧杯增加的重量, g

W_2 ——水相在 55℃ 下烘干后玻璃称量瓶增加的重量, g

W_3 ——水相在 120℃ 下烘干后烧杯增加的重量, g

W_4 ——水相在 120℃ 下烘干后玻璃称量瓶增加的重量, g

2.3 废液氧化改性

2.3.1 设备与仪器

(1)GCF-5 型高压反应釜； (2)氧气瓶； (3)烧杯（200mL）

2.3.2 实验方法

摇匀并准确量取原废液 150mL 于 GCF-5 型高压反应釜中。向釜内通入氧气，赶走高压反应釜内残余空气，再继续通氧气，加压至所需的压力，密闭反应釜。调节并设定温度及转数，打开冷凝水，开动搅拌器，升温至指定的温度，保温一定时间后停止加热和搅拌，自然冷却后，进行放气，釜内压力降至 0 后，取出废液。废液氧化改性的实验装置如图 2-1 所示。

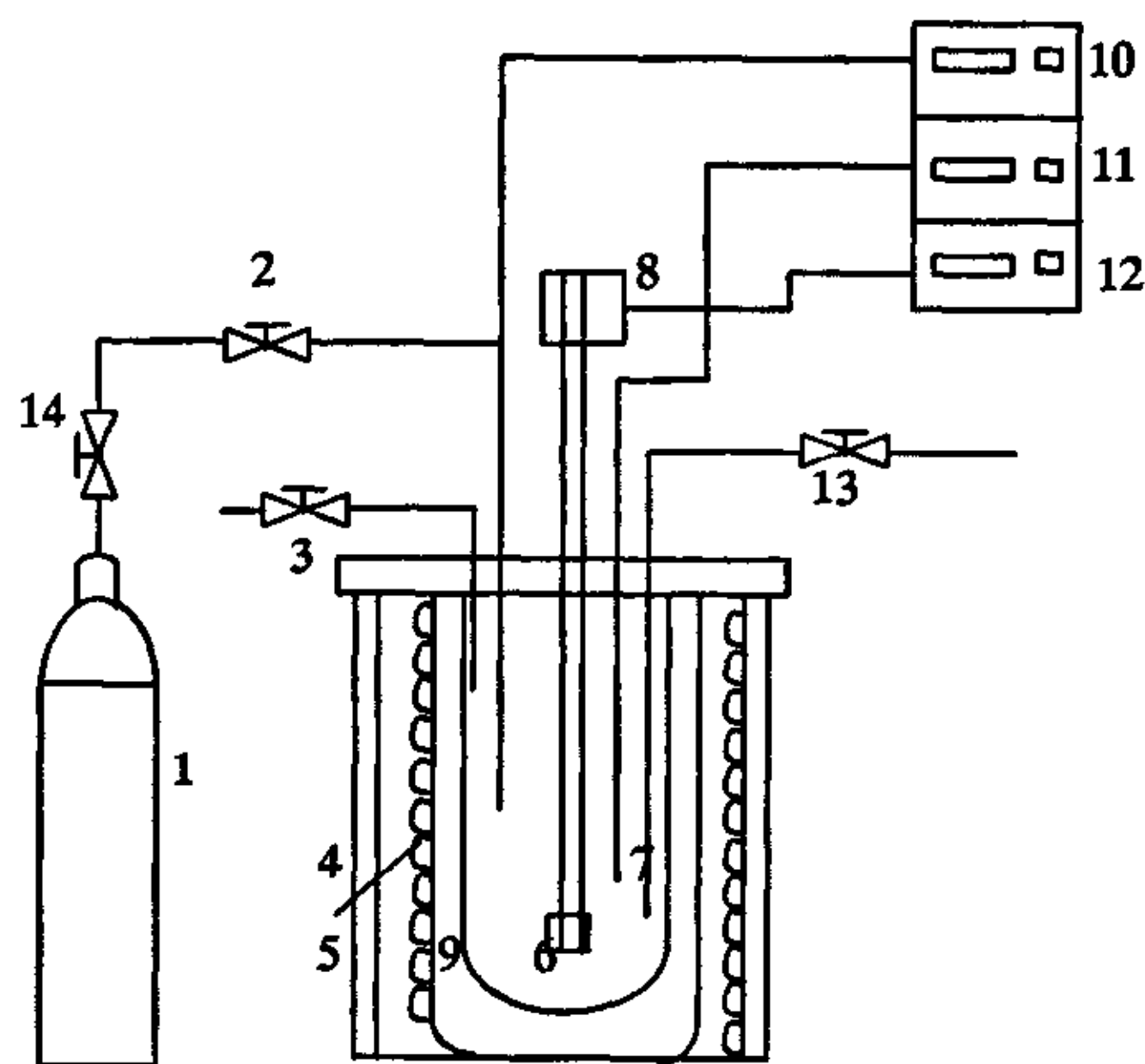


图 2-1 氧化氨解反应装置图

Fig.2-1 Reaction equipment of oxiammonolysis

1-氧气瓶 2-进气阀 3-出气阀 4-隔热套 5-加热套 6-搅拌器 7-热电偶 8-电机
9-釜体 10-压力指示器 11-温度控制器 12-转速控制器 13-进料口及放料口 14-减压阀

2.4 制备固体肥料

2.4.1 设备

LG-1.0 型真空冷冻干燥机

2.4.2 方法

采用真空冷冻干燥的方法将红麻全秆亚铵废液改性产物制成固体缓释氮肥。

2.4.3 真空冷冻干燥原理

冷冻干燥就是把含有大量水分物质，预先进行降温冻结成固体，然后在真空的条件下使水蒸汽直接升华出来，而物质本身剩留在冻结时的冰架中，因此它干燥后体积不变，疏松多孔在升华时要吸收热量，引起产品本身温度的下降而减慢升华速度，为了增加升华速度，缩短干燥时间，必须要对产品进行适当加热。整个干燥是在较低的温度下进行的，一般不超过 40℃。

2.4.4 冻干机的组成

产品的冷冻干燥装置叫做真空冷冻干燥机，简称冻干机。冻干机按系统分，由致冷系统、真空系统、加热系统和控制系统四个主要部分组成。按结构分，由冻干箱或称干燥箱、冷凝器或称水汽凝集器、冷冻机、真空泵和阀门、电气控制元件等组成。图 2-2 是冻干机组成示意图。

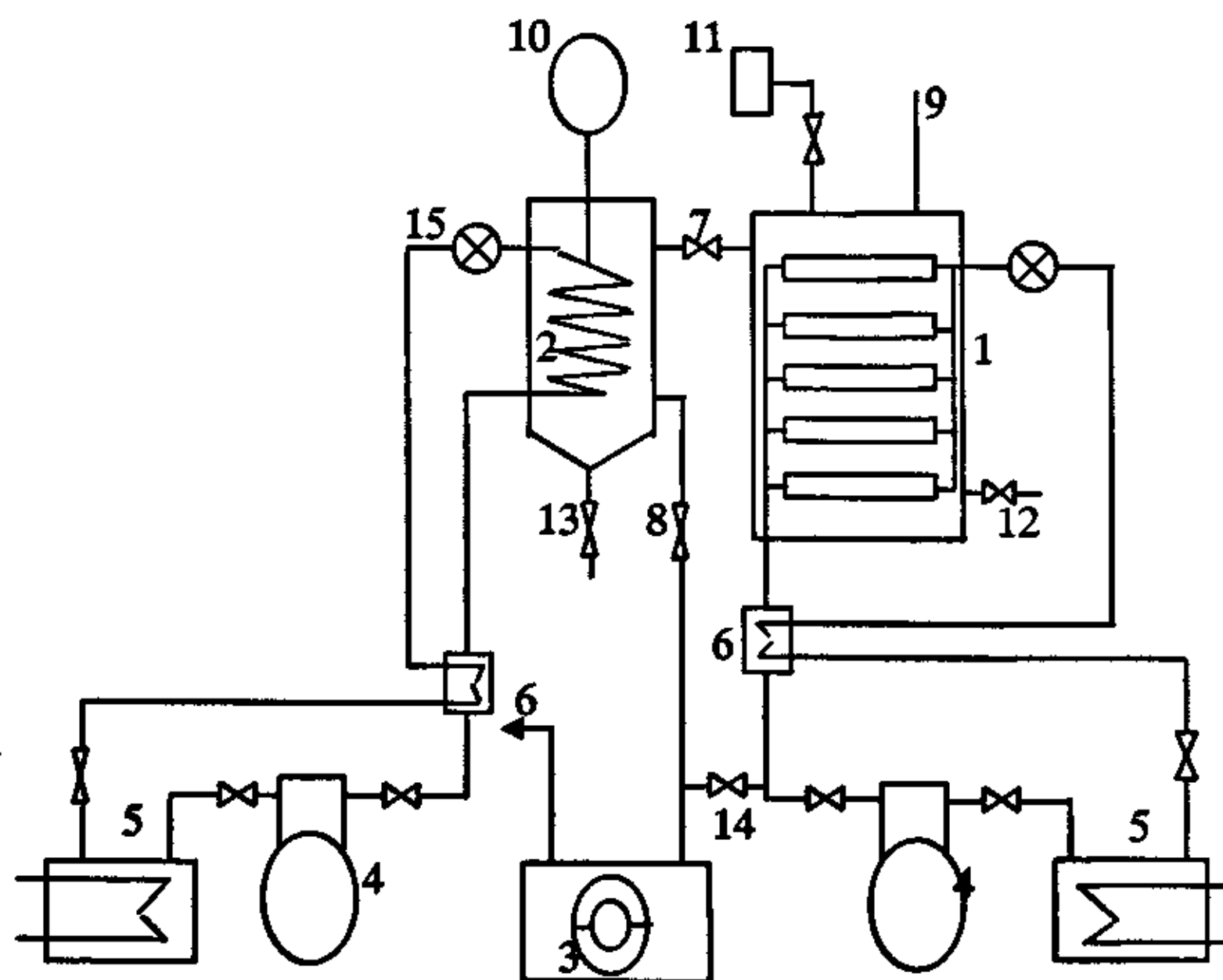


图 2-2 冻干机组成示意图

Fig.2-2 The constituent sketch map of lyophilizer

- 1-冻干箱 2-冷凝器 3-真空泵 4-制冷压缩机 5-水冷却器 6-热交换器 7-冻干箱冷凝阀门
8-冷凝器真空泵阀门 9-板温指示 10-冷凝温度指示 11-真空计 12-冻干箱放气阀门
13-冷凝器放口 14-真空泵放气口 15-膨胀阀

冻干箱、冷凝器、真空管道和阀门，再加上真空泵，构成冻干机的真空系统。冻干箱是一个能够致冷到 -40°C 左右，能够加热到 $+50^{\circ}\text{C}$ 左右的高低温箱，也是一个能抽成真空的密闭容器。它是冻干机的主要部分，需要冻干的产品就放在箱内分层的金属板层上，对产品进行冷冻，并在真空下加温，使产品内的水分升华而干燥。冷凝器同样是一个真空密闭容器，在它的内部有一个较大表面积的金属吸附面，吸附面的温度能降到 -40°C 以下，并且能恒定地维持这个低温。冷凝器的功用是把冻干箱内产品升华出来的水蒸气冻结吸附在其金属表面上。

2.4.5 冷冻干燥的程序

在冻干之前,把需要冻干的产品分装在合适的容器内,一般是玻璃瓶或安瓶,装量要均匀,蒸发表面尽量大而厚度尽量薄些;然后放入与冻干箱尺寸相适应的金属盘内。装箱之前,先将冻干箱进行空箱降温,然后将产品放入冻干箱内进行预冻,抽真空之前要根据冷凝器冷冻机的降温速度提前使冷凝器工作,抽真空时冷凝器应达到 -40°C 左右的温度,待真空度达到一定数值后(通常应达到 $100\mu\text{Hg}$ 以上的真空度),即可对箱内产品进行加热。一般加热分两步进行,第一步加温不使产品的温度超过共熔点的温度;待产品内水分基本干完后进行第二步加温,这时可迅速地使产品上升的规定的最高温度。在最高温度保持数小时后,即可结束冻干。

冻干结束后,要放干燥无菌的空气进入干燥箱,然后尽快地进行加塞封口,以防重新吸收空气中的水分。

2.4.6 分析固体产品的成分

包括:(1)水分 (2)pH (3)全 N 含量 (4) $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量 (5)o-N 含量 (6)C 含量 (7)o-N/全 N (8) $\text{NH}_4\text{-N}$ /全 N (9)C/o-N,除 pH 值外,其他指标检测方法参见前面检测方法。

(1) pH 值测定

A. 仪器:868 型酸度计。

B. 方法:取试样 5g,置于 100mL 烧杯中,加入 50mL 水(煮沸除去 CO_2),均匀搅拌 15min,静置 30min,用 pH 计测量。允许误差:平行样/ $n < 0.2\text{pH}$ 单位

(2) o-N/全 N:表示全 N 中 o-N 含量所占的比例

(3) $\text{NH}_4\text{-N}$ /全 N:表示全 N 中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量所占的比例

(4) C/o-N:表示 C 含量和 o-N 含量的比值

第三章 结果与讨论

3.1 制浆原废液的主要成分

红麻全秆亚铵法制浆废液，是利用红麻原料与亚铵加氧化镁的蒸煮液在高温下蒸煮，使亚铵和红麻中的木素作用，生成易溶的木素磺酸或木素磺酸盐而溶出，使纤维素分离出来成为纸浆，红麻中其它有机物及无机物氮等营养成分，则溶于蒸煮废液中，成为制浆废液。

制浆废液的成分与蒸煮所用的原料种类、原料质量和蒸煮条件密切相关，它会直接影响废液化学改性的结果。由于本实验的废液来源于红麻生产牛皮箱板纸的制浆废液，浆料得率较高，蒸煮条件缓和，蒸煮程度较轻，蒸煮时采用氧化镁而不是尿素等其它含氮元素的缓冲剂，因此与其它原料亚铵法制浆废液相比，多数指标都比较低（如文献^[65]中稻草亚铵法制浆废液的残余亚铵、全 N 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量分别为 8.34g/L、14.49g/L 和 10.64g/L），所以不利于废液氧化改性提高其 o-N 含量。红麻全秆亚铵法制浆原废液的主要成分分析结果如表 3-1 所示。

表 3-1 制浆原废液的主要成分

Table3-1 The main components of raw spent pulping liquor

成分	固形物	残余亚铵	灰分 (无机物)	C	全 N	$\text{NH}_4\text{-N}$	o-N
含量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	131.6	5.68	21.18	28.39	9.58	5.50	4.07

注：原废液的 pH 值为 8.0，各成分的含量是对废液而言，以 g/L 表示

3.2 制浆原废液干固物的主要成分

采用实验部分所叙述的方法，对红麻全秆亚铵法制浆原废液干固物进行主要成分分析，结果见表 3-2。从表 3-2 中的数据可以看出，原废液干固物中有机物占绝干试样重

量的 83.91%，而有机物主要是木素磺酸盐、低聚糖和半纤维素等碳水化合物。此外，还含有一定量的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和蒸煮过程中亚铵与纤维原料中的有机物作用形成的 o-N 。由于含有 7.28% 的 N 元素可被农作物吸收利用，所以红麻全秆亚铵废液可作肥料使用，并且具有缓释肥料特性。

表 3-2 制浆原废液干固物的主要成分

Table3-2 The main components of dry solids of raw spent pulping liquor

干固物	残余亚铵	木素 磺酸铵	糖类、半纤维素等 碳水化合物	有机酸、无机酸等 小分子	灰分 (无机物)	有机物
含量/%	4.32	29.76	52.68	17.56	16.09	83.91

注：干固物的含量是对固形物而言，以%表示，原废液的固形物含量为 131.6g/L，pH 值为 8.0

续表 3-2

干固物	C	全 N	$\text{NH}_4\text{-N}$	o-N
含量/%	21.57	7.28	4.18	3.10

3.3 制浆废液改性（氧化氨解）研究

由于废液来源于生产牛皮箱板纸的制浆废液，蒸煮缓冲剂采用的不是氨水、尿素等含氮元素的缓冲剂，而是氧化镁，所以原废液中全 N、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量较使用氨水、尿素等作缓冲剂的蒸煮废液低。若要使亚铵废液具有更强的缓释性能，则应提高蒸煮废液中 o-N 含量。因亚铵法制浆过程中的铵仍保留在废液里，所以我们首先考虑到在无外加氨水等铵态氮的情况下对亚铵原废液进行化学改性，以达到缓释的性能。

利用氧化作用，可使木素发生侧链与甲氧基脱除反应及芳香核开环，木素分子中形成新的羰基和羧基，再与游离铵进行氨化反应，使氮元素固定到木素大分子链上，形成所谓的有机态氮。这种有机态氮是木素和氮元素共价键型的有机键合，而有机键合氮不是水溶性的，氮不会流失到地下水里，而无机氮是水溶性的，植物会先利用无机氮源，一旦这些水溶性的氮源被利用完了，有机氮只有从有机大分子中释放出来，才能被植物吸收。有机氮不能被农作物迅速吸收，须经微生物降解后才能进入植物体内。由于木质素在土壤中经微生物的分解过程缓慢，养分的释放也是缓慢、平和的，因此肥效持久，

养分利用率高。基于以上这些优点,采用氧化氨解的方法对废液进行改性。

氧化氨解反应中的氧化剂有很多种,目前应用较多的是氧气和过氧化氢,但过氧化氢成本高,所以本实验选用氧气为氧化剂。

大量实验研究证明,影响木质素氧化氨解改性的主要因素有氧化剂用量、氧气压力、氨水用量、反应时间、反应温度等。因此,在亚铵废液改性实验中,主要研究了氧气压力、反应温度、反应时间等因素对红麻全秆亚铵法制浆废液氧化氨解反应的影响。

3.3.1 氧气压力的影响

在没有氧化剂的条件下,木质素单独氨解,基本上不发生氧化降解反应,羧基等主要官能团变化很少,基本上没有破坏木质素的结构^[66],不利于增加有机氮含量。实验研究表明,氧气对木质素的化学加氮起着至关重要的作用^[67]。通入的氧气含量越高,产物中的有机氮含量越高,N引入的速率越快,木质素氧化氨解效果越好。木质素参与氨化反应的主要基团是羰基和羧基^[68,69],氧化氨解反应的过程就是使木质素中羧基和羰基增加,进而与氨发生共价结合的过程^[67]。木质素分子中本来就含有这两个基团,但含量较少。在氧气的作用下,木质素分子中的对香豆酸酯、阿魏酸酯、阿魏酸醚等的酯键和醚键断裂可以形成新的羰基和羧基。氧气含量越高,形成的羰基和羧基就越多,氨化效果就越好。

为了探讨氧化氨解过程中氧气压力对氧化氨解反应的影响,采用条件实验进行。实验中,取 150mL 亚铵制浆原废液于高压釜中,根据文献^[65,67,70]固定反应条件:反应温度 100℃,反应时间 100min,搅拌转速 125r/min,在不同的氧气压力下进行废液氧化氨解反应,反应结束后,检测废液的各项指标。氧气压力对废液氧化后产物的影响如表 3-3 及图 3-1~8 所示。

表 3-3 氧压力对废液各项指标的影响
Table3-3 Effects of oxygen pressure on each index of spent liquor

废液 试样 序号	氧压 /MPa	全 N /%	NH ₄ -N /%	o-N /%	C /%	o-N/全 N /%	NH ₄ -N/全 N /%	C/o-N	pH
原液	0	7.28	4.18	3.10	21.57	42.58	57.42	6.96	8.0
P ₁	0.4	7.22	4.04	3.18	21.04	44.04	55.96	6.62	5.7
P ₂	0.8	7.24	3.95	3.29	18.39	45.44	54.56	5.59	5.4
P ₃	1.2	7.24	3.91	3.33	16.66	45.99	54.01	5.00	5.1
P ₄	1.6	7.26	3.89	3.37	8.18	46.42	53.58	2.43	4.9

注:其他反应条件:反应温度 100℃, 反应时间: 100min, 原废液浓度: 12.4%, 搅拌速度 125r/min

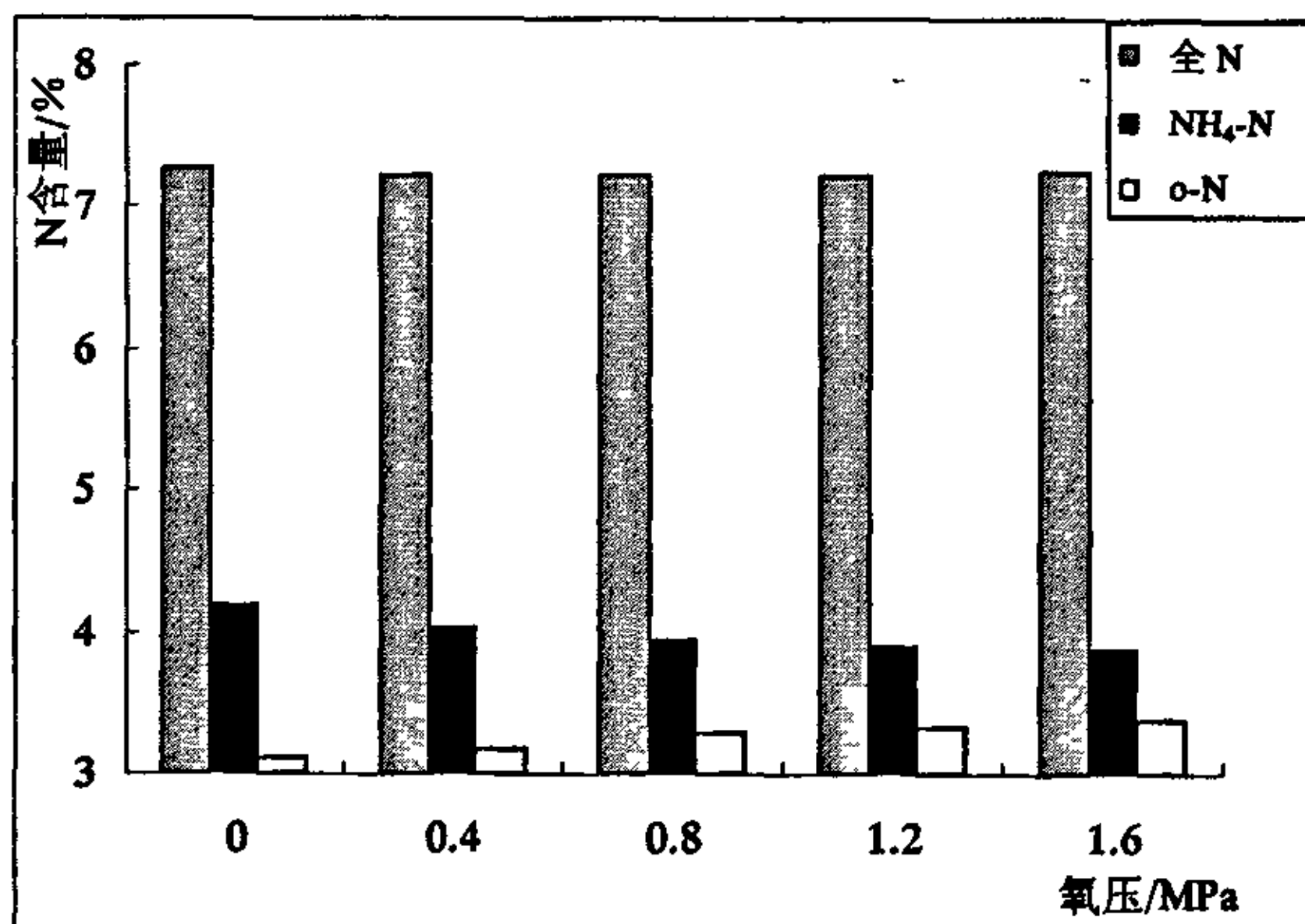


图 3-1 氧压对废液中 N 含量的影响
Fig.3-1 Effects of oxygen pressure on the content of nitrogen

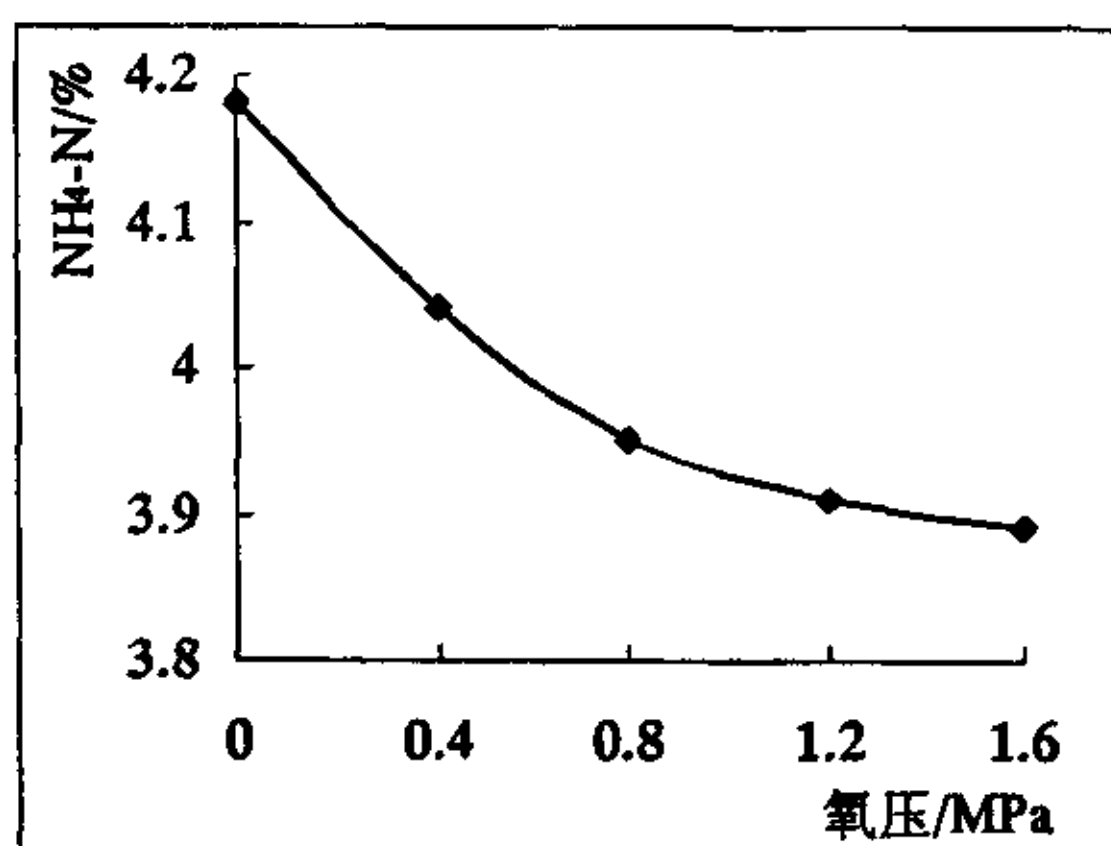


图 3-2 氧压对废液中 NH₄-N 含量的影响
Fig.3-2 Effects of oxygen pressure on the Content of ammonium nitrogen

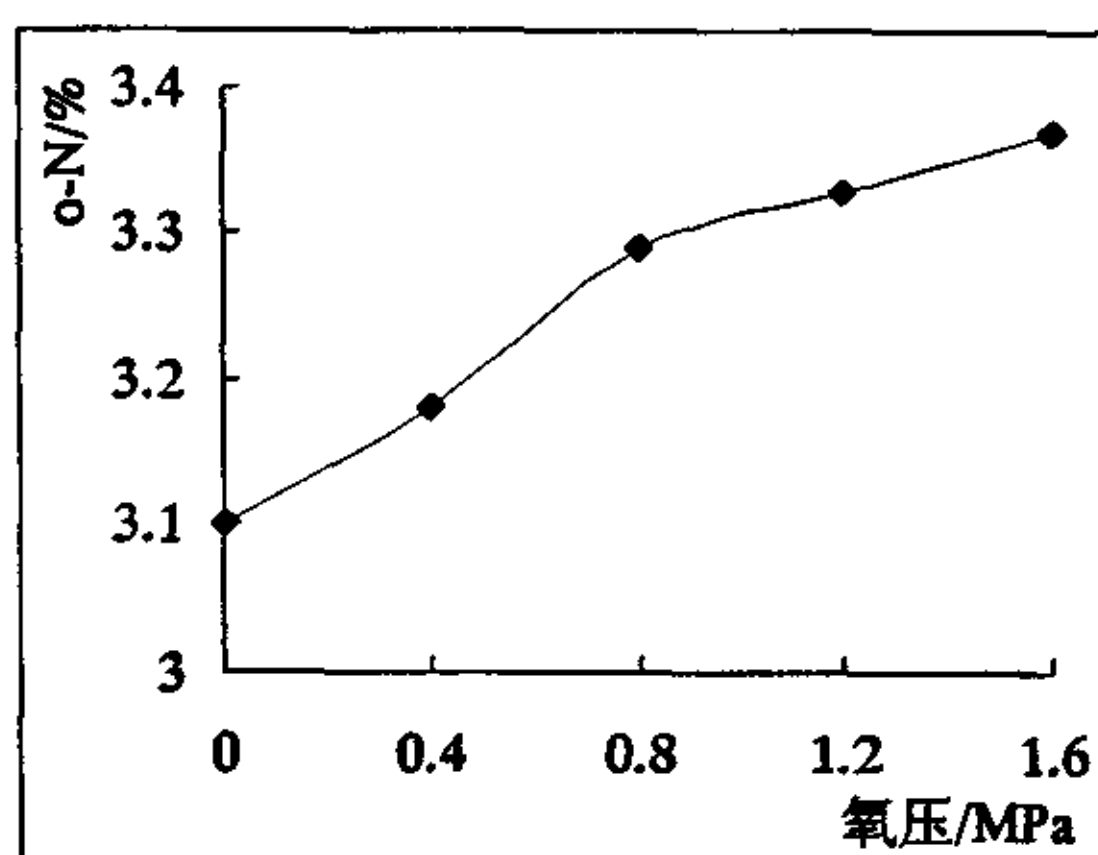


图 3-3 氧压对废液中 o-N 含量的影响
Fig.3-3 Effects of oxygen pressure on the content of organic nitrogen

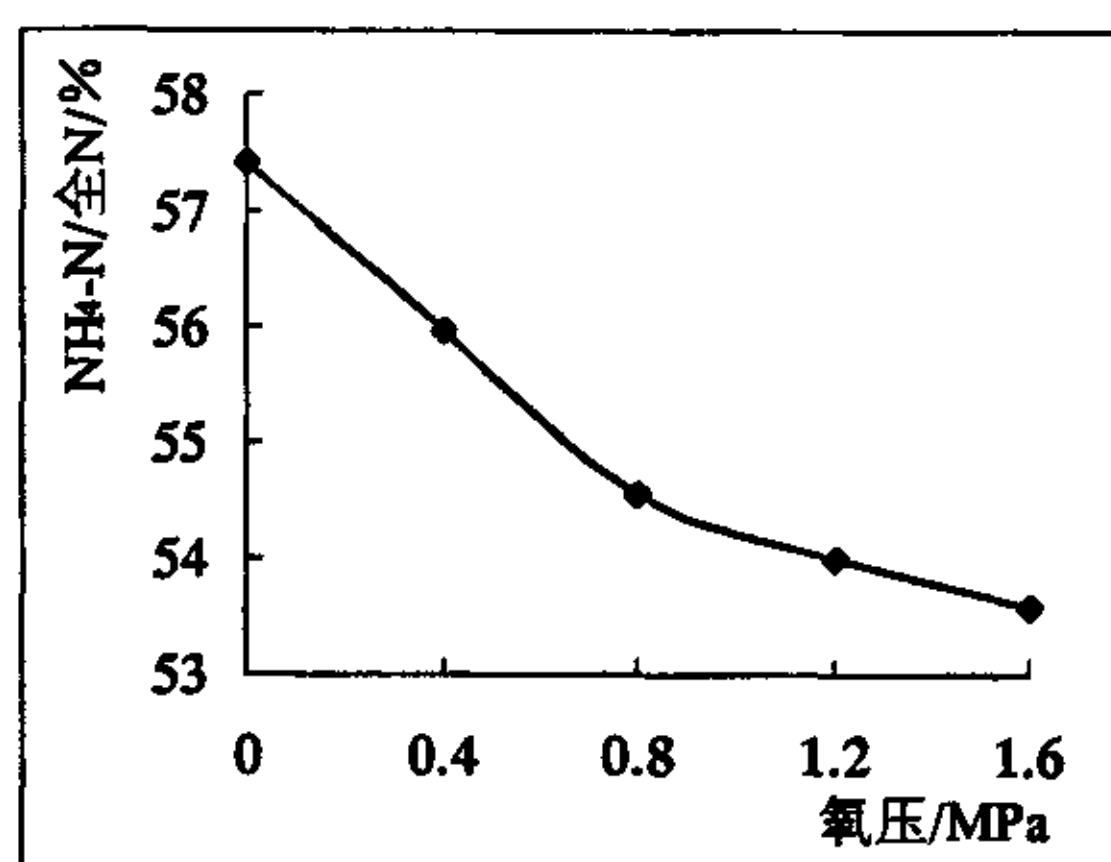


图 3-4 氧压对废液中 NH₄-N/全 N 含量的影响
Fig.3-4 Effects of oxygen pressure on the content of ammonium nitrogen/total nitrogen

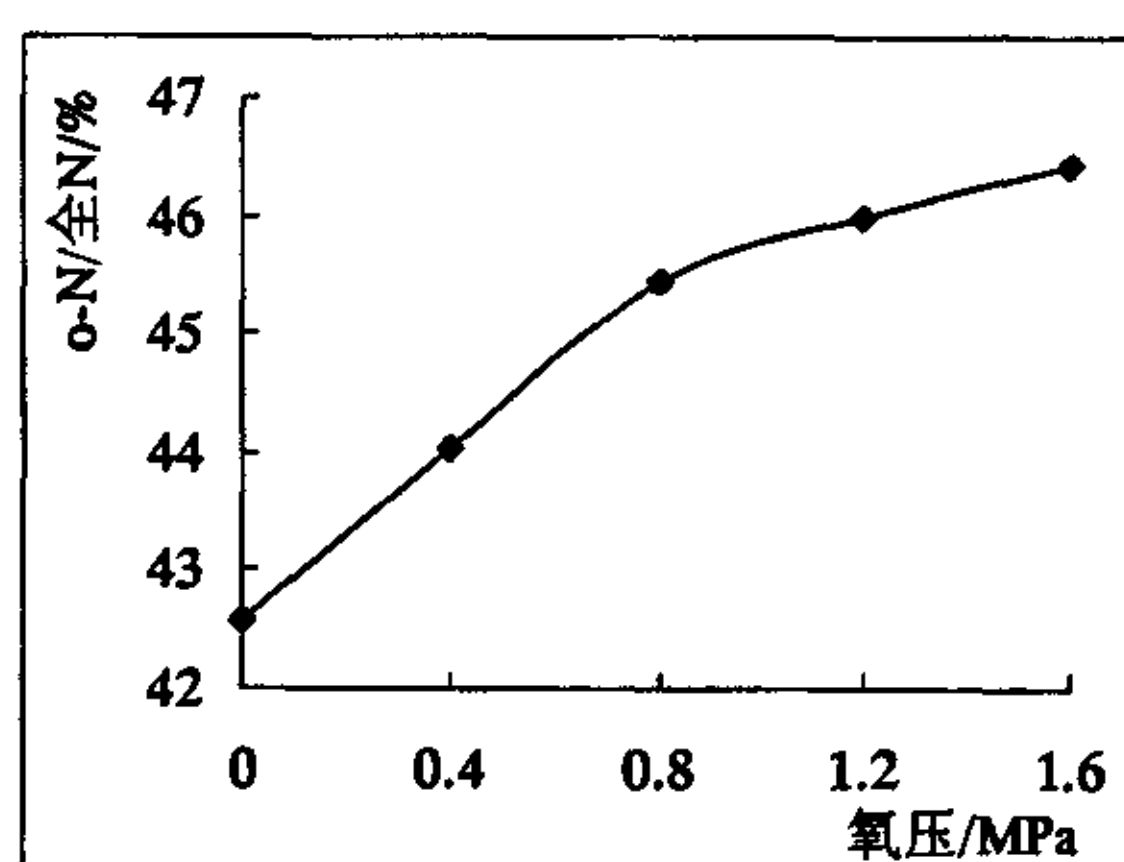


图 3-5 氧压对废液中 o-N/全 N 含量的影响
Fig.3-5 Effects of oxygen pressure on the content of organic nitrogen/total nitrogen

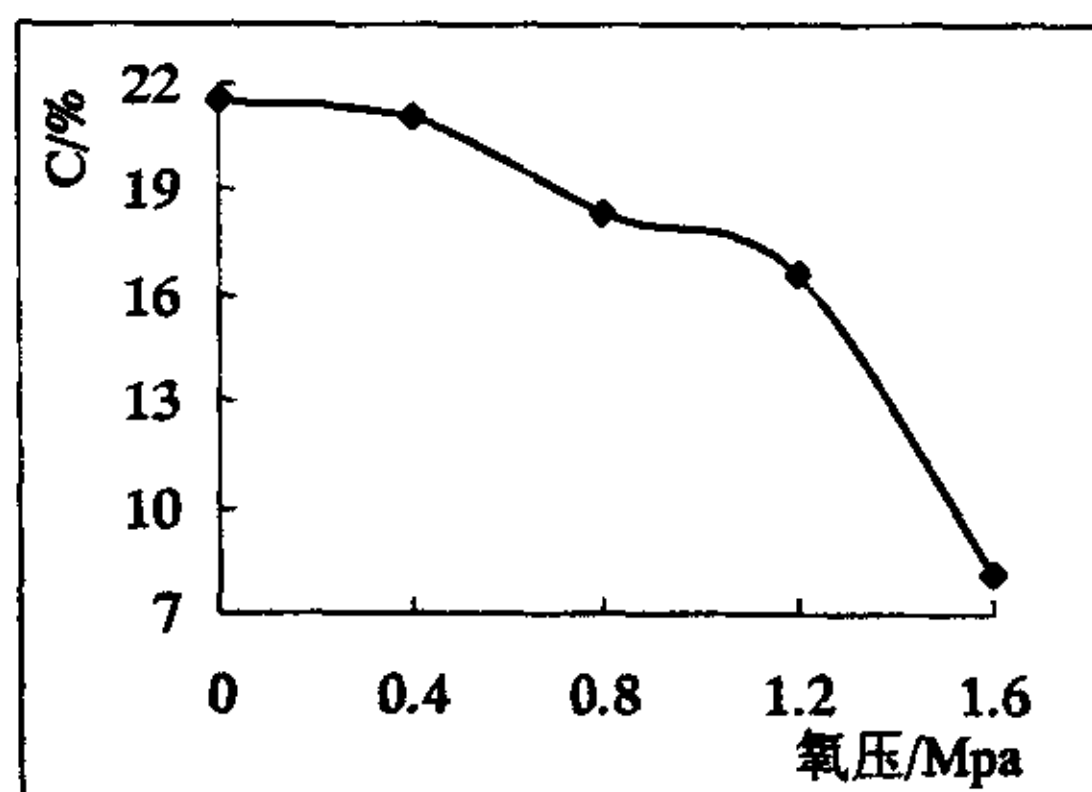


图 3-6 氧压对废液中 C 含量的影响
Fig.3-6 Effects of oxygen pressure on the content of organic carbon

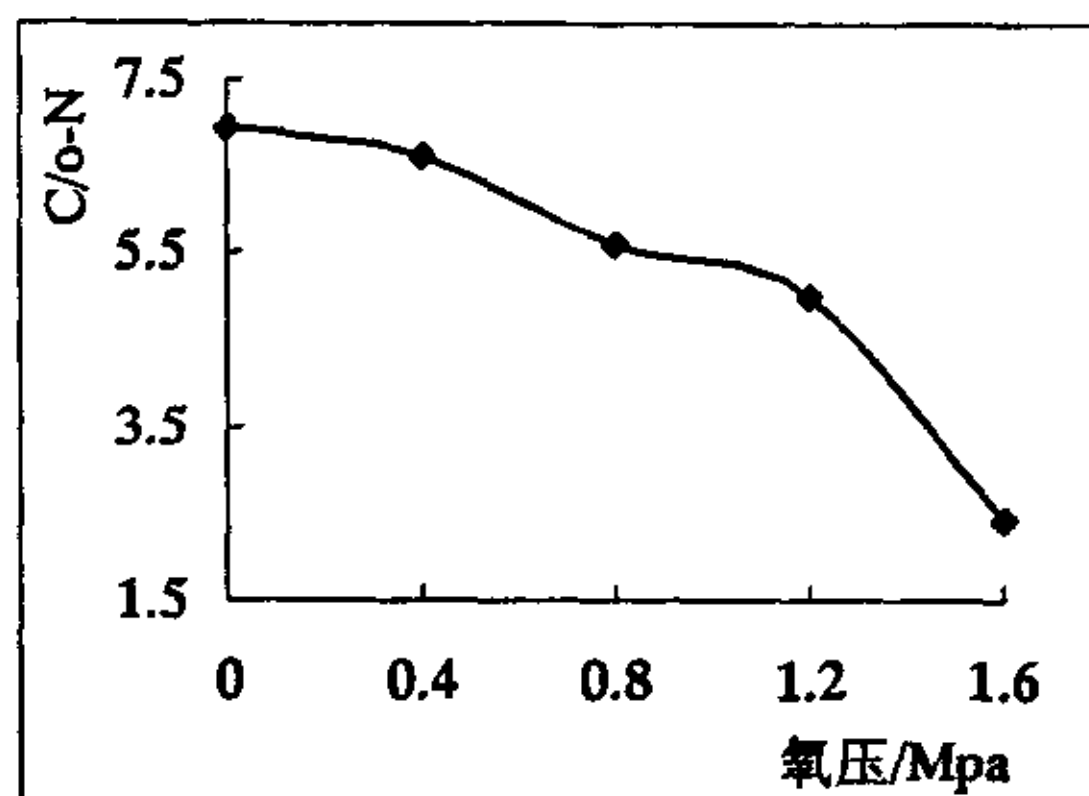


图 3-7 氧压对废液中 C/o-N 比的影响
Fig.3-7 Effects of oxygen pressure on the ratio of organic carbon to organic nitrogen

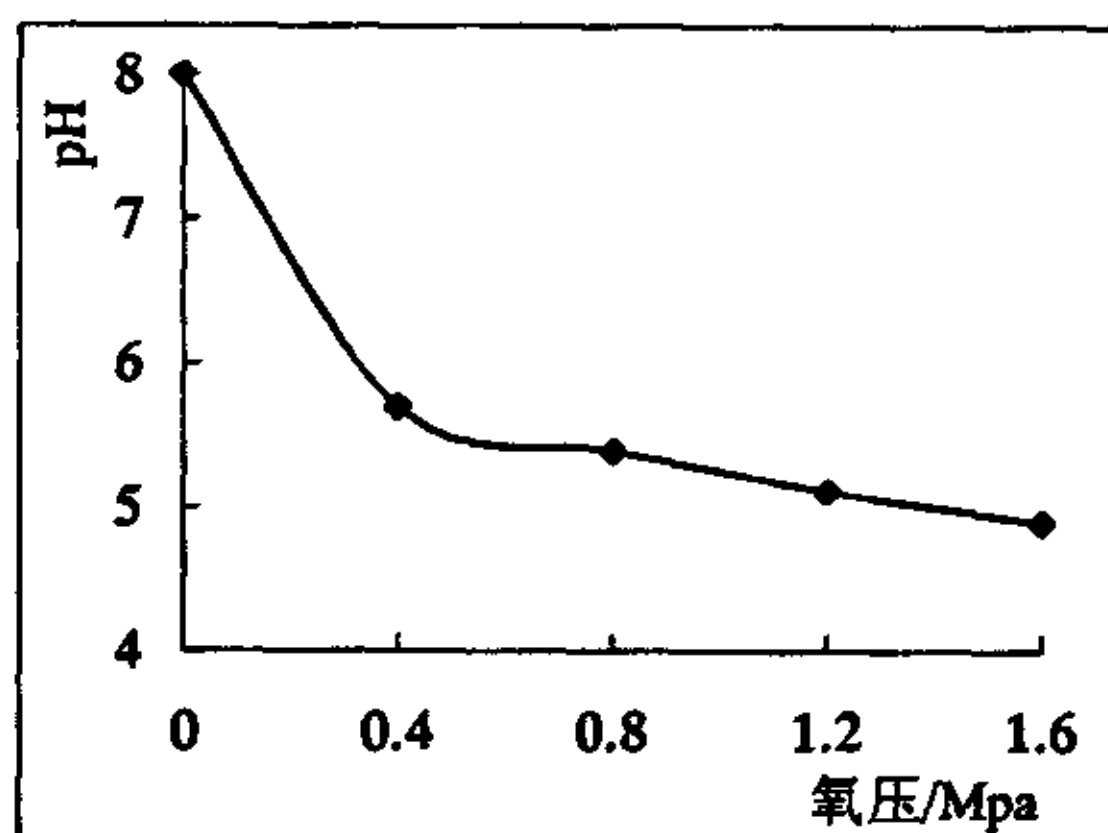


图 3-8 氧压对废液 pH 值的影响
Fig.3-8 Effects of oxygen pressure on pH value

由表 3-3 可以看出,改性后的产物中全 N 含量均略低于原废液,主要原因是废液进行氧化反应的过程中,反应温度较高,即使反应结束自然冷却一段时间,提取废液时釜内仍有余温,结果导致少量的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 挥发损失,所以改性后的产物中全 N 含量会略有降低。

氧气压力值升高说明釜内氧气含量增加。由图 3-2~5 所示的氧气压力值与亚铵废液氧化氨解产物氮含量的关系可见,随着氧气用量的增加,反应产物的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量呈减少趋势,而 o-N 含量呈增加趋势。这说明氧气的增加有助于废液中的木质素苯基丙烷苯环状结构发生断裂,形成更多的羧基和羰基,从而使木质素结合更多的氨。 NH_4^+ 与羧基生成羧酸铵盐,部分羧酸铵盐进一步脱水成为酰胺或酰亚胺,使部分 $\text{NH}_4\text{-N}$ 转变成了 o-N , o-N 含量增加, $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量减少。因而 o-N 占全 N 的比例升高, $\text{NH}_4\text{-N}$ 占全 N 的比例下降。

从图 3-6 可发现,反应产物的 C 含量明显下降。碳原子的消除是因为氧化氨解反应过程中生成了二氧化碳和其它挥发性产物,如甲酸和乙酸、甲醇等等。

氧气压力值从 0MPa 增加到 1.2MPa, C 与 o-N 之间的关系变化缓慢,但当氧气压力值大于 1.2MPa 时, C/ o-N 比值迅速下降。相关研究^[71]表明,当氧压达到一定值时,木质素氧化氨解反应过程中,每引入 1mol 氮,就会生成更多的二氧化碳。因此正如图 3-7 所示,随着氧气压力值的升高, C/ o-N 比始终呈下降趋势。

图 3-8 是废液氧化改性过程中 pH 值的变化情况。产物的 pH 值由最初的 8.0 降至 4.9,也就是说亚铵废液从碱性变成了酸性。主要原因是氧化反应过程中木质素苯基丙烷结构断裂生成了羧基。反应初始,氧压值较低,生成的羧基含量较少,废液以无机反应为主, NH_4^+ 与废液中少量的羧基基团结合成羧酸铵盐,此时以铵态氮形式存在的氮素相对多一些, pH 值较高。当氧压逐渐增加时,木质素结构破坏程度加深,有机反应加剧,产物的 o-N 含量增加, $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量减少,废液的 pH 值呈下降趋势。另外减少的 C 部分转变成了甲酸、乙酸等有机酸,也是导致废液 pH 值下降的原因之一。

当氧压由 1.2MPa 增至 1.6MPa 时, o-N 含量增加幅度很小,而且当氧压达到 1.6MPa 时,改性后的废液中出现了黑液沉淀物,这可能是废液中的木素磺酸盐等有机物在高压条件下发生了缩合反应。因此,废液氧化改性的较佳氧压值为 1.2MPa。

3.3.2 反应温度的影响

对以氧气为氧化剂的氧化氨解反应而言,木质素在较高的反应温度下反应有利于提高产物的氮含量^[57]。动力学研究表明,提高反应温度也可提高氮引入的速率和氮的最大引入量^[71]。因此反应温度在氧化氨解反应中是一个重要因素。

为了探讨温度对氧化氨解的影响,在已取得的氧压值 1.2MPa 的条件下,采用反应时间 100min,转速 125r/min 的固定条件,对反应温度进行条件实验并测其各项指标,

其结果如表 3-4 所示；其对各指标的影响如图 3-9~16。反应时取 150mL 红麻全秆亚铵制浆原废液，在高压釜内进行。

表 3-4 反应温度对废液各项指标的影响
Table3-4 Effects of oxygen pressure on each index of spent liquor

废液 试样 序号	反应 温度 /℃	全 N /%	NH ₄ -N /%	o-N /%	C /%	NH ₄ -N/全 N /%	o-N /全 N /%	C/o-N	pH
原液	0	7.28	4.18	3.10	21.57	57.46	42.54	6.96	8.0
T ₁	60	7.25	3.95	3.30	18.07	54.48	45.52	5.48	6.4
T ₂	80	7.24	3.93	3.31	17.69	54.28	45.72	5.34	5.5
T ₃	100	7.24	3.90	3.34	16.58	53.87	46.13	4.96	5.0
T ₄	120	7.24	3.85	3.39	15.08	53.18	46.82	4.45	4.6
T ₅	140	6.84	3.74	3.10	11.70	54.68	45.32	3.77	4.0

注:其他反应条件:氧气压力 1.2Mpa, 反应时间: 100min, 原废液浓度: 12.4%, 搅拌速度 125r/min

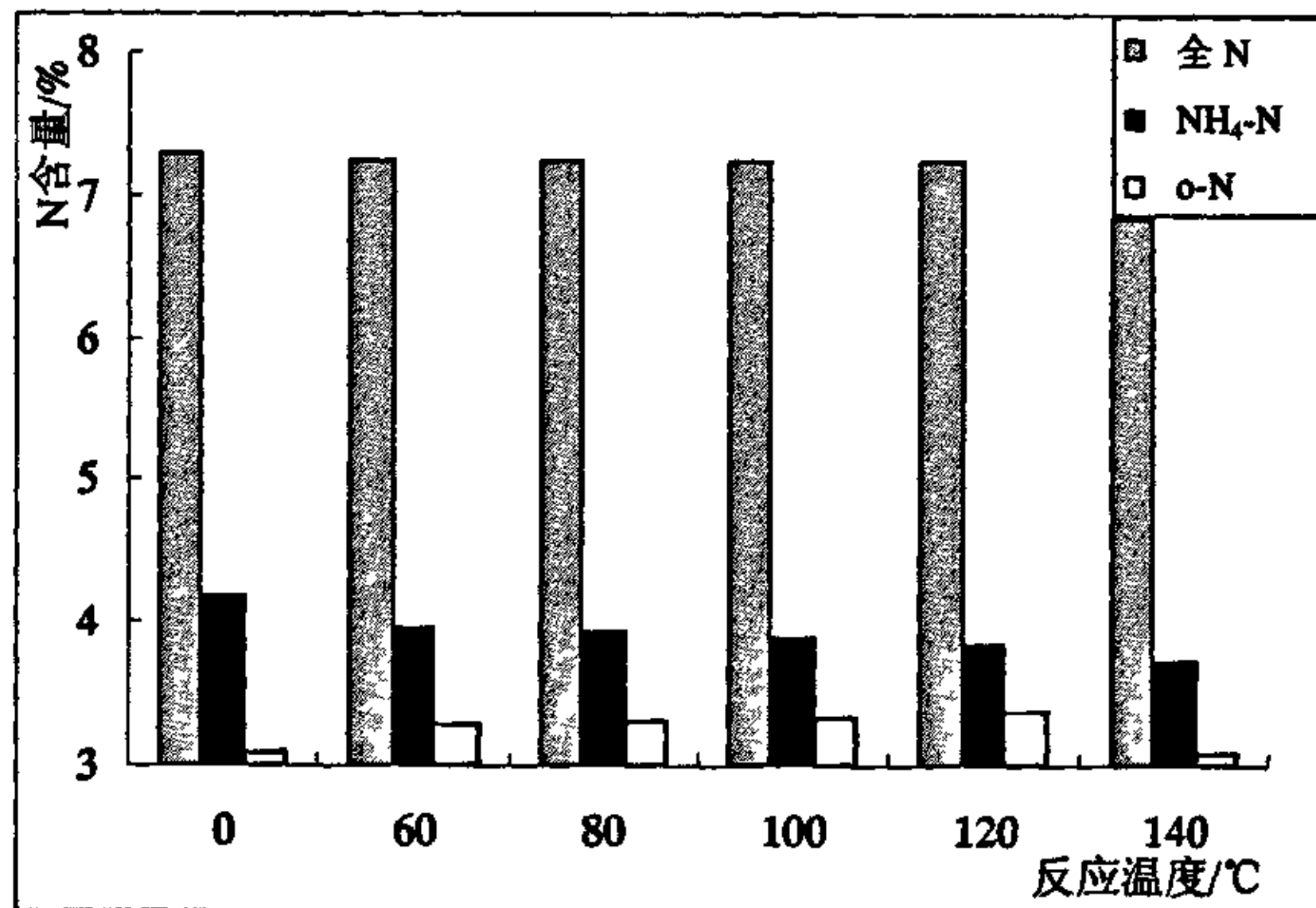


图 3-9 反应温度对废液 N 含量的影响
Fig.3-9 Effects of reaction temperature on the content of nitrogen

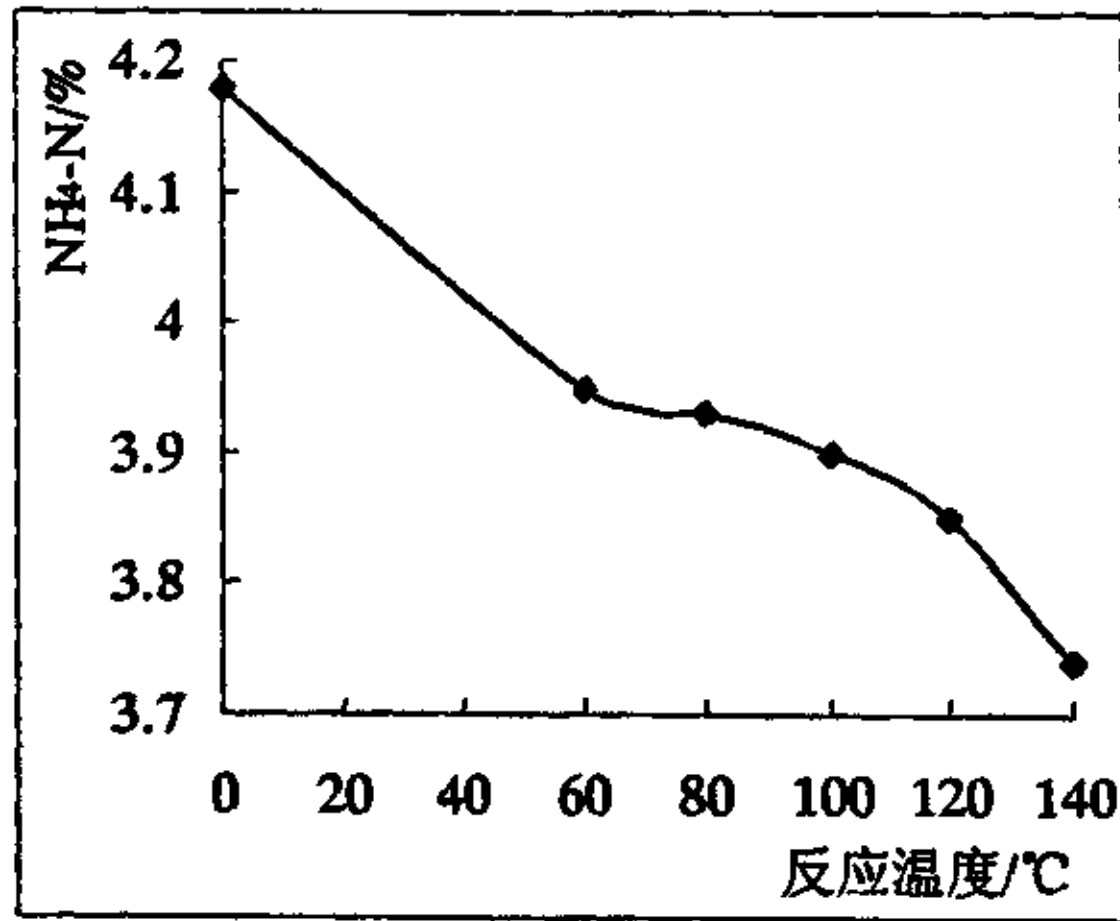


图 3-10 反应温度对废液中 NH₄-N 含量的影响
Fig.3-10 Effects of reaction temperature on the content of ammonium nitrogen

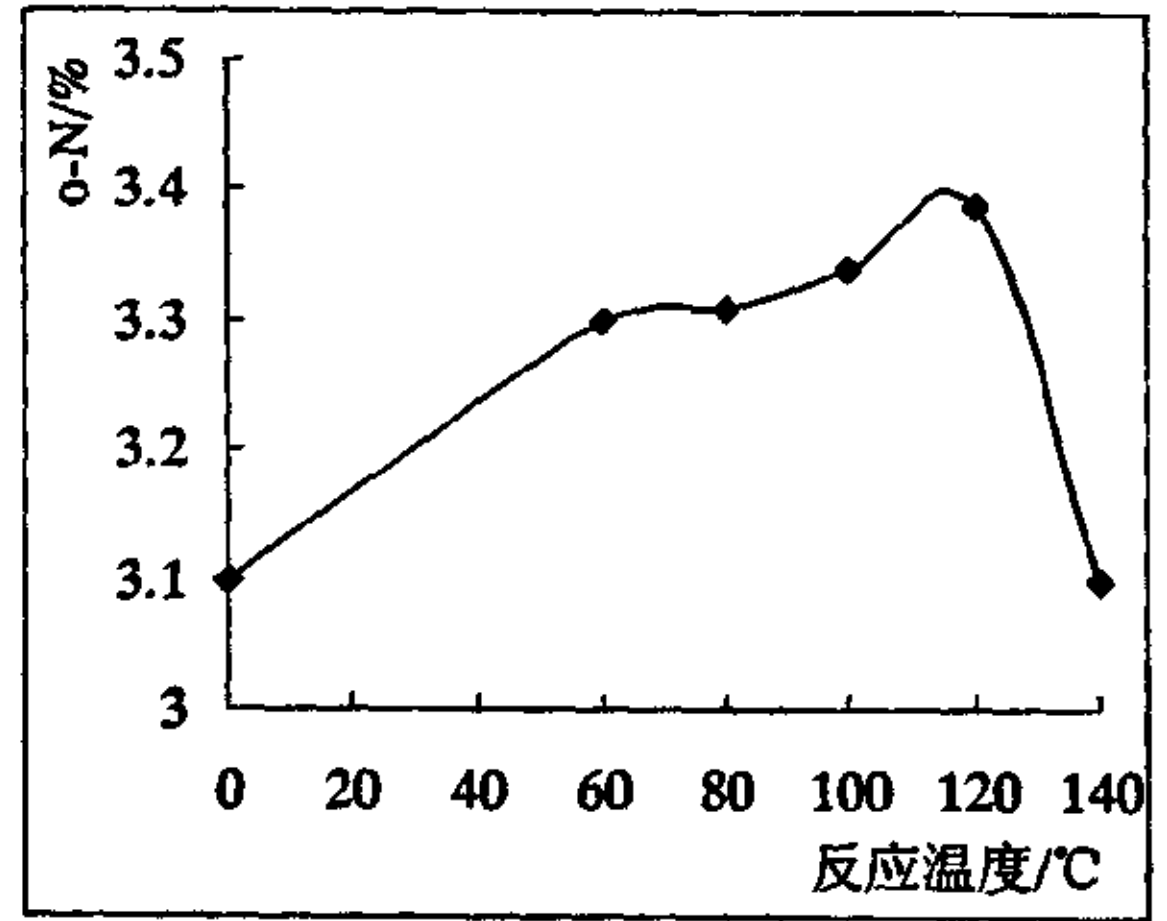


图 3-11 反应温度对废液中 o-N 含量的影响
Fig.3-11 Effects of reaction temperature on the content of organic nitrogen

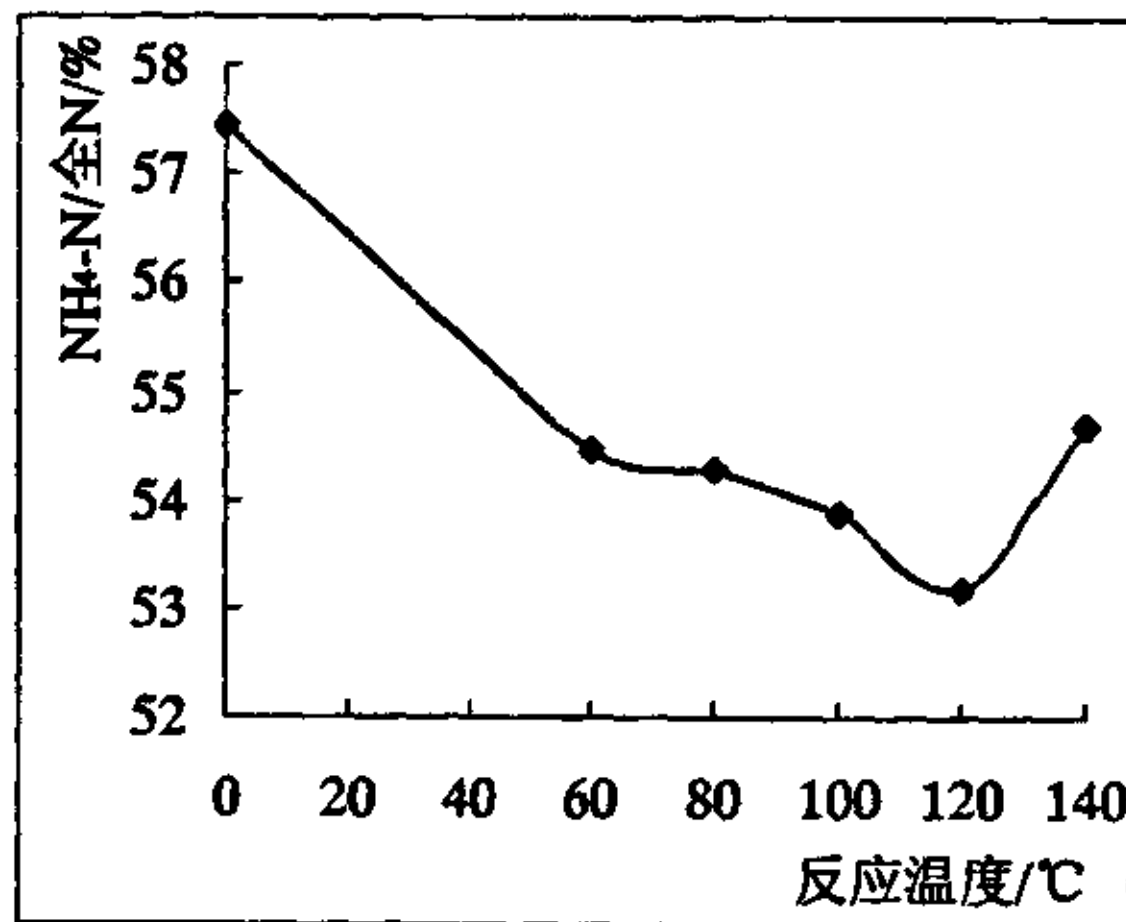


图 3-12 反应温度对废液中 NH₄-N/全 N 含量的影响
Fig.3-12 Effects of reaction temperature on the content of ammonium nitrogen/total nitrogen

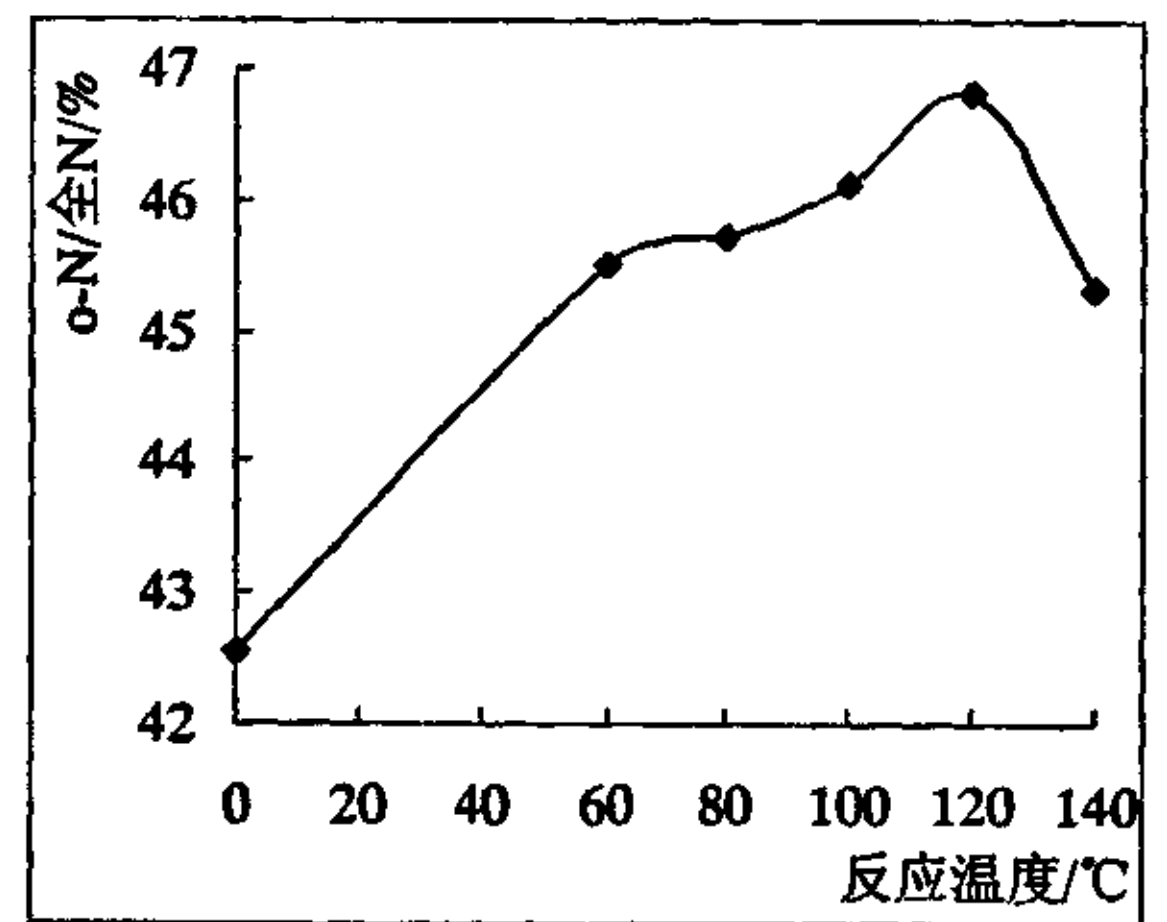


图 3-13 反应温度对废液中 o-N/全 N 含量的影响
Fig.3-13 Effects of reaction temperature on the content of organic nitrogen/total nitrogen

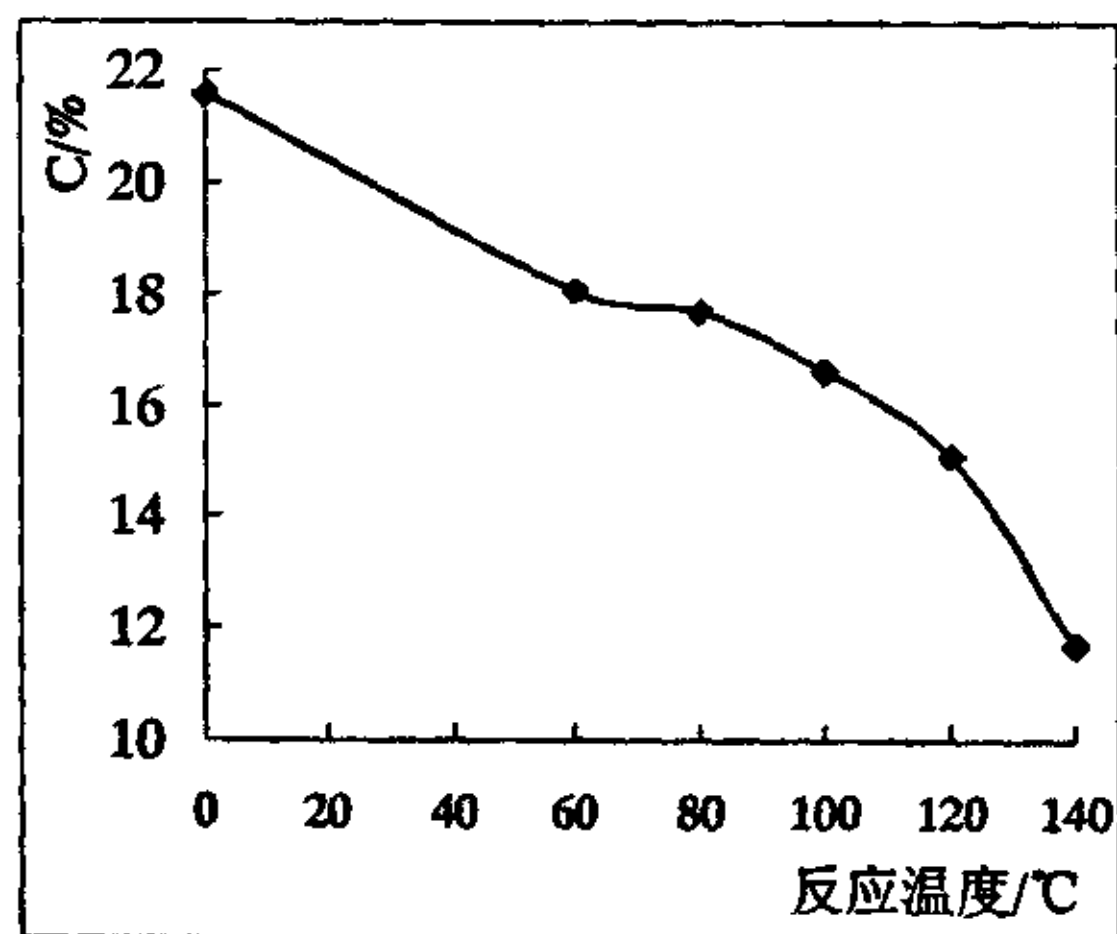


图 3-14 反应温度对废液中 C 含量的影响
Fig.3-14 Effects of reaction temperature on the content of organic carbon

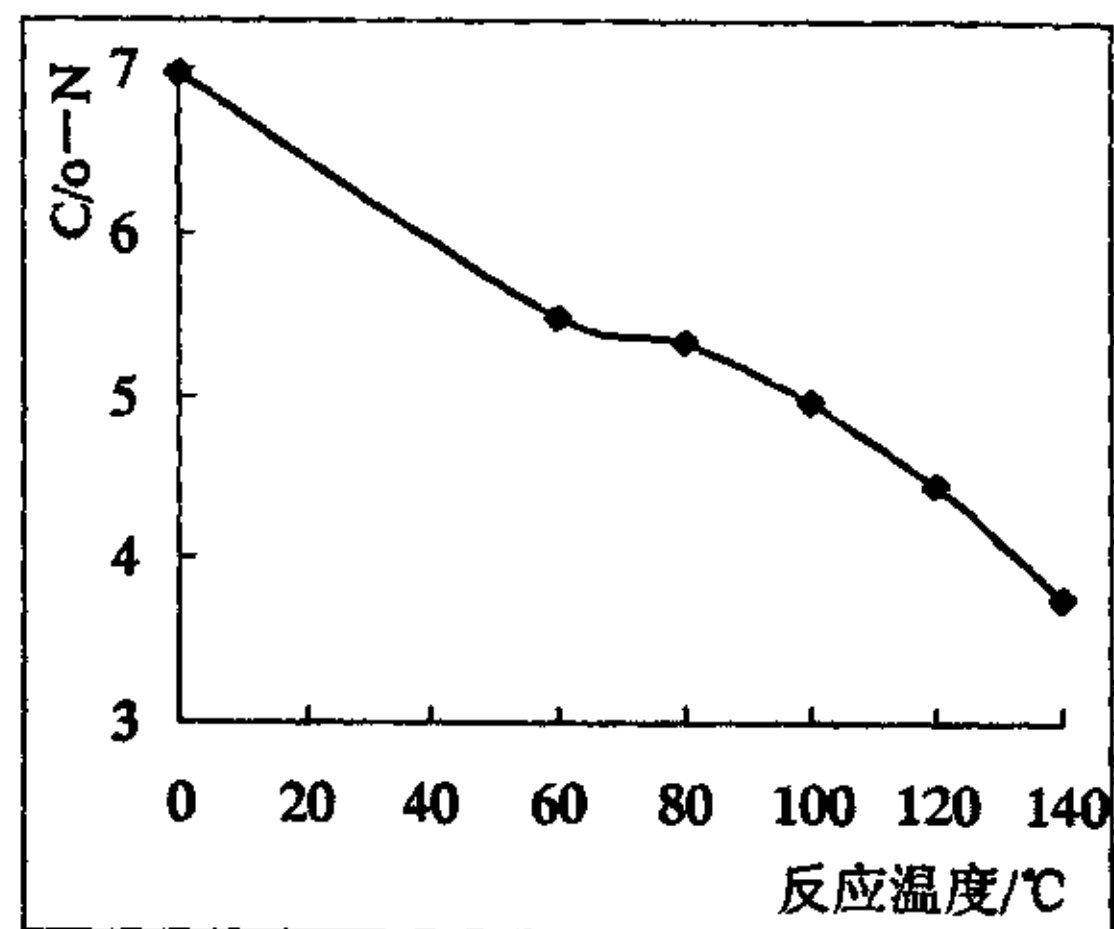


图 3-15 反应温度对废液中 C/o-N 比的影响
Fig.3-15 Effects of reaction temperature on the ratio of organic carbon to organic nitrogen

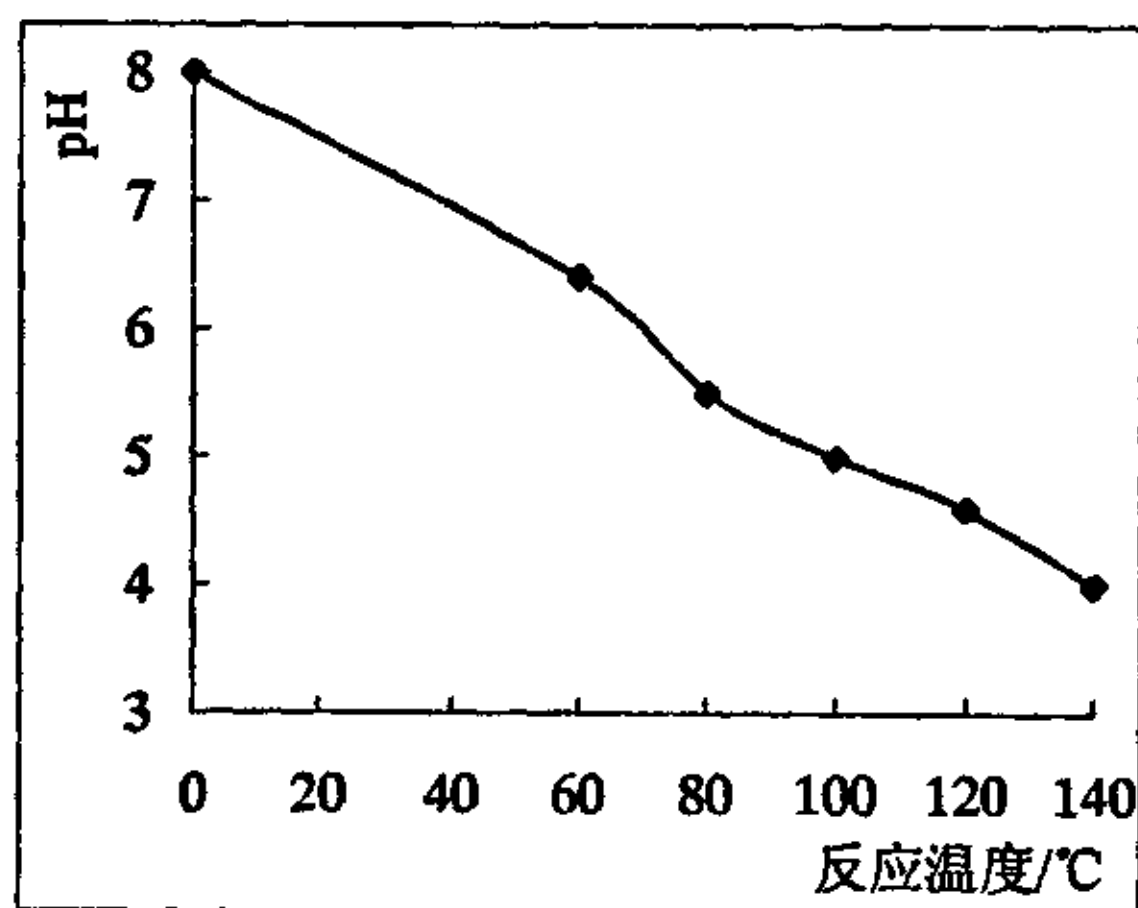


图 3-16 反应温度对废液 pH 值的影响
Fig.3-16 Effects of reaction temperature on pH value

从氧化氨解反应的机理可知，木质素氧化氨解产物中的氮素主要是以 $-NH_2$ 、

-CONH₂ 以及环键合氮等形式存在。而氮元素的引入主要发生在芳环氧化裂化后与氨结合, 形成-COONH₄, -COONH₄ 再进一步脱水形成-CONH₂ 等。

-COONH₄ 脱水反应是吸热反应, 较高的氧气压力和反应温度有利于提高亚铵废液改性产物的 o-N 含量, 但从图 3-11 可以看出, 改性产物的 o-N 含量并不是随着反应温度的升高而一直增加, 而是温度为 120℃ 时达到最大值。当温度超过 120℃ 时, o-N 含量和全 N 含量均明显减少。这种变化趋势不同于氧气压力对亚铵废液改性产物的影响。分析此现象的原因是, 温度较低时, 随着温度的升高液体分子间的碰撞加剧, 具有活化能的碰撞(也就是有效碰撞)次数增多。提高反应温度对于-COONH₄ 的脱水反应有利, 可使更多的氮素引入到木质素结构中。所以在较低温度时, 随着反应温度的升高, 产物的 NH₄-N 含量下降, o-N 含量增加, 如图 3-10~11 所示。当温度超过 120℃ 时, NH₄⁺ 电离产生易挥发性物质 NH₃, 随着温度的升高, 大量的 NH₃ 转移到气相中(压力表数值升高), 使液相中 NH₄⁺ 的浓度大幅度下降, 影响了氧化氨解反应的速率, 使产物的 o-N 含量和全 N 含量下降。

C/o-N 比会影响植物从有机肥料中吸收氮素。研究表明^[72], 植物吸收氮量随 C/o-N 比的减少而增加。C/o-N 比大于 25 时, 生物降解受阻, 微生物没有足够的胺来产生肽; C/o-N 比为 20~22 时, 木质素才能通过生物降解获得氮的释放, 植物才开始吸收有机肥料中的氮素; 但只有 C/o-N 比下降到 14 时, 植物吸收氮量才急剧增加。因此, C/o-N 比小于 14 作为评价有机肥料能否供应植物氮素的临界值。图 3-14~15 是反应温度对氧化产物的 C 和 C/o-N 比的影响。反应过程中, C/o-N 比始终呈下降趋势, 当温度为 120℃ 时, C/o-N 比已降到 4.45, 完全可作为肥料使用。反应温度对 C/o-N 比的影响可通过高温下的脱羧作用来解释^[71]。氧化反应过程中木质素有脱羧反应发生, 产生了低分子有机酸。由于反应温度较高, 部分有机酸又变成了二氧化碳, 导致 C 含量减少了约 10%, C/o-N 比下降。有机酸的生成使 pH 值下降。

当反应温度超过 120℃ 时, 产物中也出现了黑色沉淀物, 说明在高温条件下, 废液中的有机物同样会发生缩合反应。温度越高, 缩合反应越大。所以为了提高 o-N 含量, 应尽量避免太高的温度。当温度达到 120℃ 时, 废液中 o-N 含量最高。因此, 废液氧化改性的较佳温度选为 120℃。

3.3.3 反应时间的影响

反应时间对废液氧化改性的影响实验结果列于表 3-5 中。实验时仍取 150mL 原废液

于高压釜内，固定反应条件为：氧压 1.2MPa，反应温度 120℃，转速 125r/min。当反应温度达到 120℃时开始计时，考察不同的反应时间对产物的影响。反应时间对各指标的影响如图 3-17~24 所示。

氧气作氧化剂，氧气在废液中的传输是气液传质，由分子状态的氧气作用于废液中的活性基团，传输和作用速度慢，因而短时间的保温不利于氨化反应的进行^[73]。较长的保温时间，更利于废液中氮元素的引入。

根据氧气压力和反应温度对废液氧化产物的影响分析，我们知道高温高压条件下，随着反应时间的延长，废液中会有少量的 NH_4^+ 转变成 NH_3 挥发损失掉，引起氮元素流失。但随着氧化反应的进行，C 含量也会减少，造成废液固形物浓度略有下降，因此两者对产物中全 N 所占的比例的影响可以相互抵消。结合图 3-17，我们知道反应时间对产物全 N 含量几乎没有什么影响。

表 3-5 反应时间对废液中各项指标的影响
Table 3-5 Effects of reaction time on each index of spent liquor

废液 试样 序号	反应 时间 /min	全 N /%	$\text{NH}_4\text{-N}$ /%	o-N /%	C /%	$\text{NH}_4\text{-N}/\text{全 N}$ /%	o-N/全 N /%	C/o-N	pH
原液	0	7.28	4.18	3.10	21.57	57.46	42.54	6.96	8.0
t_1	40	7.20	4.00	3.20	20.55	55.57	44.43	6.42	4.9
t_2	60	7.22	3.94	3.28	17.07	54.63	45.37	5.20	4.6
t_3	80	7.24	3.88	3.36	15.24	53.60	46.40	4.54	4.6
t_4	100	7.24	3.84	3.40	15.01	53.04	46.96	4.41	4.6
t_5	120	7.20	3.83	3.37	12.21	53.19	46.81	3.62	4.5

注：其他反应条件是氧压 1.2 Mpa，反应温度 120℃，原废液浓度 12.4%，搅拌 125r/min

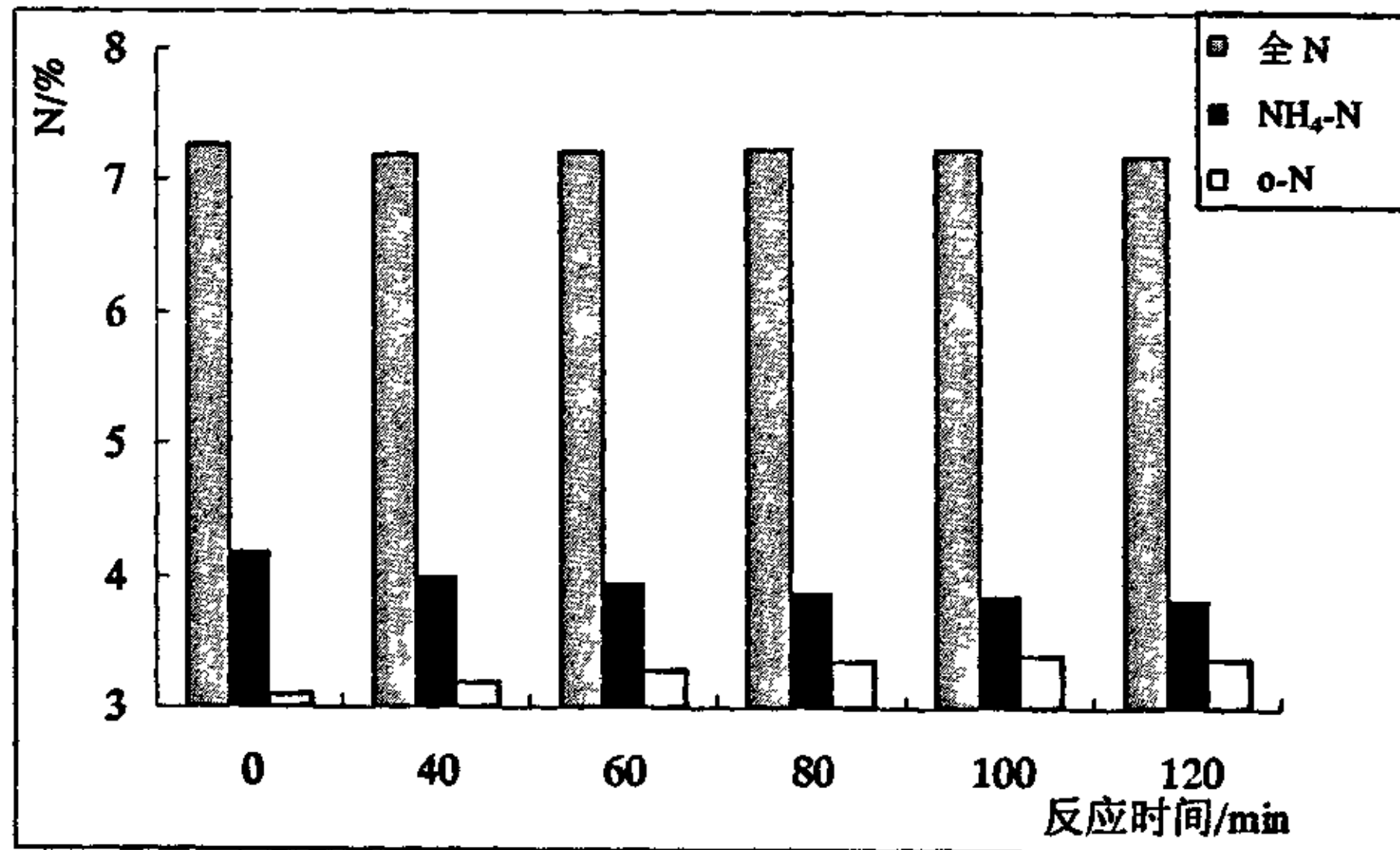


图 3-17 反应时间对废液 N 含量的影响
Fig.3-17 Effects of reaction time on the content of nitrogen

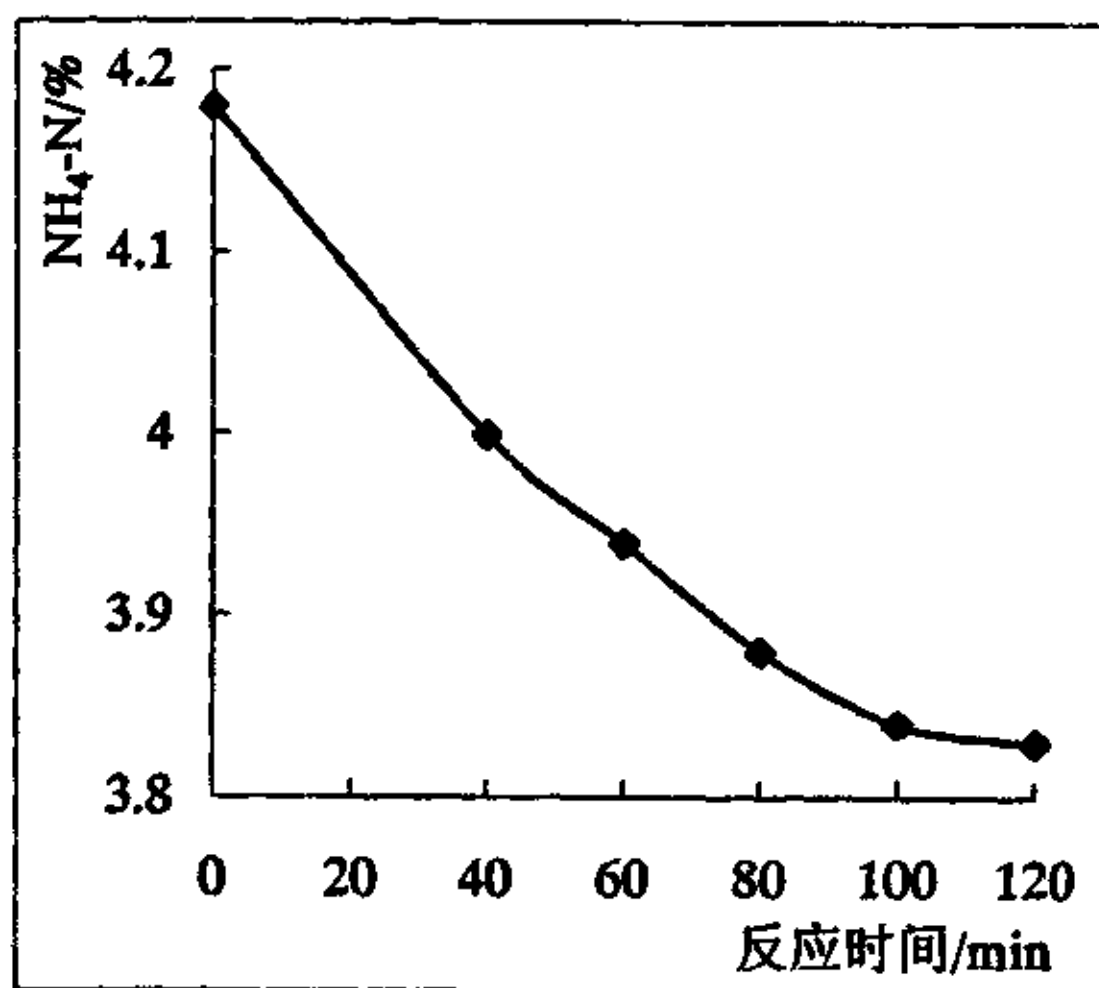


图 3-18 反应时间对废液中 NH₄-N 含量的影响
Fig.3-18 Effects of reaction time on the content of ammonium nitrogen

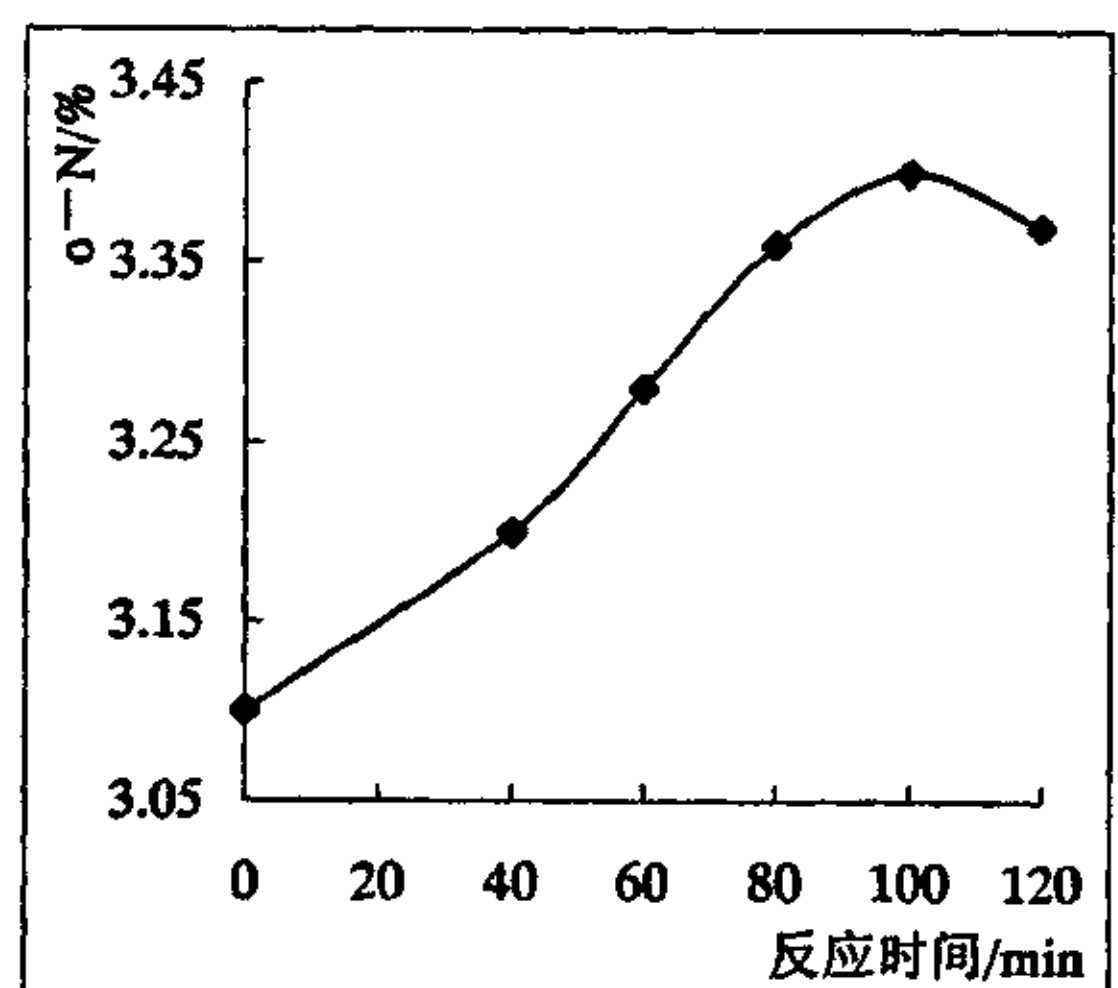


图 3-19 反应时间对废液中 o-N 含量的影响
Fig.3-19 Effects of reaction time on the content of organic nitrogen

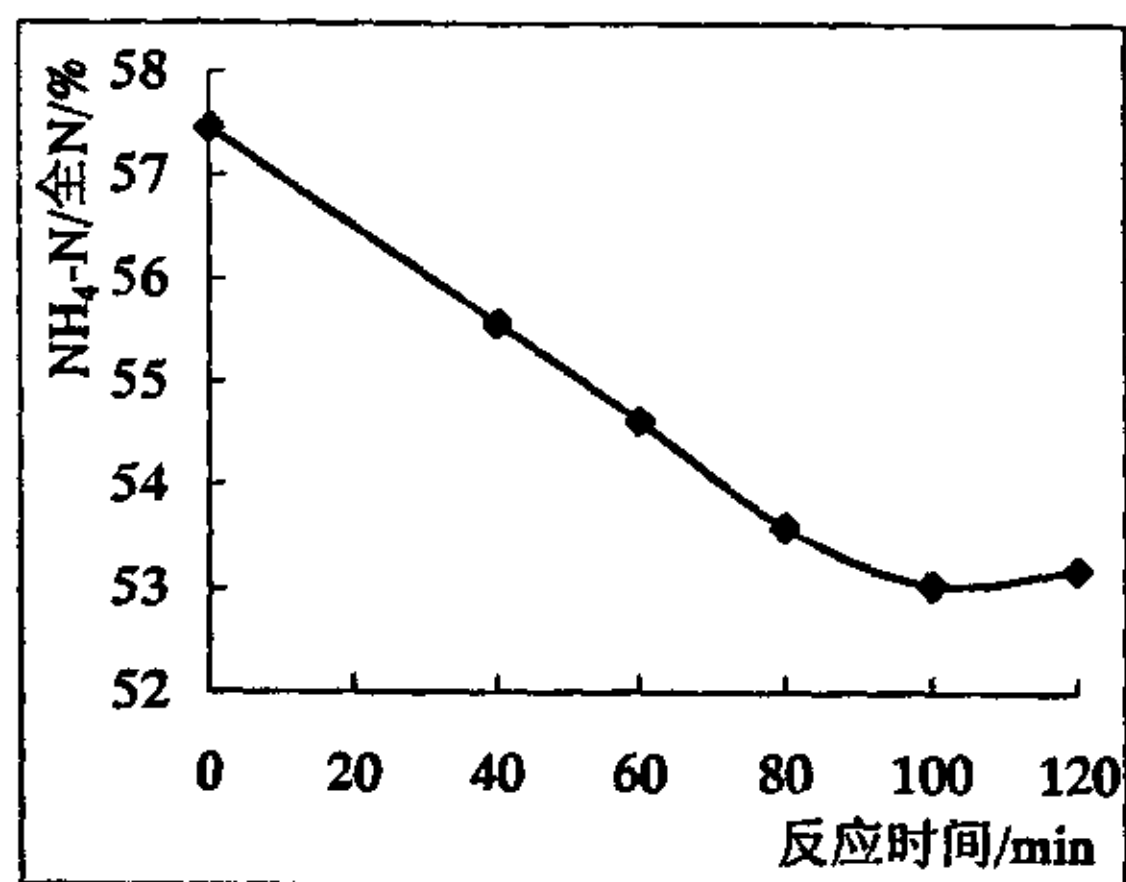


图 3-20 反应时间对废液中 NH₄-N/全 N 含量的影响
Fig.3-20 Effects of reaction time on the content of ammonium nitrogen/total nitrogen

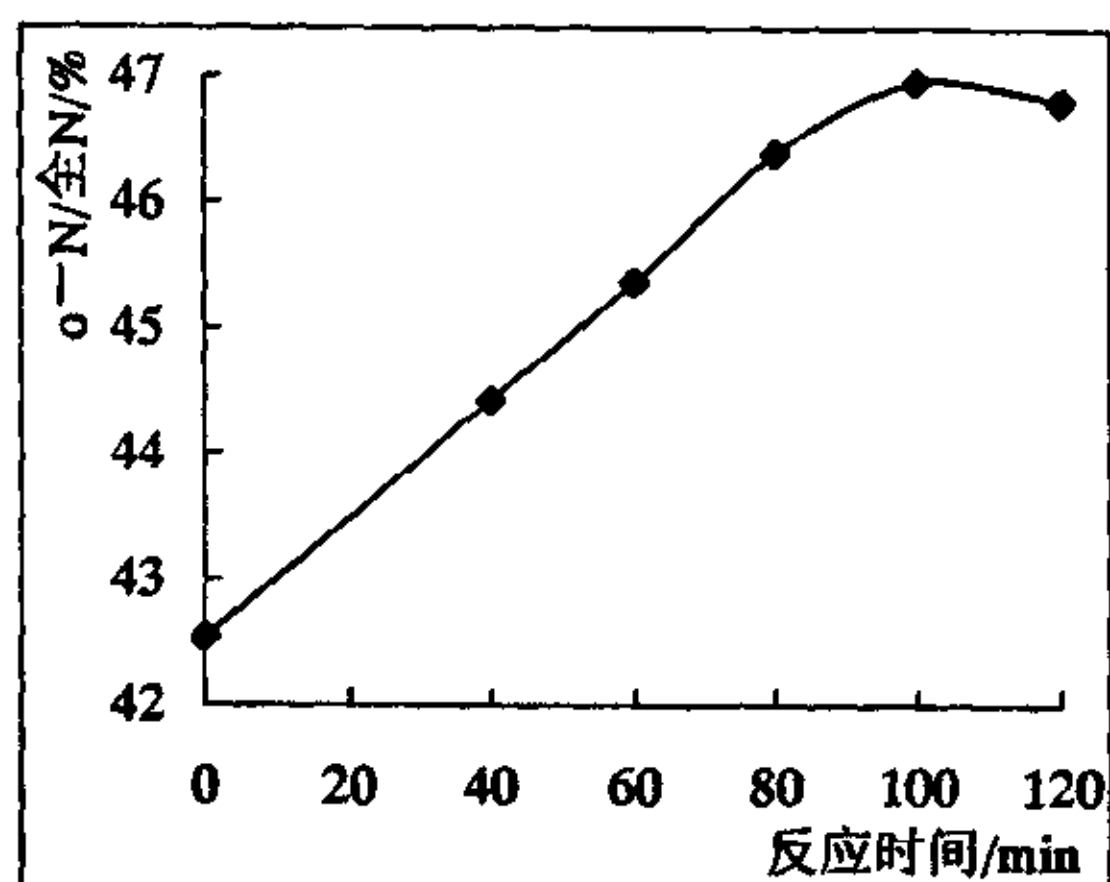


图 3-21 反应时间对废液中 o-N/全 N 含量的影响
Fig.3-21 Effects of reaction time on the content of organic nitrogen/total nitrogen

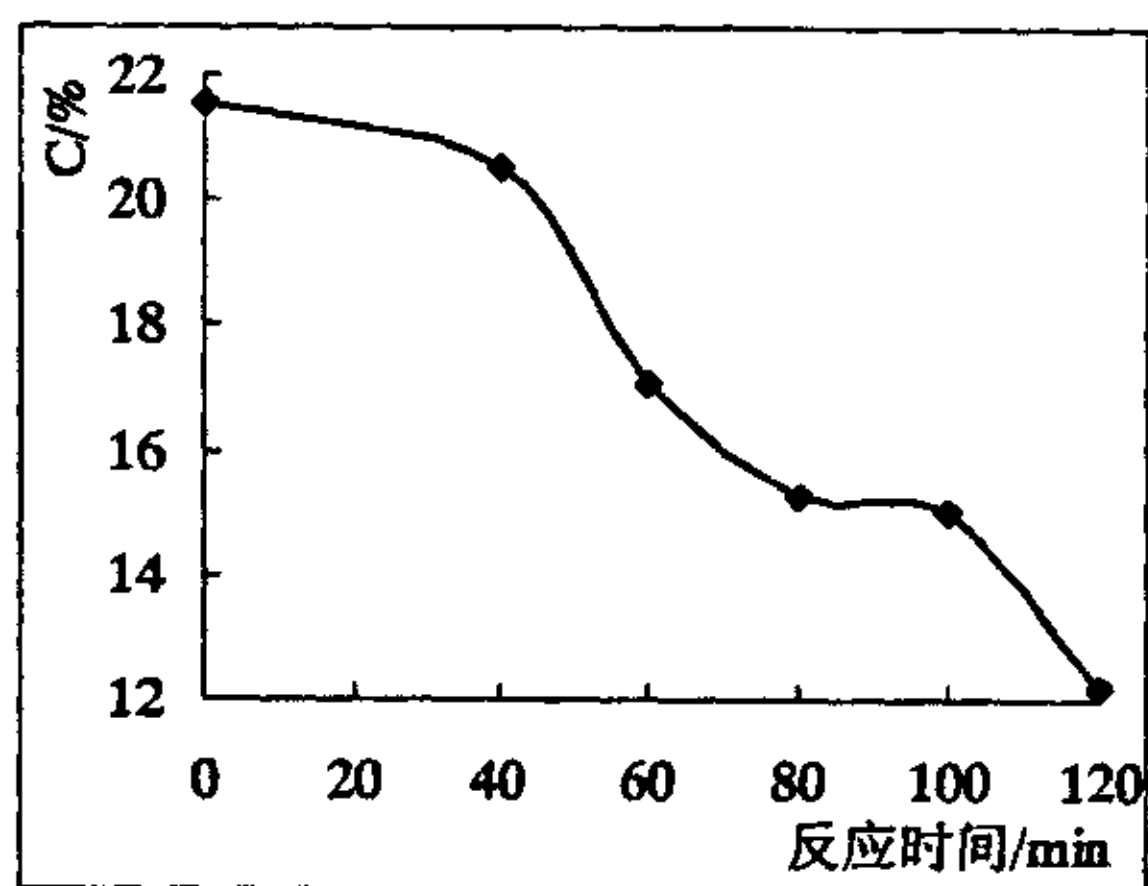


图 3-22 反应时间对废液中 C 含量的影响
Fig.3-22 Effects of reaction time on the content of organic carbon

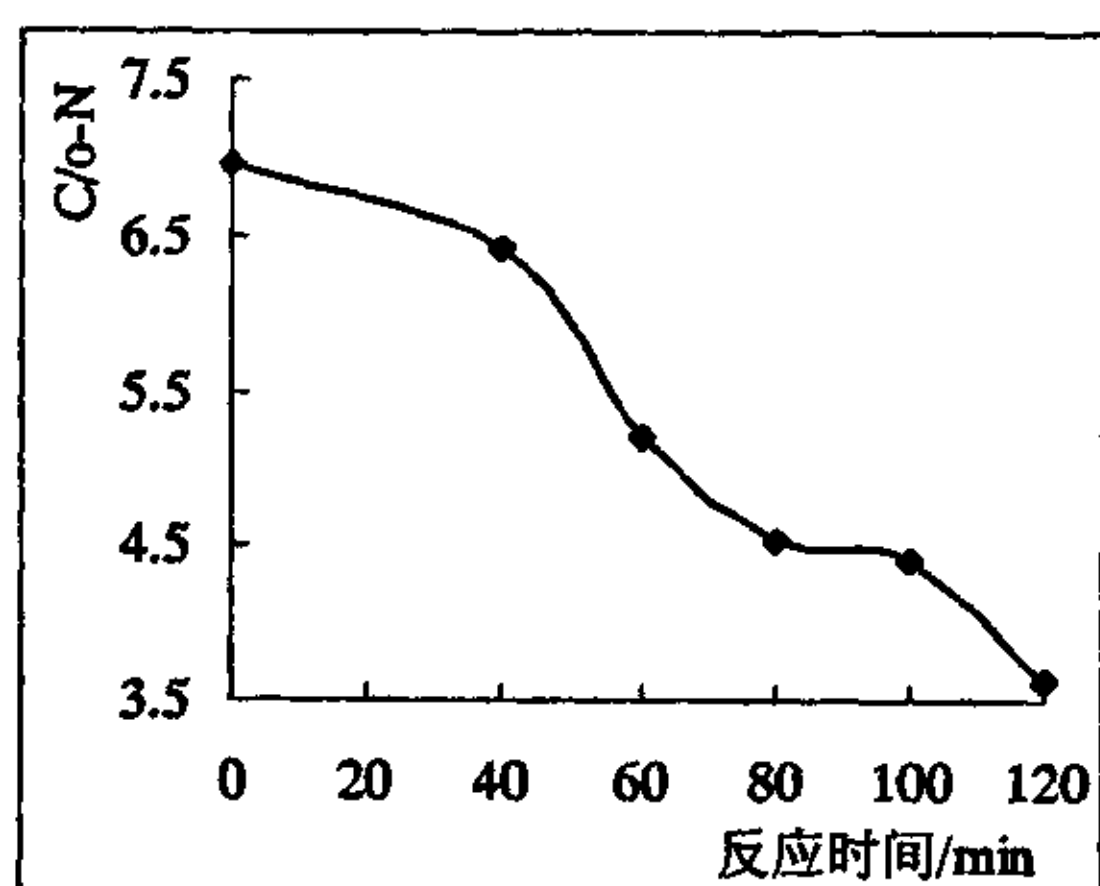


图 3-23 反应时间对废液中 C/o-N 比的影响
Fig.3-23 Effects of reaction time on the ratio of organic carbon to organic nitrogen

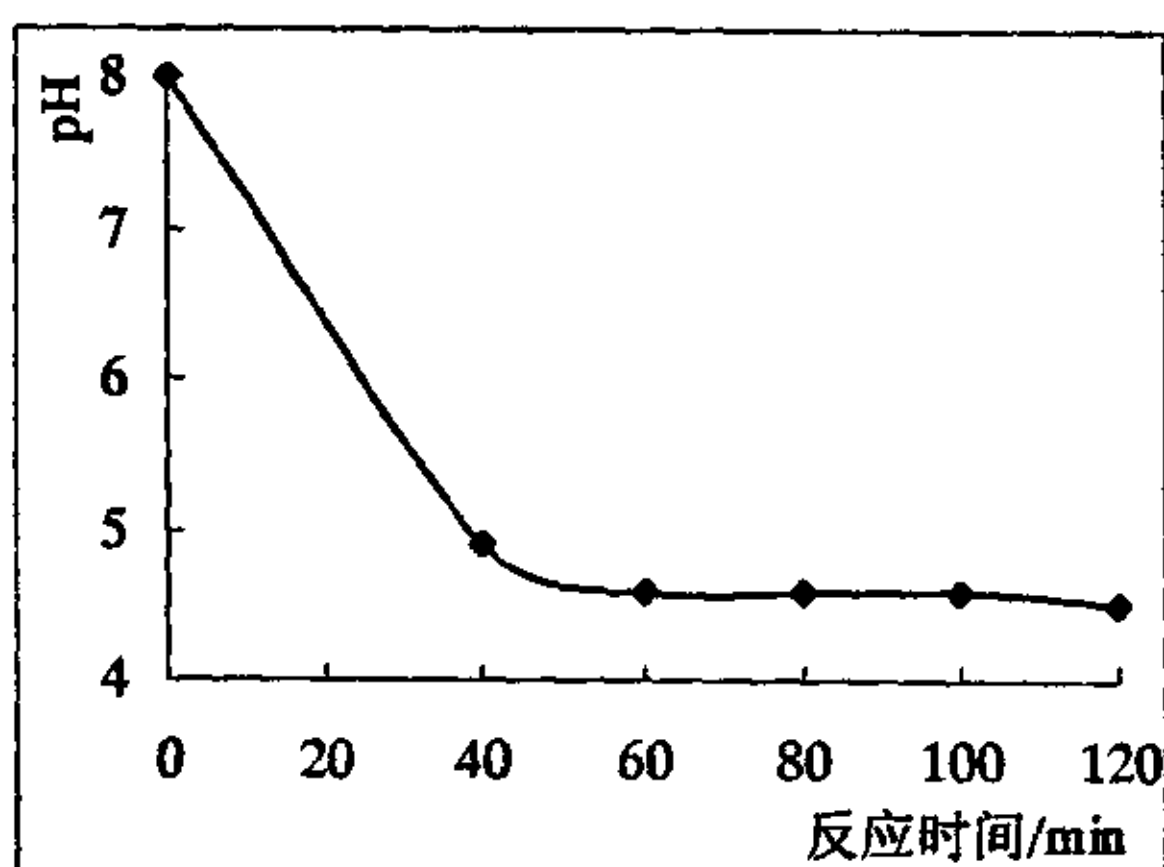


图 3-24 反应时间对废液 pH 值的影响
Fig.3-24 Effects of reaction time on pH value

由图 3-18~24 可看出,随着氧化反应时间的增加, $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量减少, o-N 含量增加;全 N 中 o-N 所占的比例升高; C 含量降低; C/ o-N 比和 pH 值呈下降趋势。

从图 3-18~19 可知,保温时间达到 80min 时, $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量、 o-N 含量、全 N 中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 o-N 所占的比例变化趋势均减缓。分析其原因是反应初期,废液中的木质素在氧气分子的作用下氧化断裂,甲氧基不断脱落,羧基含量不断上升,80min 之后由于木质素结构中易于被氧化断裂的芳环数目有限,甲氧基不再脱落,羧基数目增加的幅度减缓,使得 o-N 含量变化不大。

从表 3-5 和图 3-24 可知,在较短的保温时间 (0~40min) 内,产物的 pH 值呈现迅速下降的趋势,由 8.0 降至 4.9; 40min 之后,产物的 pH 值变化趋势平缓。说明废液改性时在升温阶段废液的 pH 值降低很快,达到反应温度后,在保温阶段变化比较缓慢。原因是氧化过程中,反应初期废液中的木质素氧化作用剧烈,产生的羧基含量较多;随着反应时间的延长,虽然氧化反应仍在继续,但它已不占主要优势,因此产物 pH 值变化趋缓。

结合图表及上述分析,保温时间为 100min 时,产物 o-N 含量和全 N 中 o-N 所占比例均达到最大值,所以确定废液氧化改性的较佳反应时间为 100min。

3.3.4 再现性实验

通过以上各因素对红麻全秆亚铵法制浆废液氧化改性影响的分析与讨论,确定出废液氧化改性的较佳反应条件为:氧压 1.2 MPa, 反应温度 120℃, 反应时间 100min。在

此条件下进行废液氧化改性再现性实验,得到的产物 L_1 性质与原废液进行对比,结果列于表 3-6 中。

表 3-6 较佳条件下改性产物与原废液性质对比
Table3-6 Comparison of the modified product and the primary spent liquor
under the better conditions

指标	全 N /%	$\text{NH}_4\text{-N}$ /%	o-N /%	C /%	$\text{NH}_4\text{-N}/\text{全 N}/\%$ /%	o-N/全 N /%	C/o-N	pH
原废液	7.28	4.18	3.10	21.57	57.46	42.54	6.96	8.0
L_1	7.25	3.84	3.41	15.04	52.97	47.03	4.41	4.6

注:反应条件是氧压 1.2 Mpa, 反应温度 120℃, 反应时间 100min, 原废液浓度 12.4%, 搅拌 125r/min

由表 3-6 可知,在较佳条件下,红麻全秆亚铵法制浆废液 o-N 等指标达到较高值,与 T_4 和 t_4 组接近,说明再现性较好。C/o-N 比小于 14,氧化产物能够通过生物降解获得氮的明显释放,符合缓释放氮肥的标准,可应用于农业。但不足之处是产物有机化比例值较低,有必要再探索提高 o-N 含量的途径,使其具有更好的肥效。

3.3.5 原废液蒸发浓缩对废液性质的影响

为了进一步提高亚铵废液改性产物 o-N 含量,首先考虑用增加原废液浓度的方法。考察蒸发操作对废液性质的影响。

实验中,取一定体积的红麻全秆亚铵原废液于烧杯中,将其置入一恒温烘箱内。由于工厂多效蒸发时的温度一般在 70℃左右,所以我们选定在 70℃的条件下蒸发浓缩原废液。废液蒸发浓缩后,其固形物含量提高。废液固形物浓度不同,废液性质就会改变,这必然会给下一步废液氧化改性实验结果带来影响。

我们对亚铵废液进行改性的主要目的是提高废液中 o-N 含量,使其具有更好的肥效,因此在考察蒸发浓缩对废液性质的影响实验中,只重点分析了产物氮含量的变化。其不同浓度(固形物含量)的废液中 N 含量及 pH 值如表 3-7 所示。

表 3-7 不同固形物含量废液的性质

Table3-7 Property of spent liquor of the different solid contents

废液试样 序号	固形物含量 /%	全 N /%	NH ₄ -N /%	o-N /%	pH
原废液	12.4	7.28	4.18	3.10	8.0
C ₁	17.0	6.62	3.51	3.11	6.9
C ₂	22.1	6.04	3.45	2.59	6.5
C ₃	32.0	5.85	3.40	2.45	6.2

注：废液蒸发温度为 70℃

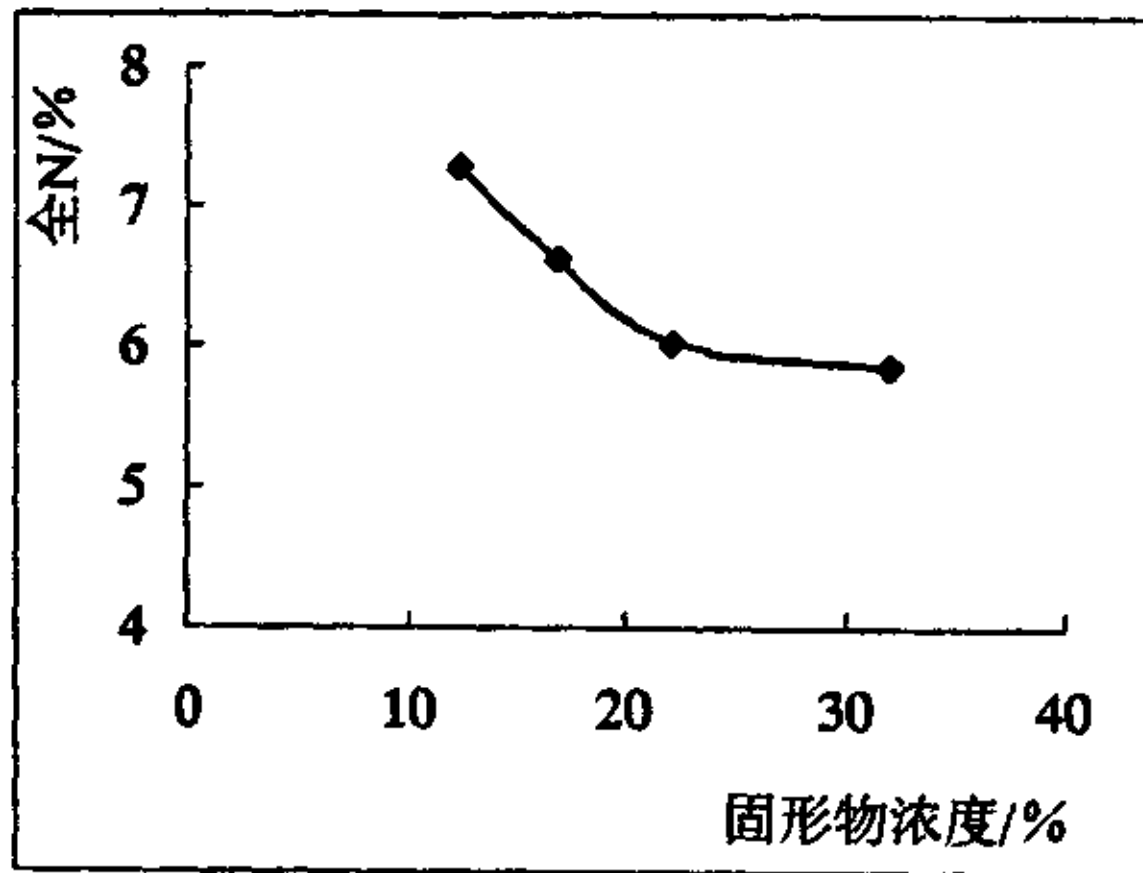


图 3-25 蒸发浓缩对废液全 N 含量的影响
Fig.3-25 Effects of vaporization on the content of total nitrogen

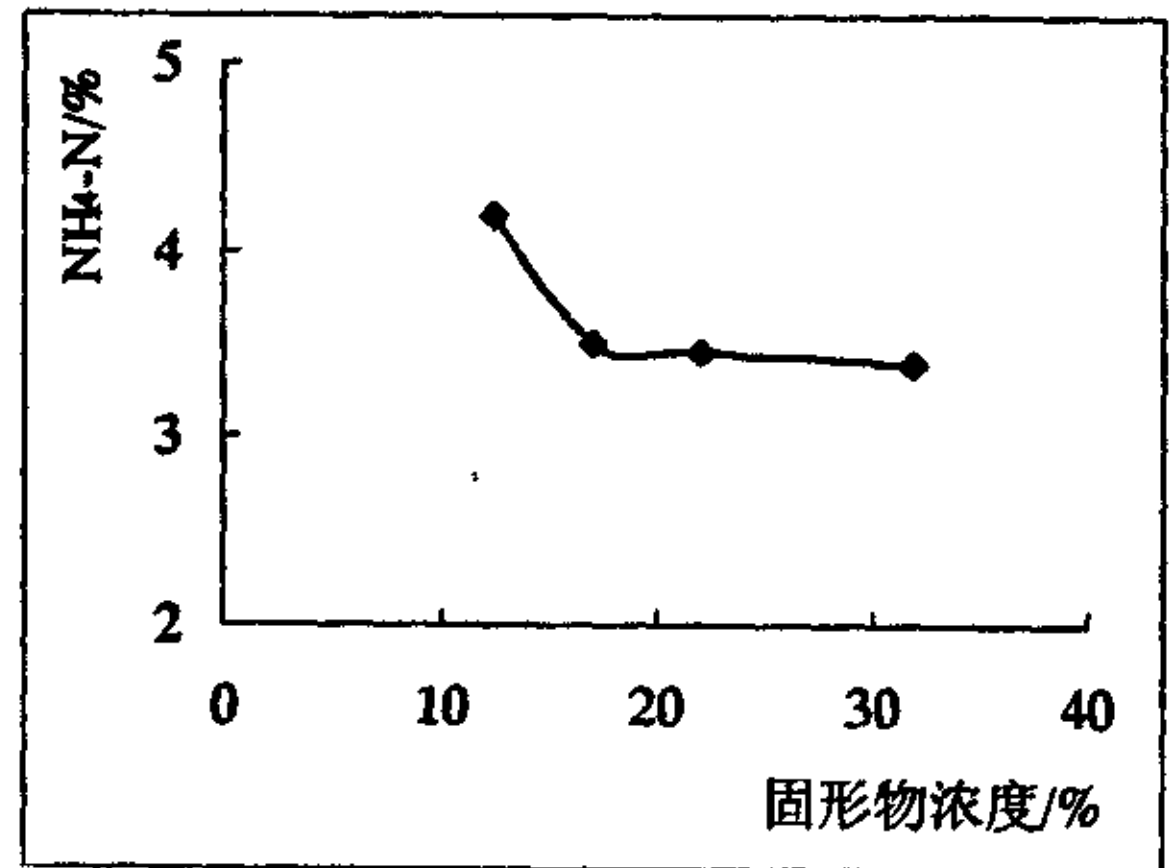


图 3-26 蒸发浓缩对废液 NH₄-N 含量的影响
Fig.3-26 Effects of vaporization on the content of ammonium nitrogen

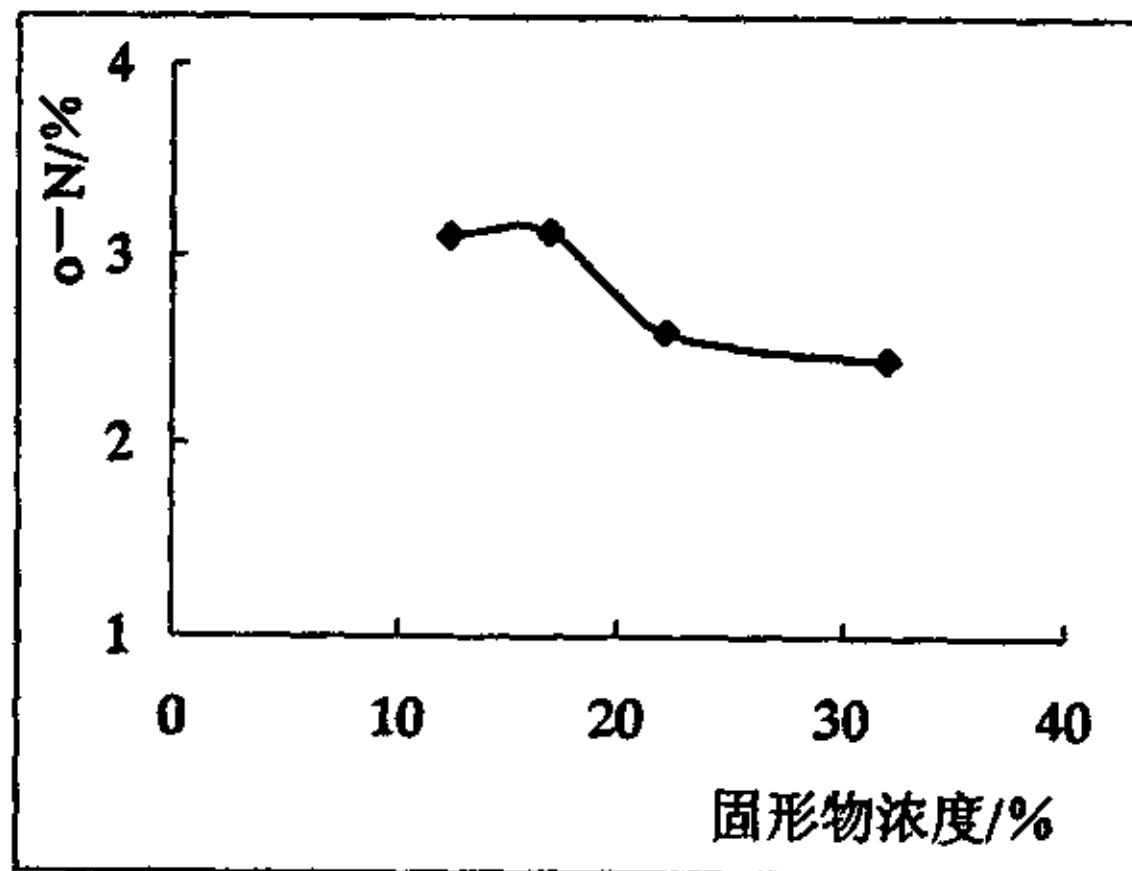


图 3-27 蒸发浓缩对废液 o-N 含量的影响
Fig.3-27 Effects of vaporization on the content of organic nitrogen

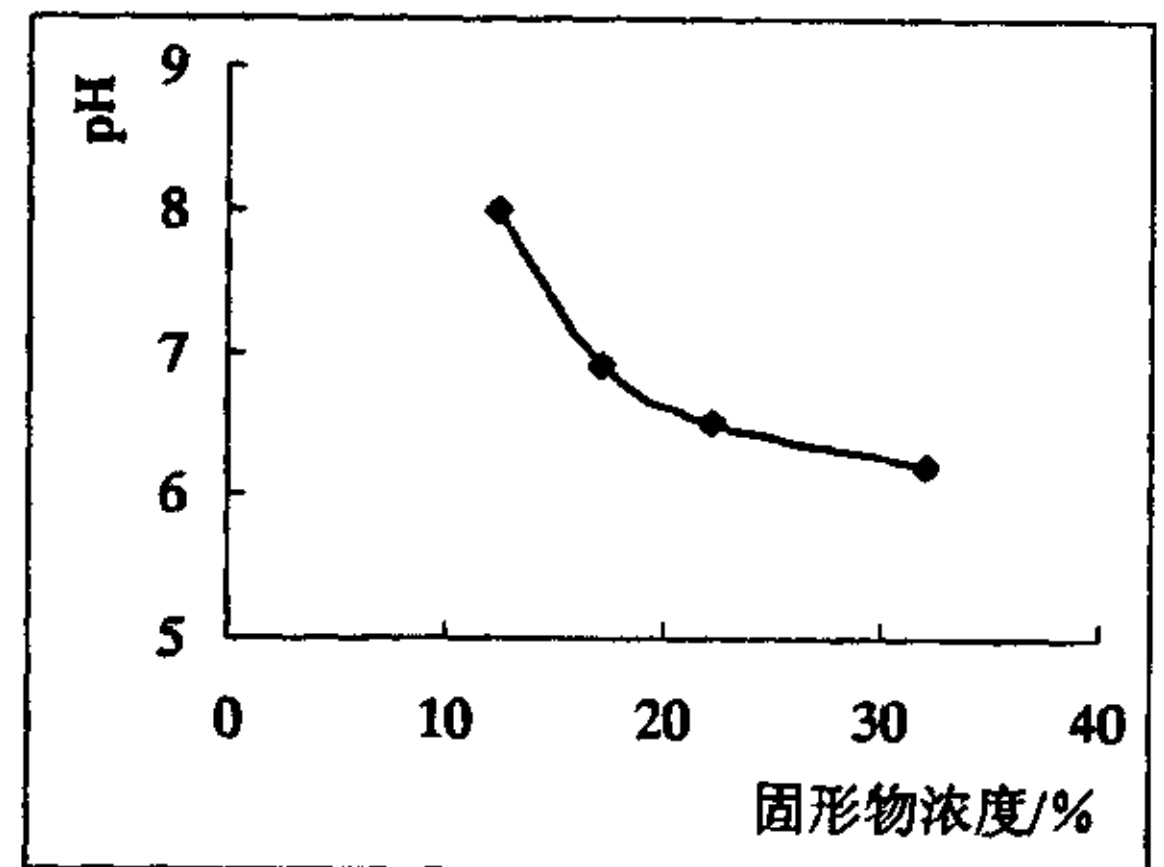


图 3-28 蒸发浓缩对废液 pH 值的影响
Fig.3-28 Effects of vaporization on pH value

蒸发浓缩后废液 N 含量及 pH 值的变化见表 3-7 及图 3-25~28。随着废液浓度的增加,产物中各种 N 含量呈现下降趋势, pH 值降低。废液浓度小于 22% 时,蒸发浓缩后产物全 N 含量、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量明显减少。这是由于蒸发浓缩初期,废液中含有大量的 NH_4^+ ,蒸发过程中, NH_4^+ 转变成 NH_3 挥发而损失,导致 N 含量减少,同时 pH 值降低。但在升温过程中,废液中会有少量有机物发生降解与氮素结合,因此 o-N 含量略有增加。废液浓度越高蒸发时间越长,浓度超过 22% 之后,废液中剩余的 NH_4^+ 含量少,相应损失的氮也减少, pH 值也几乎没什么变化。

由此可见,废液蒸发浓缩后 N 损失严重,不利于氧化氨解反应和废液中 N 元素的利用,应寻找其他提高废液中 o-N 含量的途径。

3.3.6 较佳条件下,氨水对氧化氨解反应的影响

通过上面的实验可知,蒸发操作达不到提高改性产物 o-N 含量的目的。因此我们考虑向亚铵废液中添加氨水的方法,在较佳反应条件下使亚铵废液氧化改性,以此来提高废液中 o-N 含量。

取 100mL 红麻全秆亚铵废液于反应釜中,加入不同体积的浓氨水,在氧压 1.2MPa,反应温度 120℃,转速 125r/min,反应时间 100min 的条件下进行改性实验,测定改性产物的 N 含量和 pH 值,其结果如表 3-8 所示。氨水用量对产物的 N 含量和 pH 值的影响如图 3-29~32 所示。

表 3-8 较佳条件下氨水对废液各指标的影响
Table 3-8 Effects of the dose of ammonia water on each index under the better conditions

废液试样 序号	氨水用量 /mL	全 N /%	$\text{NH}_4\text{-N}$ /%	o-N /%	$\text{NH}_4\text{-N}/\text{全 N}$ /%	o-N /全 N /%	pH
原废液	0	7.28	4.18	3.10	57.46	42.54	8.0
L ₁	0	7.25	3.84	3.41	52.97	47.03	4.6
N ₁	2	9.93	6.77	3.16	68.14	31.86	4.3
N ₂	5	12.07	7.51	4.56	62.19	37.81	6.9
N ₃	8	15.29	10.53	4.76	68.87	31.13	8.3
N ₄	11	18.21	13.33	4.88	73.20	26.80	9.6

注:其它反应条件氧压 1.2MPa,反应温度 120℃,反应时间 100min,转速 125r/min, L₁ 为较佳条件下的改性产物

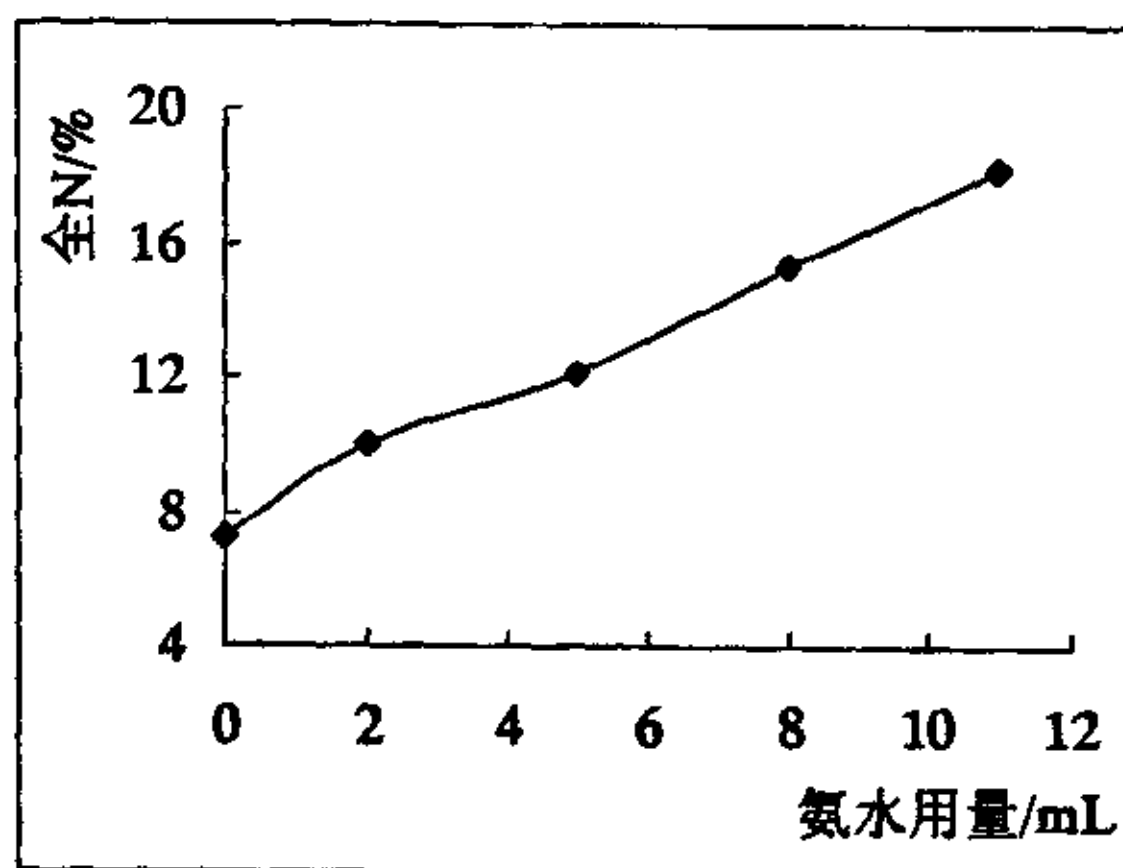


图 3-29 氨水用量对废液全 N 含量的影响

Fig.3-29 Effects of the dosage of ammonia water on the content of total nitrogen

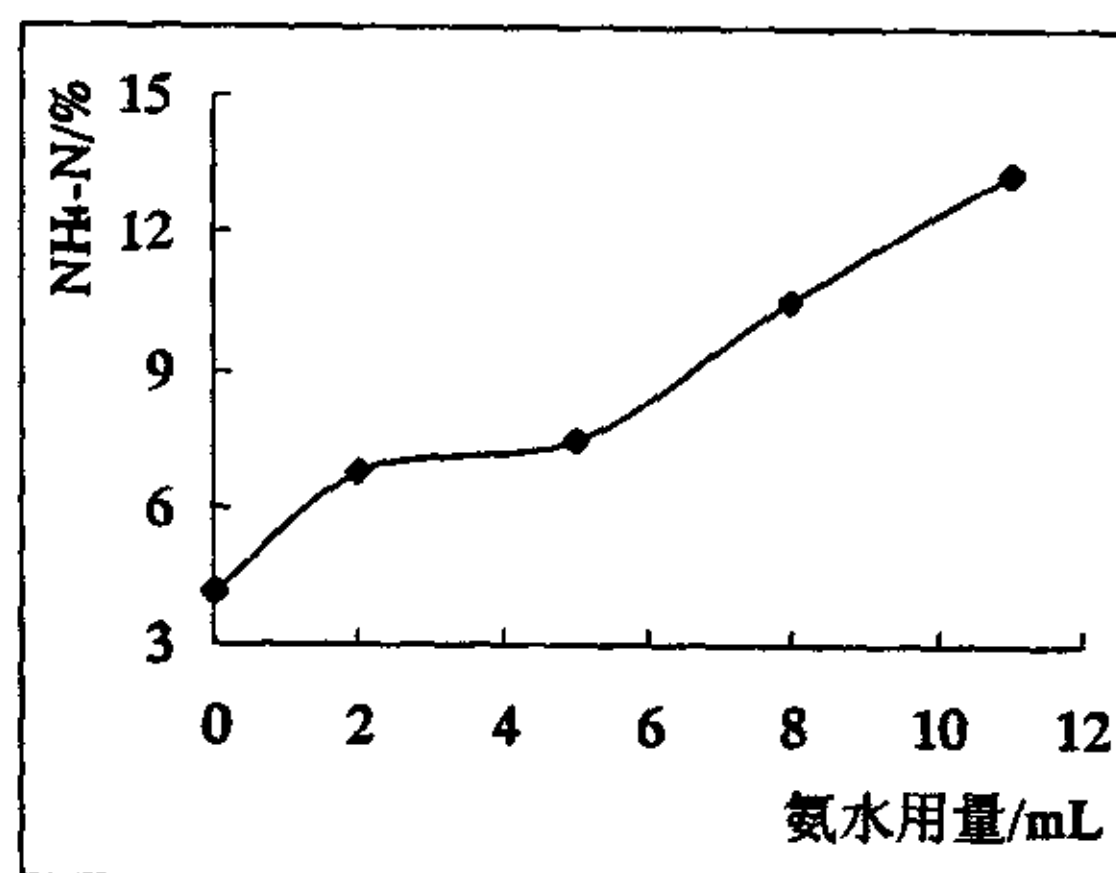


图 3-30 氨水用量对废液 NH₄-N 含量的影响

Fig.3-30 Effects of the dosage of ammonia water on the content of ammonium nitrogen

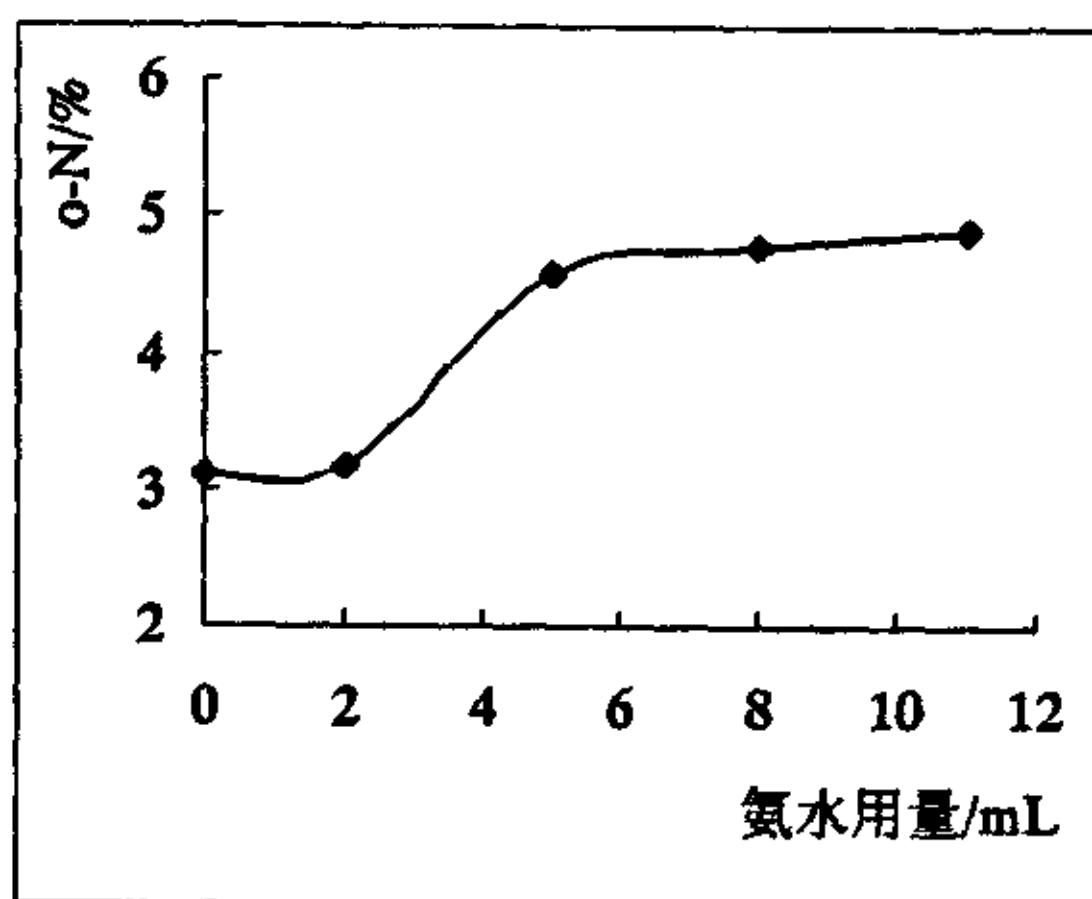


图 3-31 氨水用量对废液 o-N 含量的影响

Fig.3-31 Effects of the dosage of ammonia water on the content of organic nitrogen

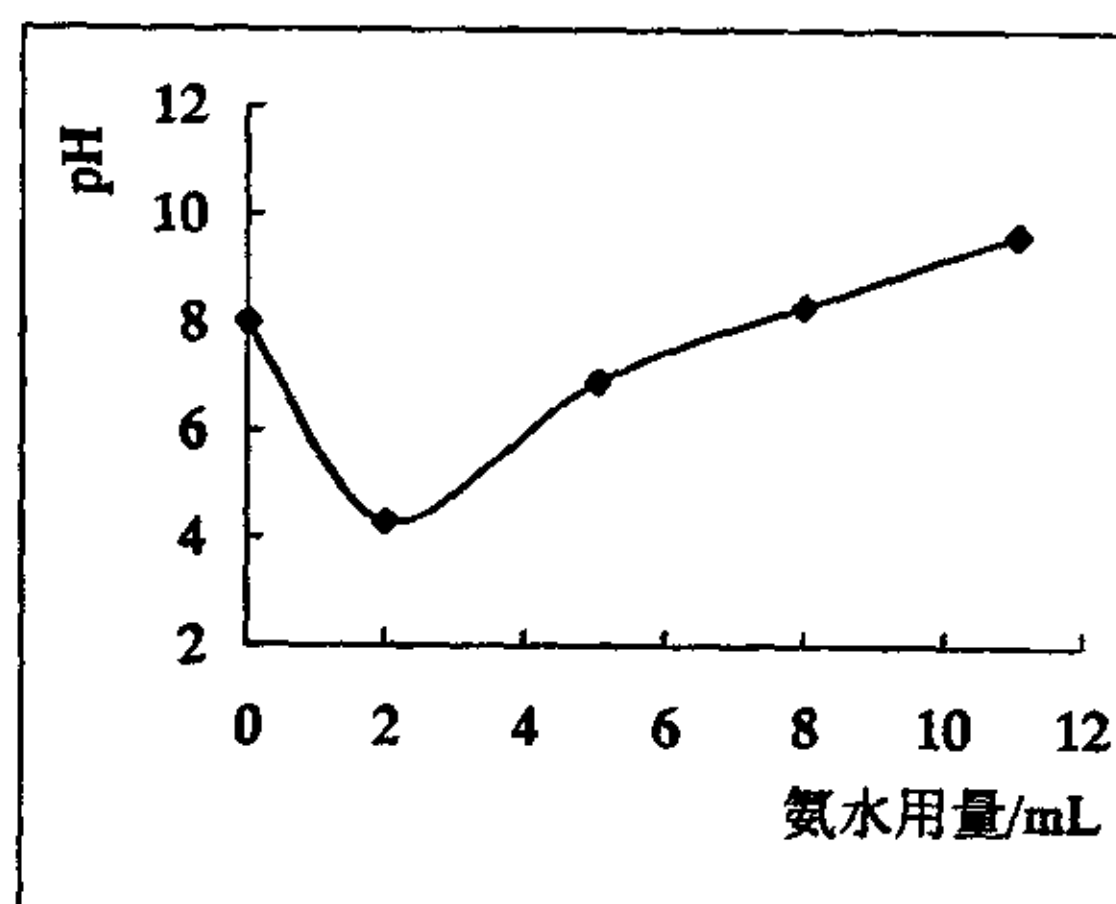


图 3-32 氨水用量对废液 pH 值的影响

Fig.3-32 Effects of the dosage of ammonia on water on pH value

由图 3-29~31 可见, 红麻全秆亚铵废液改性产物的含 N 量随着氨水用量的增加而增大。氨水用量由 2mL/100mL 废液增至 5mL/100mL 废液时, 产物中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量几乎没有变化, 但 o-N 含量迅速增加, 添加氨水后的废液中 o-N 占全 N 的比例达到最大 (37.81%), 说明此时氨水的利用率也达到最高。之后氨水用量从 5mL/100mL 废液增至 11mL/100mL 废液时, o-N 含量变化趋于平缓 (参见图 3-31), 增加减弱。因为在一定条件下, 氨水用量越多, 氨与废液中有机物发生反应的机率越大, 引入的氮也就越多, 但当反应达到一定程度后, 废液中有机物可氨化的基团饱和, 继续增加氨水也不能使产物的含氮量有效地增加, 并造成氨的浪费。

氨水用量对改性产物 pH 值的影响如图 3-32 所示。亚铵原废液呈碱性, pH 值为 8.0。当氨水用量为 2mL/100mL 废液时, 改性产物的 pH 值迅速下降到 4.3, 废液由碱性变为酸性。说明氧化过程中废液中有机物结构破坏, 产生酸性物质, 导致 pH 值下降。氨水用量增加到 5mL/100mL 废液时, 改性产物的 pH 值呈现上升趋势。因为氨水增加, 氧化过程中产生的羧酸基与氨结合, 酸性物质减少, 所以 pH 值会升高。随着氨水用量的继续增加, 有机物中可氨化基团饱和, 不能再引入氮素, 氨水已水合氨的形式存在, 使得产物 pH 值越来越高。

经上述分析, 当氨水用量为 8mL/100mL 废液时, 氧化氨解效果较好。因此我们确定较佳的氨水用量为 8mL/100mL 废液。

3.3.7 较佳氨水用量条件下的再现性实验

通过考察氨水用量对红麻全秆亚铵法制浆废液氧化改性影响的分析, 进一步确定出废液氧化改性的最佳反应条件为: 氧压 1.2MPa, 反应温度 120℃, 反应时间 100min, 氨水用量 8mL/100mL 废液。在此条件下进行废液氧化改性再现性实验, 得到的改性产物 L_2 各项指标见表 3-9。表 3-9 中数据与 N_3 组数据接近, 说明再现性较好。

表 3-9 最佳条件下改性产物与原废液及 L₁ 的性质对比
 Table3-9 Comparison of the modified product and the initial spent liquor and L₁
 under the optimal conditions

废液试样 序号	氨水用量 /mL	全 N /%	NH ₄ -N /%	o-N /%	NH ₄ -N/全 N /%	o-N/全 N /%	pH
原废液	0	7.28	4.18	3.10	57.46	42.54	8.0
L ₁	0	7.25	3.84	3.41	52.97	47.03	4.6
L ₂	8	15.31	10.51	4.80	68.65	31.35	8.1

注：其它反应条件为氧压 1.2 MPa，反应温度 120℃，反应时间 100min，转速 125r/min

3.4 制备固体肥料

亚铵法制浆废液的优点之一是废液氧化氨解改性后可以作为缓释有机氮肥，应用于农业，而且肥效很好。但也存在着工业生产的常年连续性与农田施肥季节性的矛盾。工厂废液排放量与农业生产实际需要量之间的矛盾。液体肥料使用时操作也不方便。为此，将亚铵法制浆废液制成固体缓释氮肥产品，既可解决供需矛盾，又便于贮存和运输。

使液体变成固体的干燥方法有许多，如晒干、煮干、烘干、喷雾干燥和真空干燥等。但这些干燥方法都是在 0℃ 以上或更高的温度下进行。干燥所得的产品，一些易挥发的成分大部分会损失掉。处理亚铵废液通用的工艺是喷雾干燥技术，在提取和蒸发的基础上，将浓缩废液喷雾干燥成粉末状固体产品。研究^[60]结果表明，在喷雾干燥过程中主要是铵态氮受损失，干燥温度愈高，铵态氮损失愈大，废液浓度愈高，铵态氮损失愈少。如：亚铵废液固形物浓度为 11.66%，干燥后铵态氮损失 19.9%；亚铵废液固形物浓度 17.40%，干燥后铵态氮损失 19.7%。然而废液在蒸发过程中也会有铵态氮损失，这一点在前面的实验中已得到证明。

而冷冻干燥法不同于以上的干燥方法，产品的干燥基本上是在 0℃ 以下进行的，即在产品冻结的状态下进行，物质中的一些挥发性成分损失很小，直到后期，为了进一步降低产品的残余水分含量，才让产品升至 0℃ 以上的温度，但一般不超过 40℃。因亚铵废液含有大量水分，又为避免大量的铵态氮损失，所以我们采用冷冻干燥的方法，将最佳条件下得到的液体产品制成固体产品。

具体制备过程是：量取 200mL 红麻全秆亚铵法制浆原废液，在最佳反应条件下进行氧化改性，然后将制得的改性产品在 LG-1.0 型真空冷冻干燥机内进行冷冻干燥。首

先将液体产品放入冻干箱内进行预冻，当冷凝器达到 -40°C 时开始抽真空，待真空度达到 $80\mu\text{Hg}$ 时，对箱内产品进行加热。加热分为两步骤进行，第一步加温不使产品的温度超过共熔点的温度即 0°C ，待产品内水分基本干完后进行第二步加温，这时迅速地使产品上升到规定的最高温度 35°C ，保持此温度，直到产品完全冻干。冻干结束后，放干燥无菌的空气进入干燥箱，然后快速进行加塞封口，以防重新吸收空气中的水分。得到的固体产品各项指标如表 3-10 所示。

表 3-10 最佳条件下液体产品与固体产品各项指标对比
Table3-10 Comparison of each index of the liquid product and the solid product

指标	水分 /%	全 N /%	$\text{NH}_4\text{-N}$ /%	o-N /%	$\text{NH}_4\text{-N}/\text{全 N}$ /%	o-N /全 N /%	pH
液体产品	88.14	15.31	10.51	4.80	68.65	31.35	8.1
固体产品	14.76	13.33	8.75	4.58	65.64	34.36	7.8

由表 3-10 可知，全 N、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 o-N 各损失了 1.98 个百分点、1.76 个百分点、0.22 个百分点，分别占原来含量的 12.93%、16.75%和 4.58%。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 损失的相对较多，o-N 含量变化不大。其原因是液体产品是在添加氨水后经氧化氨解而得到的，其中含有的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 较多， $\text{NH}_4\text{-N}$ 又极易分解成 NH_3 挥发而损失掉。所以 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量下降较多，同时导致全 N 含量和 pH 减小。

虽然制备固体产品的过程中，氮含量有一定的流失，但全 N 中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的比例仍在 50%以上，o-N 所占比例为 34.36%。我们还测得固体产品的 C/o-N 比已下降到 0.82，因此能更好的释放氮素供植物吸收，完全符合缓释氮肥的标准。

经真空冷冻干燥得到的固体缓释氮肥呈黑褐色粉末状。有机肥料技术指标要求水分（游离水）含量 $\leq 20\%$ ；总养分含量（以干基计） $\geq 4.0\%$ ；酸碱度 pH 值为 5.5~8.0。结合表 3-10 中的数据可以看出，我们制备的固体产品符合上述要求。综上所述，红麻全秆亚铵法制浆，其废液可以加工成固体缓释氮肥。

第四章 结论

4.1 以氧化镁为缓冲剂, 生产牛皮箱板纸的红麻全秆亚铵原废液的残余亚铵、全 N 及 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量较低, 废液氧化改性时不利于提高其 o-N 含量。

4.2 红麻全秆亚铵法制浆原废液用氧气氧化改性的较佳条件是氧气压力 1.2MPa, 反应温度 120℃, 反应时间 100min。此条件下得到的液体缓释氮肥的全 N 含量 7.25%, $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量 3.84%, o-N 含量 3.41%, pH 值 4.6, C/o-N 比为 4.41。虽然 o-N 含量增加, 但有机化比例不大。

4.3 在较佳反应条件范围内, 增大氧气压力、提高反应温度、延长反应时间均有利于废液氧化氨解改性, 提高改性产物中 o-N 含量。但氧气压力和反应温度不宜过高, 氧气压力大于 1.6MPa, 反应温度高于 120℃时, 废液中的木质素易发生缩合反应, 氧化改性后的废液中有黑色沉淀物生成。

4.4 废液氧化过程中, 在升温阶段和保温初期废液的 pH 值降低很快, 之后保温阶段 pH 值变化比较缓慢。

4.6 红麻全秆亚铵法制浆废液氧化改性时, 不宜采用蒸发浓缩的方法提高改性前原废液的固形物浓度。因为蒸发浓缩过程中, 废液中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 损失较多, 不利于 N 元素的利用。

4.7 在 4.2 所示的条件下, 氨水强化的最佳用量为 8mL/100mL 废液。产物全 N 含量 15.31%, $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量 10.51%, o-N 含量 4.80%, pH 值 8.1, 氧化氨解效果较好。

4.8 改性后的红麻全秆亚铵废液经真空冷冻干燥得到的固体缓释氮肥呈黑褐色粉状。其水分含量 14.76%, 全 N 含量 13.33%, $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量 8.75%, o-N 含量 4.58%, 全 N 中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 比例为 65.64%, o-N 比例为 34.36%, C/o-N 比降至 0.82, pH 值为 7.8, 符合缓释氮肥的标准和有机肥料技术指标要求。

参考文献

- [1] 程舟, 蛟岛一彦, 陈家宽. 日本的红麻研究、加工和利用[J]. 中国麻业, 2001, Vol.23(3): 16~24
- [2] 杨学富. 制浆造纸工业废水处理[M]. 化学工业出版社, 2001
- [3] 李学良, 刘书钗. 亚铵及亚铵法制浆漂白技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996
- [4] 汪仲熙, 高万茂. 亚铵法蒸煮制浆与废液回收利用[J]. 环境保护, 1996(5): 12
- [5] 《亚铵法制浆及其废液的综合利用》编写组编. 亚铵法制浆及其废液的利用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1978
- [6] 赵翠英. 谈亚铵法制浆[J]. 人造纤维, 1996(3): 23~25
- [7] 栗建永, 马俊岱, 梁训汉. 用氧化镁替代氨水作蒸煮缓冲剂生产瓦楞纸的研究和应用[J]. 天津造纸, 1999(2): 2
- [8] 吴克明, 朱桂琴, 席桂兰. 氧化镁作亚铵法缓冲剂制取红麻浆的试验[J]. 纸和造纸, 1991(1): 14
- [9] 张合亨. 氧化镁缓冲剂在麦草亚铵法制浆工艺中的应用[J]. 纸和造纸, 1992(3): 50
- [10] 田静川, 康遵香. 用氧化镁作缓冲剂的研究[J]. 纸和造纸, 1994(1): 46
- [11] 郑克钦, 丁文武, 李宝忠. 碳酸氢铵可作亚铵蒸煮缓冲剂[J]. 纸和造纸, 1991(2): 54
- [12] 蒋忠道, 许元春. 麦草亚铵法制浆造纸的特点和应用[J]. 黑龙江造纸, 2004(3): 38
- [13] 姚光裕. 木素及其衍生物在农、林业中的应用[J]. 世界林业研究, 1995(5): 24
- [14] 穆环珍, 杨问波, 黄衍初. 造纸黑液木质素利用研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001(3): 26
- [15] 王剑波, 隋智慧. 木质素的应用研究进展[J]. 皮革化工, 2002, Vol.20(1): 9~11
- [16] 伍胜, 李新平. 蒸煮废液中木质素的资源化利用[J]. 上海造纸, 1997, Vol.36(4): 53
- [17] 陈嘉翔, 余家鸾. 植物纤维化学结构的研究方法[M]. 华南理工大学出版社, 1989, 176~184
- [18] 秋增昌, 王海毅. 木质素的应用研究现状与进展[J]. 西南造纸, 2004, Vol.33(3): 31
- [19] 黄方, 钱学仁. 碱木素的几种利用途径[J]. 纸和造纸, 1999(1): 47
- [20] Sun R C, Fang J M, Goodwin A. Physical-chemical and structural characterization of alkali lignin from abaca fiber[J]. Wood chemistry and technology, 1998, 18(3): 313~331
- [21] 田震, 邱学青, 王晓东. 碱木素性能及应用研究进展[J]. 精细化工, 2001, Vol.18(2): 63
- [22] 李淋, 魏雨虹, 刘秉钺. 制浆黑液中木素的综合利用新进展[J]. 黑龙江造纸, 2003(1): 16
- [23] 胡拥军, 龙立平, 熊文高等. 利用造纸黑液制取改性木质素磺酸钠[J]. 信阳师范学院学报, 2004, Vol.17(3): 328
- [24] 徐清林. 木素接枝改性物及其应用研究进展[J]. 造纸科学与技术, 2005, Vol.24(3): 43
- [25] 廖俊和. 木质素理化性质及其作为肥料载体的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2004, Vol.12(1): 55~56
- [26] 高洁, 汤烈贵著. 纤维素科学[M]. 北京: 科学出版社, 1999

- [27] 中野準三编, 高洁, 等译. 木质素的化学—应用与基础[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998
- [28] 曹玲, 全金英, 李忠正. 木质素在肥料中的应用[J]. 中华纸业, 1998(2): 68~70
- [29] O. Flaig. New aspects of lignin utilization in large amounts. *Das Papier*[J]. 1992(12): 733
- [30] 黄宏, 丁应祥. 氨化木质素对五色苋的施肥效果[J]. 南京林业大学学报, 2001(2): 51~54
- [31] 吕晓静, 杨军, 王迪珍, 等. 木质素的高附加值应用新进展[J]. 化工进展, 2001(5): 10~14
- [32] 南京林业大学科研处. 工业木质素制备长效缓释氮肥[J]. 南京林业大学学报, 1999, Vol.23(3): 10
- [33] 廖俊和, 罗学刚. 木素在农业方面的应用研究进展[J]. 中国造纸, 2004, Vol.23(7): 49~52
- [34] 王德汉, 朱兆华, 廖宗文, 等. 氨氧化木质素对玉米生物量和土壤脲酶活性的影响初报[J]. 广东造纸, 1999(3): 5~8
- [35] 张珂, 周思毅. 造纸工业蒸煮废液的综合利用与污染防治技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1992
- [36] Sadiq M, Hussain G., *Plant Nutr.* [J], 1994, 17(9): 1477
- [37] Sadiq M, Hussain G., *J. Plant Nutr.* [J], 1993, 16(4): 699
- [38] Malczewski Z., *Przem. Chem.* [J], 1989, 68(9): 399
- [39] 乐学义, 卢其明, 何庭玉, 等. 造纸黑液木素在肥料中的应用[J]. 再生资源研究, 2000(3): 39
- [40] 孙先良. 新型肥料技术发展趋势[J]. 化肥设计, 2005, Vol.43(8): 57
- [41] 穆环珍, 杨问波, 陈倩, 等. 造纸黑液木质素在肥料中的应用[J]. 环境保护, 2003(6): 52
- [42] 刘可星, 王德汉, 廖宗文. 造纸黑液及木素对磷矿粉活化的研究初报[J]. 广东造纸, 1998(3): 14~15
- [43] 汪怀建, 周跃龙, 罗运阔, 等. 造纸黑液固化物有机 NPK 对花生的效应研究[J]. 西南农业大学学报, 2001, Vol.23(6): 267~269
- [44] 周跃龙, 汪怀建, 李琳, 等. 造纸黑液固化物有机 NPK 复合肥对棉花的效应研究[J]. 江西农业大学学报, 2001, Vol.23(2): 181~185
- [45] 汪怀建, 周跃龙, 杨国华, 等. 造纸黑液固化物有机 NPK 复合肥对水稻的效应研究[J]. 江西农业大学学报, 2000, Vol.12(3): 58~62
- [46] 范春霞. 造纸黑液直接制有机复合肥的铵镁复合制浆技术[J]. 能源基地建设, 2000(4): 61
- [47] W. O. Patent[P]. 9321132~20
- [48] Krutko, N. P., Vorobeve, E. V., Basalygo, I. I., *Zh. Prikl. Khim*(S.-Peterburg), 1993, 66(5): 1127
- [49] Gonzalez, C., Alvarez, R., Coca, J., *Waste Manage Res.* [J]. 1992, 10(2): 195
- [50] 王占军, 钟运猷. 亚铵法麦草浆废液利用新工艺[J]. 中国造纸, 2004, Vol.23(3): 23
- [51] 金适. 利用亚铵制浆废液开发饲料资源[J]. 中国环保产业, 1999(8): 32~33
- [52] 李忠正, 乔维川. 工业木素资源利用的现状与发展[J]. 中国造纸, 2003, Vol.22(5): 47~51
- [53] 曹玲, 全金英, 李忠正. 氧化氨解木质素化学结构研究[J]. 南京林业大学学报, 1998(6): 66~70
- [54] Glasser W G. Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies[J]. *Forest Product.*, 1981, 31(3): 24
- [55] Gonzalez C, et al. Effects of acid of the oxidation ammoniation of model compounds and lignin preparation under wood delignification conditions. *Khim Drev.* [J], 1984(1): 55~61

- [56] Gheorgha R, et al. Interaction of Ls with ammonia[J]. Cellulose Chemical Technology, 1983, Vol.17 (4):363~370
- [57] Fischer F, Schiene R. Possibility of preparing nitrogen-containing products from fermented ammonium-based sulfite liquor[J]. Khim Drev, 1985(2):67~72
- [53] 曹玲, 全金英, 李忠正. 氧化氨解木质素化学结构研究[J]. 南京林业大学学报, 1998, Vol.2(6): 66~70
- [54] 汪仲熙. 亚铵法制浆与废液回收制多元素有机肥料[J]. 轻工环保, 1996, Vol.19(2): 21~23
- [55] David C. Drown, Louis L. Edwards, Jill Mays ect. Fertilizer production from wheat straw pulping: spent ammonium sulfite liquor[C]. Pulping Conference, 1997, 713~719
- [56] Ramirez. Ammoxidized kraft lignin as slow-release fertilizer tested on sorghum vulgare[J]. Bioresource Technology, 1997, 61: 43~46
- [57] Meier D., Zuniga V., et al. Conversion of technical lignins into slow-released nitrogenous fertilizers by ammoxidation in liquid phase[J]. Bioresource Technology, 1994, 49:128~133
- [58] 张肇富. 亚铵法造纸制浆废液可制牛羊饲料[J]. 饲料研究, 1999(4):33
- [59] Feldman D., EL-Raghi S., J Macro Sci. Pure and Appl Chem, 1994, A 31(5):555~571
- [60] 姚光裕. 红麻全秆亚铵法制浆废液和废液利用[J]. 林产工业, 1992, Vol.19(4): 39~41
- [61] 石淑兰, 何福望主编. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2003
- [62] 北京造纸研究所编. 造纸工业化学分析[M]. 轻工业出版社, 1979
- [63] 天津轻工业学院, 大连轻工业学院, 无锡轻工业学院等编著. 工业发酵分析[M]. 北京:轻工业出版社, 1983
- [64] 武书彬. 造纸工业废水污染控制与治理技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2001
- [65] 李淋. 稻草亚硫酸铵法制浆工艺与蒸煮废液氧化氨解改性的研究[D]. 大连轻工业学院, 2004
- [66] 金永灿, 全金英, 王悦球, 等. 麦草碱木质素的过氧化氢氧化氨解. I. 影响过氧化氢氧化氨解反应的主要因素[J]. 纤维素科学与技术, 2001, Vol.9(3): 30~35
- [67] 张小勇, 张建安. 草浆木质素化学加氨[J]. 化工冶金, 1999, Vol.20(2):215~219
- [68] Joss Coca, Ricardo Alvaraz, Amtoni B. Fhertes. Production of a nitrogenous humic fertilizer by the oxidation-ammoniation of lignin[J]. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1984, 23: 620~624
- [69] Dietrich Meier, Virgilio Z. Partida, Felipe Ramirez-Cano. Conversion of technical lignins into slow-release nitrogenous fertilizers by ammoxidation in liquid phase[J]. Bioresource Technology, 1994, 49(2):121~128
- [70] 薛菁雯, 李忠正, 邵颀生. 工业木质素氧化氨解反应研究[J]. 纤维素科学与技术, 2000, Vol.8(3): 22~27
- [71] Ewellyn A. Capanema, Mikhail Yu. Balaskshin等. 工业木素的氧化氨解——机理和动力学[J]. 国际造纸, 2000, Vol.19(6):30~34
- [72] 李俊良, 韩琅丰, 江荣凤等. 碳、氮比 (C/N) 对有机肥料氮素释放和植物吸氮的影响[J]. 中国农业大学学报, Vol.1(5):61
- [73] 张小勇, 张建安, 韩润林等. 用过氧化氢作氧化剂的木质素化学加氨[J]. 纤维素科学与技术, 1999, Vol.7(4): 40~46

致 谢

本论文是在许多老师的热情帮助和关心下开展完成的。在这里非常感谢我的导师周景辉教授。无论是在理论学习阶段，还是在论文的选题、资料查询、开题、研究和撰写的每一个环节，无不得到导师的耐心帮助和悉心指导，实验过程中遇到的诸多问题才得以迅速解决，并且顺利完成此论文。导师治学严谨，学识渊博，品德高尚，平易近人，在学习和实验期间给予我无私的帮助和教导，不仅使我掌握了通用的研究方法，而且还明白了许多待人接物与为人处世的道理。这些都将使我终生受益。

同时，在论文实验完成期间，也得到了造纸教研室老师的指导和邢效功老师的热情帮助，还得到了本专业研究生和 01 级本科毕业生赵镇等同学的大力协助，在此一并向他们表示衷心的感谢！