

DOI: 10.11766/trxb202305190196

张福锁, 黄成东, 申建波, 危常州, 马文奇, 吕阳, 鲁振亚, 朱齐超, 石孝均, 侯翠红, 马航. 绿色智能肥料: 矿产资源养分全量利用的创新思路与产业化途径[J]. 土壤学报, 2023, 60 (5): 1203–1212.

ZHANG Fusuo, HUANG Chengdong, SHEN Jianbo, WEI Changzhou, MA Wenqi, LÜ Yang, LU Zhenya, ZHU Qichao, SHI Xiaojun, HOU Cuihong, MA Hang. Green Intelligent Fertilizer: New insight into making full use of mineral nutrient resources and industrial approach[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60 (5): 1203–1212.

绿色智能肥料: 矿产资源养分全量利用的创新思路与产业化途径*

张福锁^{1†}, 黄成东¹, 申建波¹, 危常州², 马文奇³, 吕阳¹, 鲁振亚¹, 朱齐超¹, 石孝均⁴, 侯翠红⁵, 马航⁶

(1. 养分资源高效利用全国重点实验室, 植物-土壤相互作用教育部重点实验室, 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193; 2. 石河子大学农学院, 新疆石河子 832000; 3. 河北农业大学资源与环境科学学院, 河北保定 071000; 4. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 5. 郑州大学化工学院, 郑州 450001; 6. 云南云天化股份有限公司, 昆明 650228)

摘要: 肥料是工农业绿色发展的纽带, 是支撑绿色转型发展的重要物质。新时期我国工业和农业绿色发展均面临着生产环境代价大、资源利用效率低等重大挑战, 尤其是肥料生产过程中产生了大量的养分资源无法实现高效利用。为更好解决工农业发展所面临的关键问题, 本文提出了矿产资源养分全量利用思路与产业化途径, 着重介绍了矿产资源养分全量利用的基本概念与内涵、利用策略和产业化途径, 以期为工农交叉融合创新的绿色智能肥料产业发展提供解决方案, 促进科技创新解决产业关键问题, 为创新绿色智能肥料与推动化肥产业绿色转型升级提供战略支撑。

关键词: 绿色智能肥料; 磷矿; 养分; 资源全量利用; 绿色低碳

中图分类号: S14 **文献标志码:** A

Green Intelligent Fertilizer: New Insight into Making Full Use of Mineral Nutrient Resources and Industrial Approach

ZHANG Fusuo^{1†}, HUANG Chengdong¹, SHEN Jianbo¹, WEI Changzhou², MA Wenqi³, LÜ Yang¹, LU Zhenya¹,

* 国家重点研发计划项目“绿色智能复合肥料创制与产业化(2023YFD1700203)”、云南省科技厅项目“云南现代农业绿色关键技术创新与平台建设(202102AE090053)”、云南省科技厅重点研发计划“滇池流域农业绿色发展模式创新策略与实现途径(202102AE090030)”和北京高校精尖学科建设项目共同资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China “The Creation and Industrialization of Green Intelligent Compound Fertilizer”(No. 2023YFD1700203), the Yunnan Science and Technology Department project “Key Technology Innovation and Platform Construction of Green Modern Agriculture in Yunnan (No. 202102AE090053)”, the Key Research and Development Program of Yunnan Science and Technology Department project “Innovation Strategy and Realization Approach of Agriculture Green Development in Dianchi Lake Basin”(No. 202102AE090030), and the Beijing University Advanced Discipline Construction Project

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: zhangfs@cau.edu.cn

作者简介: 张福锁(1960—), 男, 陕西凤翔人, 博士, 教授, 中国工程院院士, 主要从事植物营养与养分管理研究。E-mail: zhangfs@cau.edu.cn

收稿日期: 2023-05-19; 收到修改稿日期: 2023-07-08; 网络首发日期(www.cnki.net): 2023-09-07

ZHU Qichao¹, SHI Xiaojun⁴, HOU Cuihong⁵, MA Hang⁶

(1. State Key Laboratory of Nutrient Use and Management, Key Laboratory of Plant-Soil Interactions, Ministry of Education, College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. College of Agronomy, Shihezi University, Shihezi, Xinjiang 832000, China; 3. College of Resources and Environmental Science, Hebei Agricultural University, Baoding, Hebei 071000, China; 4. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 5. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 6. Yunnan Yuntianhua Co., LTD, Kunming 650228, China)

Abstract: Fertilizer is the link of green development between industry and agriculture and an important substance that supporting green transformation development. In the new period, the green development of industry and agriculture has faced great challenges with high environmental costs during production and low resource use efficiency, especially in the process of fertilizer production, a large number of nutrient resources can not be efficiently used. In order to better solve the key problems faced by industrial and agricultural development, this paper proposes the idea of full use of mineral resources and its industrial approach, focuses on introducing the basic concept and connotation, full use strategy and industrial approaches, in order to provide solutions for the development of green intelligent fertilizer industry with the cross-integration of industry and agriculture, promote scientific and technological innovation to solve key industrial problems, and provide strategic support for the innovation of green intelligent fertilizer and the promotion of green transformation and upgrading of fertilizer industry.

Key words: Green intelligent fertilizer; Phosphate rock; Nutrient; Full use of resources; Green and low-carbon

化肥是粮食的“粮食”，是农业生产的基本物资保障，在持续支撑我国粮食生产、改善农产品品质和保障人类营养健康等方面发挥了至关重要的作用。然而，长期以来我国化肥生产与农业需求处于相对分离状态，肥料生产主要以市场为导向，注重生产高浓度、水溶性、单一性产品，这在我国 20 世纪 70—80 年代土壤肥力较低时是可行的，但随着化肥等投入量的增加，土壤肥力快速提升，目前我国大多数土壤中的氮磷养分处于盈余状态，全国 54 种作物种植过程中氮磷盈余高达 $N138\sim 421\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 、 $P19\sim 118\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ，尤其是 1980 年以来磷素的积累，将土壤有效磷含量从 $7.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 提至 $24.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [1-2]。中国土壤养分与作物养分需求结构发生重大变化，氮磷钾大量元素的多年持续投入导致土壤养分严重失衡，中微量元素缺乏普遍，我国化肥养分的投入从 NPK 发展到 NPK+，中微量元素成为重要肥料养分资源，而且人们对农产品品质的营养需求压力日益增加促使中微量元素得到越来越多的关注 [3-4]。与此同时，我国肥料工业发展取得了巨大进步，从无到有，从小到大，目前已成为全球第一大肥料生产与消费国，但我国肥料产业发展面临着巨大的挑战，消耗了全国 2% 的煤炭、3% 的天然气、80% 的磷矿和 60% 的硫资源，生产过程中每年产生了约 7 500 万吨磷石膏、1 000 万吨磷尾矿和 700 万吨磷渣 [5-7]，产生了巨大的环境压力。这些副产物含有大量的作

物必需养分元素和有益元素，如钙、镁、硅等，是农业生产所需养分的很好来源；“十四五”期间，工业和信息化部等六部门联合印发了《关于“十四五”推动石化化工行业高质量发展的指导意见》 [8]，强调了副产物的资源化利用，为肥料工业发展指明了方向。进入新时代，肥料创新面临着协同实现粮食安全、资源高效、环境友好、营养健康、绿色低碳的巨大挑战。在此背景下，我们提出了绿色智能肥料的新概念，绿色智能肥料是指根据作物-土壤-环境相匹配的植物营养调控原理，采用大数据智能算法进行有针对性的定向匹配设计，应用先进绿色制造工艺生产的具有作物根际效应激发、养分精准匹配和矿产资源全量利用的一类新型高品质肥料 [9]，施入土壤后能够有效激发根际效应，高效挖掘作物的生物学潜力，提升养分利用效率，使肥料匹配土壤、匹配作物、匹配环境条件，是根际生命共同体理论的产品化 [10-11]，实现工业资源全量利用和农业养分资源高效，为新型肥料的创制开辟了新途径。

绿色智能肥料新理念强调绿色化和智能化，矿产资源的养分全量利用、强调低排绿色生产是其主要特征，废弃的矿产资源中的钙镁硅等按照作物的需求聚合在新型肥料中，形成具有针对性的高效利用途径。矿产资源的养分全量利用打破了原有传统的湿法磷酸工艺流程，创造性从矿产资源源头实现匹配农业需求的新型矿质养分聚合提取工艺，形成

生产绿色智能肥料的新路径。矿产资源的养分全量利用突出了多学科交叉创新、工农融合全产业链绿色发展的解决方案，是促进资源高效可持续利用和工农全链条绿色发展的重大战略需求，也是土壤学、植物营养学、化工、农学、可持续发展等多学科交叉、联合攻关的重大命题，对于推动我国化肥产业绿色转型升级，支撑农业绿色发展具有重大的理论和实践意义。

本文基于绿色智能肥料的创新理念，就磷矿养分资源最大化利用，提出了矿产资源养分全量利用的基本概念与内涵、利用策略和产业化途径，并提出了未来应该重点发展的方向，以期为工农交叉融合创新的绿色智能肥料产业发展提供解决方案的思考和讨论，促进科技创新解决产业关键问题，为推动化肥产业绿色转型升级提供战略支撑。

1 矿产资源养分全量利用的科学思路

1.1 矿产资源养分全量利用的概念与内涵

矿产资源养分全量利用是依据作物-土壤-环境相匹配的植物营养调控原理，针对肥料生产过程所用到的矿产资源，应用先进绿色制造工艺或技术实现对其中的养分资源最大化利用，使其具有提供植物养分的属性。其特点是对肥料生产中矿产养分资源尽可能最大限度地“吃干榨尽、物尽其用”，实现对副产物或传统上认为的废弃物资源高效利用，最大化减少生产环节产生的堆存物及其对环境的影响，并与作物-土壤-环境所需的养分资源相匹配，实现工业生产与农业需求的高度融合。矿产资源养分全量利用是发展绿色智能肥料的初心和重点，也是引领工农交叉创新、绿色发展的重要切入点。

矿产资源养分全量利用包括五大内涵（图 1）：

1) 均衡性：供需匹配、均衡利用

强调工业端供应价值与农业端需求价值在目标上保持一致性匹配，即矿产资源可供应养分与农业生产所需求养分匹配，实现对矿产资源养分的均衡利用。矿产资源养分全量利用的均衡性能够有效避免资源分布不均造成的供应不均衡性，使养分资源能够进行均衡配置实现资源的整合利用，如磷矿中含有大量的钙、镁、硅等养分资源，在我国传统化肥生产过程中，需要浮选生产磷精矿，仅此过程每

年可副产 1 000 万吨以上的磷尾矿，截止到 2020 年我国磷尾矿堆存量约 12 亿吨，目前其综合利用率仅为 17%^[12-13]，对环境与资源利用产生了巨大的压力。磷尾矿中 80% 以上的物质为白云石粉（即碳酸钙镁），是改良酸化土壤和提供钙镁营养的良好资源，甚至无需经过活化或加工即可直接施用^[14]。面向我国南方大面积农田酸化趋势加剧、土壤钙镁养分缺乏等现状，已有不少研究表明，磷尾矿可制备成高钙镁的肥料产品^[15]，在农田应用上能够起到改酸培土提质增效的效果，这为磷矿养分资源全量利用提供了巨大的应用场景，有效减轻工业生产副产或废弃资源堆存压力，符合了工农业生产绿色发展的要求。

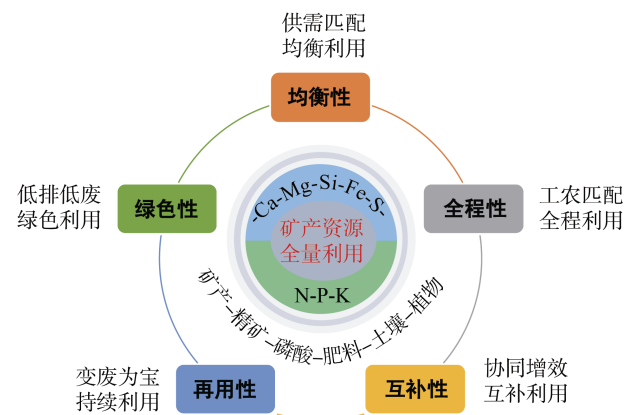


图 1 矿产资源养分全量利用的五大内涵

Fig. 1 Five major connotations of full use of mineral nutrient resources

2) 全程性：工农匹配、全程利用

强调工业端养分资源生产过程与农业需求在全过程上的匹配性，即从资源开采到农业应用需求的全程匹配管理，全程高效利用，对每一个环节所产副产资源或废弃物的高效利用。矿产资源养分全量利用的全程性强调了矿产资源加工生产全链条的资源利用效率最大化，废弃堆存物质资源的产生最小化，如磷肥生产过程中会产生大量的尾矿、渣酸（含有固体杂质的磷酸）、磷石膏等。尾矿可以作为中量元素肥料、土壤调理剂来推广施用^[16]；渣酸每年副产约 450 万吨以上，大部分用于生产磷酸一铵，但其存在水溶性较低、总养分浓度降低等问题，而且国内同质化产品竞争严重，导致产品市场反响不佳，迫切需要根据农业生产场景土壤-作物系统特征来升级创新，同步实现渣酸高效利用和农业生产养分

资源利用效率双提升;磷石膏综合利用率约为45%,目前主要应用于建筑、道路和农业三大领域,在农业上以土壤调理剂为主,由于远离主要消费市场(如滨海盐碱地、西北内陆盐碱地等),在总体应用中占比极小,远远无法有效消耗当前产生速度与现有堆存量^[17]。由此可见,在磷资源养分全量利用上,全程养分资源的高效利用仍然存在着很大的短板,亟须强化面向农业市场的生产技术与产品开发和应用。

3) 绿色性: 低排低废、绿色利用

强调工业端生产过程的绿色属性,即全链条生产环节对养分资源的高效利用、低碳排放、低废弃物或副产物产生,提高资源利用效率,保护生态环境,实现绿色发展。绿色发展是新时代五大发展理念之一,也是工业发展的“指挥棒、红绿灯”。以磷铵为例,当前行业面临的主要问题依然是环保压力,生产工艺技术革新与升级改造、节能降耗与资源综合利用是行业发展的必然趋势^[18]。

4) 互补性: 协同增效、互补利用

强调工业端与农业端的养分资源互补,即矿产资源中的中微量元素养分与氮磷钾养分间的互补,强化传统氮磷钾肥料的增产增效作用,利用中微量和有益元素养分提高资源利用效率,智能匹配农业生产养分资源需求短板,实现养分协同互补增效;同时,中微量元素养分资源在提质增效中具有重要的价值,从植物营养元素的不可替代性上来讲,营养元素间均存在绝对的协同增效作用和相对的拮抗作用,比如硫降低氨挥发、镁增强氮素吸收利用、高磷土壤磷锌拮抗现象等^[19-21]。我国农业生产中微量元素缺乏问题突出,全国农技推广服务中心对测土配方施肥大样本数据分析表明,我国钙、镁、硫、铁、锰、铜、锌、硼、钼等中微量元素含量在临界值以下的土壤面积分别达64%、53%、40%、31%、48%、25%、41%、84.5%和60%^[22],这充分说明了当前农业生产中微量元素已成为绿色发展的短板,要不断加强对工业养分资源在农业生产上的推广应用,弥补养分资源需求短板,尤其是在农业生产中需求量很大且在工业产生量又很大的钙镁资源,加强互补利用,能够对工农业生产发展起到积极推动作用。

5) 再用性: 变废为宝、持续利用

强调工业端副资源在农业端的循环利用,即矿产资源工业利用中副产物或伴生资源中养分资源

的农业应用。对农业生产需求而言,工业副产物、伴生资源是珍贵的农业养分资源,不是废弃物,更不是环境污染物,是绿色环境属性的物质或资源,应用到农业生产上可实现变废为宝,实现对矿产资源养分的可持续开采与长远利用。如磷尾矿,如能够将现有12亿吨堆存量均转化为农业可利用的钙镁养分资源,相当于生产10多亿吨的钙镁肥料,有效减轻了钙镁矿产资源(如菱镁石、方解石等)的开发利用压力。

1.2 全量利用的策略

1) 全程利用策略

从矿产资源直接生产肥料,养分资源全量利用是绿色智能肥料生产技术与工艺创新的核心(图2),免去了中间制造与加工环节,同时能够有效减少或避免产生副产物或废弃物,是绿色智能肥料创制的难点,需要设计匹配的农业生产应用场景及养分资源需求、摸清资源特性及其养分活化技术、反应参数与工艺条件、改进现有工艺装备等,通过技术创新突破卡点。

2) 再利用策略

即通过均衡性、互补性和再用性原则,将各环节的养分资源充分利用起来,生产高品质绿色智能肥料,实现全量利用(图2);需要依据农业生产中土壤-作物-气候系统特点,针对性地设计养分资源需求,并与工业生产过程各环节产生的养分资源互补匹配利用,强调在针对特定应用场景下的绿色智能肥料中充分利用这些养分资源,有效增强对现有工艺环节产生的副产物/废弃物的循环利用,消耗现有堆存或产生的养分资源。

3) 中间品策略

即养分资源的中间品制造,再与目标应用场景所需的其他肥料原料进行加工制造形成绿色智能肥料(图2)。农业生产应用场景有着多样化需求,而工业生产并不能直接满足这些所有需求,或者工业生产无法实现在现有工业装置下实现一步合成,通过中间品制造作为绿色智能肥料创新的重要一环,能够实现对矿产养分资源有目标性的活化与利用,满足养分资源智能匹配需求,有效解决资源不能直接利用或利用难度大等关键问题。

4) 伴侣型策略

即将矿产中伴生养分资源作为肥料的伴侣掺混使用,满足低成本、低生产工艺技术需求(图2)。

在现有工艺技术下，存在着磷与部分中微量元素之间的化学沉淀反应、部分原料间共存时物理性状变差等问题，限制了伴生养分资源添入肥料中的可能性，或无法满足与土壤-作物-气候系统的匹配性要

求，作为伴侣型产品可与主要氮磷钾肥料产品掺混施用，有效避免或减少生产环节存在的难点，实现养分按需设计、按需供应，同时降低生产成本与技术要求。

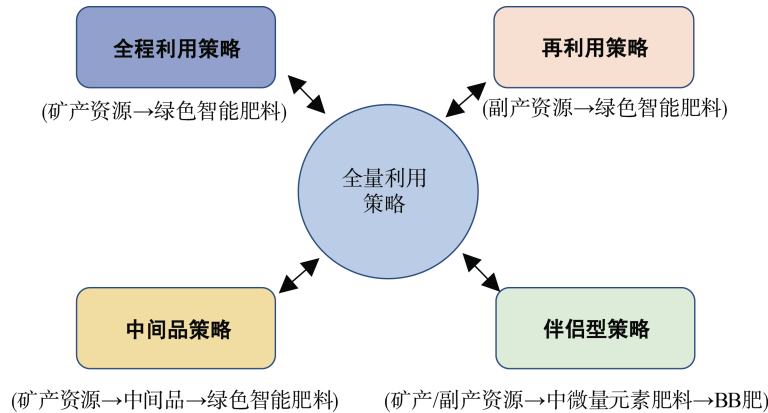


图 2 矿产资源养分全量利用的策略

Fig. 2 Strategies for full use of mineral nutrient resources

2 产业化途径

2.1 一步法全量利用途径

绿色智能肥料创新的核心思想之一是能够通过先进的制造工艺或技术，有效简化生产过程，无需中间品的生产与再利用，实现对肥料生产过程所需的矿产资源养分的一步法直接合成肥料产品，即改变传统复合肥生产过程中原矿—精矿—磷酸—磷铵—复合肥（成品肥）的长链条生产工艺，直接突破创新原矿—复合肥（成品肥）的一步法工艺，生产过程不产生尾矿、磷石膏、渣酸等大量的副产物，降低生产过程的碳排放，有效提升矿产资源养分综合利用率，将珍贵的养分资源直接合成到肥料中，为农业生产提供物资保障。我国长期大量施用氮磷钾肥料，同时受生产水平的不断提升，农业生产中中微量元素缺乏和养分失衡问题凸显，已成为影响肥效的重要短板，也是肥料产品研发的重点攻关方向，而中低品位磷矿中含有大量的钙镁等养分资源，是非常好的养分来源。郑州大学在传统过磷酸钙生产工艺基础上，采用脲硫酸直接分解磷矿制备脲基复合肥，省去生产磷酸铵和过磷酸钙的中间过程，无磷石膏和“三废”排放，除 NPK 养分外，还含有活性的钙、镁、硫、可溶性 SiO_2 ，以及多种微量营养元素，实现了对磷矿养分资源的全量利用^[23-25]；且生产的复合肥产品以中低浓度磷为主，能够很好匹

配当前我国土壤磷含量丰富的农业施磷需求，有效减少高磷复合肥带来的磷施用过量问题，丰富的钙镁硫、微量元素养分能够有效满足酸性土壤、经济作物种植所需的中微量元素养分。

2.2 两步法中间品途径

受工业生产技术因素的约束和农业生产中土壤-作物系统对养分匹配性的需求，矿产资源并不能在所有应用场景下实现一步法全量利用，需要通过中间品生产途径来实现全量利用，即根据区域农业应用场景下的土壤-作物养分资源需求，设计将磷矿中的养分资源与农业需求充分匹配，针对性活化利用矿产资源形成中间品，并与其他养分资源结合，实现工业化生产与农业高效应用。以澳洲坚果为例，其拥有一种毛刷一样的特殊根系——排根，可分泌大量柠檬酸高效活化根际土壤中的难溶性磷，提高植物对土壤磷资源的吸收利用效率，而过量的可溶性磷供应，会使澳洲坚果植株发生磷过量吸收，造成磷毒害^[26-27]。依据澳洲坚果根系自身的特点，在磷肥供应中，可以使用部分难溶性磷，通过利用磷酸生产过程中产生的渣酸以及部分磷尾矿与矿粉结合，制备成磷矿中间品，使其中含有的磷为枸溶性形态，同时配合氮肥形态优化，促进根系生长；同时结合微量元素因缺补缺的策略，并利用磷矿粉与尾矿中含有的钙镁等中微量元素的协同增效潜力，既可以最大限度地发挥作物自身的磷活化吸收潜

力,提高产量与品质,又能一定程度上改善磷肥生产中低品位磷矿与尾矿无法有效利用的现状,是根据作物自身特点开发利用磷矿资源的新途径^[28-30]。基于上述原理创制的澳洲坚果绿色智能复合肥,表现出良好的增产提质效果^[31-32]。

2.3 副产物再利用途径

从资源到肥料的生产与加工过程中,产生了大量的副产物。以磷肥为例,磷酸是生产磷肥及磷化工产品的重要基础原料,尤其随着新材料、新能源、新技术的发展,“精细化、高端化、高值化”已成为国内外磷化工发展的重要方向^[33],精细磷化工产品的生产需消耗高品位磷酸,也就意味着向农用化肥生产领域供给的高品位磷酸和磷肥量将大大减少。鉴于我国主要为中低品位磷矿,在生产中高品位磷酸和精细磷化工产品的同时产生了大量的渣酸、萃余酸等副产资源^[34-35]。如何高效利用渣酸、萃余酸等资源创新升级新型增效磷肥产品,是满足磷化工行业转型和绿色可持续发展的迫切需求,对满足未来农业对磷肥需求和农业绿色发展也有重要战略意义。

近年来,行业内对渣酸、萃余酸、磷尾矿、黄磷渣等副产资源的高效利用做了大量尝试并取得了重要进展。如我国南方地区土壤酸化、钙镁养分缺乏现象普遍。目前已有研究以湿法磷酸和磷尾矿为原料,在一定的工艺条件下提高磷酸的聚合率,制得含聚合磷的聚磷酸钙镁产品^[36],其中磷、钙、镁养分具有缓释性,可减少钙镁的淋洗损失、减缓磷在土壤中的固定,提高磷、钙、镁养分利用效率,提高作物产量与品质。热法磷酸工艺产生的黄磷渣含有40%以上的活性 SiO_2 和35%以上的 CaO ,有研究者将其成分改性,降低其碱性,并充分磨细达到亚微米级;同时为避免碱性物料与水溶性磷、铵态氮混合产生退化和挥发,采用分层包膜的工艺,即在一个肥料颗粒中钙镁硅成分与氮磷钾成分处于不同的肥料层,从而最大限度避免了水溶性磷的退化和氨挥发损失;采用这些原理创制出的水稻绿色智能肥料,水稻表现根系发达,抗倒伏显著增强,增产增效明显^[37]。有研究以湿法浓磷酸、渣酸为原料,通过生产工艺的优化与创新,分别获得工业级磷酸一铵、磷酸铵镁及氟硅酸钠,实现了渣酸的高效、循环利用^[38]。也有研究以萃余酸为原料,创新出生产工业级磷酸一铵、肥料级磷酸一铵并联产磷酸二

氢钾的工艺与方法,该工艺良好地实现了萃余酸的分级回收利用^[39]。此外,基于萃余酸等制备磷酸脲、过磷酸钙、重过磷酸钙以及磷酸二铵方面均有相关研究^[40-42],但是对萃余酸的高效利用仍面临较大挑战,如利用萃余酸生产磷酸二铵时,因萃余酸相态比较黏稠、杂质离子较多等性质影响磷酸二铵产品的生产,所以用萃余酸生产磷酸二铵时要对其进行降黏除杂,否则在实际生产中会存在产品品质差、管道易堵塞等问题。如果直接利用萃余酸,萃余酸的配用量最多控制在酸总用量的40%^[43]。因此,以农业需求为导向,如何基于萃余酸、渣酸、磷尾矿等副产资源创制新型高效磷(复)肥产品,实现萃余酸等副产资源的高效、增量利用是未来需要重点关注和研究的重要内容。

2.4 匹配掺混型途径

在矿产资源加工中一般仅取用部分目标养分元素用于肥料生产,如磷矿石除富集磷资源外,一般还含有钙、镁、铁等元素中,但磷肥生产中仅磷素被用于生产肥料,其他元素多作为副产物处置,且由于生产工艺的差异,可利用元素存在于不同的副产物中。这意味着不同的副产物资源可以通过匹配掺混的方法作为可利用资源用于肥料添加,甚至是制备中微量元素肥、土壤调理剂等有效产品。在磷肥生产中,为获取高浓度、高纯度的磷酸,钙、镁等元素在磷矿浮选过程中存在于磷尾矿中,每年磷肥生产所产生的磷尾矿资源约1 000万吨,具有重要的产品开发利用价值。据分析,擦洗尾矿中 CaO 含量可达到36%以上^[44];而浮选尾矿中 CaO 、 MgO 含量分别在32%、16%左右^[45]。尾矿中钙镁多以碳酸盐态存在,通过与渣酸、硫酸等方法中和或部分活化等工艺,可以提高磷尾矿中有效钙镁含量达50%以上,制备钙镁等中微量元素肥,在南方地区具有重要的应用前景^[46]。此外,以磷尾矿制备的酸性土壤调理剂,可以明显提高强酸性土壤的pH及有效钙、镁含量,有效弥补石灰质土壤调理剂高钙、低镁的产品特点,还可有效解决南方酸性土壤缺镁以及长期施用石灰土壤钙、镁失衡诱发作物缺镁的问题^[47]。此外,在磷肥中添加锌、钙或镁肥,往往会因磷酸根离子与镁、锌等阳离子反应生成难(枸)溶性磷酸盐或磷酸铵盐等物质,导致部分水溶性磷、锌养分退化,降低其有效性,进而影响其农学效果^[48]。而将磷肥与含钙、镁或锌等的尾矿、

黄磷渣等副产物掺混或做成掺混肥(BB肥)或伴侣型套餐肥,可以形成有效的空间隔离,补充钙、镁、硅等元素,精准匹配不同地区及作物对养分的全量需求和差异性需求。整体而言,掺混法是有效利用矿产资源废弃物,同时降低化肥加工中养分退化率,提高养分全量利用效率,开发绿色智能肥料产品的最简便途径之一,可能也是短期内矿产资源养分全量利用的最重要突破路径之一。

3 展 望

化肥工业生产过程中出现的资源综合利用水平不高和利用率低等问题,是限制行业绿色发展的关键卡点,迫切需要推动矿产养分资源的全量利用,并与农业生产应用场景高度匹配,实现工农全链条融合的靶向性生产与应用,从根本上有效解决工业副产物的产生和利用率低的难题,推动农业生产“绿色增产增效提质”目标的实现。创新矿产养分资源全量利用的技术与工艺,形成产业化生产,是贯彻化工行业高质量发展和农业绿色发展等国家战略的重要举措,是推进工业绿色升级和加快农业绿色发展的具体行动。矿产养分资源的全量利用这一理念改变了传统肥料的生产方式,将传统生产过程中剔除掉的钙、镁、硅等矿质养分元素以及渣酸、萃余酸等副产物均视为宝贵的养分资源,并按照匹配土壤、匹配作物、匹配环境的原则加以肥料化利用,直接形成大量元素与中微量元素协同增效的绿色智能肥料产品,而且整个生产过程实现了低排无废生产,是全球化肥产业绿色转型的必然发展方向,是工农融合的必由之路。矿产资源全量利用研发重点与未来发展方向应涉及:

1) 大数据规划布局:农业需求主导的土壤-作物-肥料养分资源需求规划,为养分资源全量利用布局产品制造和区域农业应用提供强有力的数据与规划服务,更均衡地利用好矿产养分资源;

2) 工业技术创新:矿产资源全量利用的绿色智能肥料创制新技术和新工艺,重点突破磷矿原矿和尾矿资源全量利用、砂性物料的新型造粒工艺与技术、矿产资源中钙镁硅的活化与全量综合利用、渣酸与萃余酸生产高品质绿色智能肥料技术等。总体而言,当前国内已经有一些技术取得了阶段性突破,未来需要加强系统性突破,以更好匹配现代工业生

产需求;

3) 矿产养分资源的价值化与经济性:矿产养分资源全量利用需要基于资源特性、利用效率、生产技术复杂程度、生产成本等多方面因素来考虑资源的潜在应用价值与经济效益,尤其是在绿色发展过程的工业生产技术应用成本、碳交易价值、资源生态效益、农业生产应用效益等,需要大力推动高生态价值兼低成本工业生产技术的产业化规模实现,继而实现对资源的高价值评估与高经济性应用;

4) 矿产资源中有害物质剔除与肥料生态安全性:矿产资源伴生着砷、氟、镉等对土壤和作物有害的物质,用其生产肥料需要满足有害物质限量标准要求,有效降低有害物质对土壤-作物系统的负面影响,评估其对土壤-作物系统的潜在影响,确保肥料产品有足够的生态安全性;

5) 肥料标准和资源定价体系:当前绿色智能肥料是在现有复合肥料标准下进行,尚缺少相应的国家或行业肥料标准。现有复合肥料标准其养分资源定价体系也是以氮磷钾为主,存在着一定的局限性,例如磷养分中的水溶性磷占比要求与区域土壤-作物系统应用场景存在着需求不一致、中微量元素关注程度不足等,不利于矿产养分资源全量利用理念的推广与应用,需要完善标准体系建设,并重新评估养分资源的定价体系,以利于从工业源头上解决资源副产物或废弃物的高效利用难题,势必促进绿色智能肥料的发展。

参考文献 (References)

- [1] Li H, Huang G, Meng Q, et al. Integrated soil and plant phosphorus management for crop and environment in China. A review[J]. *Plant and Soil*, 2011, 349 (1): 157—167.
- [2] Zhang Q S. Nitrogen, phosphorus and potassium nutrient balance and optimization approaches of major crops in China[D]. Beijing: China Agricultural University, 2021. [张青松. 中国主要作物氮磷钾养分平衡与优化途径[D]. 北京: 中国农业大学. 2021.]
- [3] Du R M, Zhu J C, Ji T T, et al. Research status and prospect of medium and trace element fertilizer[J]. *Henan Chemical Industry*, 2018, 35 (4): 3—6. [杜瑞敏, 朱基琛, 籍婷婷, 等. 中微量元素肥料的研究现状及展望[J]. *河南化工*, 2018, 35 (4): 3—6.]
- [4] Fu H R, Li T Y, Cao H B, et al. Research on the driving factors of fertilizer reduction in China[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2020, 26 (3): 561—580. [付

- 浩然, 李婷玉, 曹寒冰, 等. 我国化肥减量增效的驱动因素探究[J]. 植物营养与肥料学报, 2020, 26 (3): 561—580.]
- [5] Zhang W F, Yi J J, Zhang F S, et al. Annual report of China fertilizer development research-2016[M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2017. [张卫峰, 易俊杰, 张福锁, 等. 中国肥料发展研究报告-2016[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2017.]
- [6] Zhang F S, Huang C D, Zhang W F. Scientific understanding of chemical fertilizers: The “food” of grain[M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2021. [张福锁, 黄成东, 张卫峰. 科学认识化肥: 粮食的“粮食”[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2021.]
- [7] Zhang H Q, Xu X, Hu C J, et al. Current situation of comprehensive utilization technology of solid waste of phosphorus chemical[J]. China Mining Magazine, 2021, 30 (4): 50—55, 63. [张汉泉, 许鑫, 胡超杰, 等. 磷化工固体废弃物综合利用技术现状[J]. 中国矿业, 2021, 30 (4): 50—55, 63.]
- [8] Ministry of Industry and Information Technology, National Development and Reform Commission, Ministry of Science and Technology, et al. Guidelines on promoting high-quality development of petrochemical and chemical industries in the 14th Five-Year Plan [EB/OL]. (2022-03-28) [2023-05-18]. http://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2022-04/08/content_5683972.htm. [工业和信息化部, 国家发展和改革委员会, 科学技术部, 等. 关于“十四五”推动石化化工行业高质量发展的指导意见[EB/OL]. (2022-03-28) [2023-05-18]. http://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2022-04/08/content_5683972.htm.]
- [9] Zhang F S, Shen J B, Wei C Z, et al. Green intelligent fertilizer: From interdisciplinary innovation to industrialization realization[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59 (4): 873—887. [张福锁, 申建波, 危常州, 等. 绿色智能肥料: 从原理创新到产业化实现[J]. 土壤学报, 2022, 59 (4): 873—887.]
- [10] Shen J B, Li C J, Mi G H, et al. Maximizing root/rhizosphere efficiency to improve crop productivity and nutrient use efficiency in intensive agriculture of China[J]. Journal of Experimental Botany, 2013, 64 (5): 1181—1192.
- [11] Shen J B, Bai Y, Wei Z, et al. Rhizobiont: An interdisciplinary innovation and perspective for harmonizing resources, environment, and food security[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58 (4): 805—813. [申建波, 白洋, 韦中, 等. 根际生命共同体: 协调资源、环境和粮食安全的学术思路与交叉创新[J]. 土壤学报, 2021, 58 (4): 805—813.]
- [12] Liu Z Q, Hao Z G, Liu L, et al. Status of the comprehensive utilization of tailings in China and suggestions[J]. Geological Review, 2016, 62 (5): 1277—1282. [刘志强, 郝梓国, 刘恋, 等. 我国尾矿综合利用研究现状及建议[J]. 地质论评, 2016, 62 (5): 1277—1282.]
- [13] Lin S J, Rao F, Zheng Y J, et al. Research progress on resource utilization of phosphorus tailings, phosphogypsum and yellow phosphorous slag by geological polymerization[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41 (4): 150—156. [林升鉴, 饶峰, 郑艳金, 等. 磷尾矿、磷石膏和黄磷渣的地质聚合反应资源化利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41 (4): 150—156.]
- [14] Du Y F, Lv L F, He Z Q, et al. Effect of mineral conditioners on improvement of acid red soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2016, 30 (3): 351—354. [杜玉凤, 吕乐福, 何振全, 等. 矿物土壤改良剂对酸性红壤改良的影响[J]. 水土保持学报, 2016, 30 (3): 351—354.]
- [15] Li J Y, Tong X, Han B, et al. Research development of comprehensive utilization of phosphate tailings[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2015 (5): 57—62. [黎继永, 童雄, 韩彬, 等. 磷尾矿综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2015 (5): 57—62.]
- [16] Wang M, Guo Z, Li W, et al. A soil conditioner for activated phosphate ore tailings and its preparation method: CN201510252825.7[P]. 2017-12-29. [王敏, 郭宗端, 李伟, 等. 一种活化磷矿尾矿的土壤调理剂及制备方法: CN201510252825.7[P]. 2017-12-29.]
- [17] Cui R Z, Bai H D, Gao Y F, et al. Current situation of comprehensive utilization of phosphogypsum and its development trend of 14th Five-Year Plan[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54 (4): 1—4. [崔荣政, 白海丹, 高永峰, 等. 磷石膏综合利用现状及“十四五”发展趋势[J]. 无机盐工业, 2022, 54 (4): 1—4.]
- [18] Bai H D. Current situation and development trend of ammonium phosphate industry in China[J]. Sulphuric Acid Industry, 2019 (7): 1—4. [白海丹. 我国磷铵行业现状及发展趋势[J]. 硫酸工业, 2019 (7): 1—4.]
- [19] Trenkel M E. Slow-and controlled-release and stabilized fertilizers: An option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture[M]. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010.
- [20] Grzebisz W. Crop response to magnesium fertilization as affected by nitrogen supply[J]. Plant and Soil, 2013, 368 (1): 23—39.
- [21] Ali Ova E, Kutman U B, Ozturk L, et al. High phosphorus supply reduced zinc concentration of wheat in native soil but not in autoclaved soil or nutrient solution[J]. Plant and Soil, 2015, 393 (1): 147—162.
- [22] Zhao Y F, Yin Y W. Key scientific problems on establishing green fertilizer insurance system[J]. Chinese Science Bulletin, 2015, 60 (36): 3527—3534. [赵玉芬, 尹应武. 我国肥料使用中存在的问题及对策[J]. 科

- 学通报, 2015, 60 (36): 3527—3534.]
- [23] Hou C H, Wang G L, Zhang B L, et al. Mechanism of the process of urea sulfuric acid decomposing phosphorus rock[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2003, 32(10): 12—15. [侯翠红, 王光龙, 张宝林, 等. 脲硫酸分解磷矿反应过程及机理的研究[J]. *化工矿物与加工*, 2003, 32(10): 12—15.]
- [24] Hou C H. Study on a cleaning process of compound fertilizer with urea sulfuric acid[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2003. [侯翠红. 清洁型脲硫酸复合肥研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2003.]
- [25] Wu Y, Hou C H, Zhang B L, et al. Influencing factors of urea-sulfuric acid on decomposing rate of phosphate ore[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 2010, 39(6): 9—12. [吴勇, 侯翠红, 张保林, 等. 脲硫酸分解磷矿转化率影响因素的研究[J]. *化工矿物与加工*, 2010, 39(6): 9—12.]
- [26] Zhao X, Dong Q Q, Ni S B, et al. Rhizosphere processes and nutrient management for improving nutrient-use efficiency in macadamia production[J]. *HortScience*, 2019, 54(4): 603—608.
- [27] Zhao X, Lyu Y, Jin K M, et al. Leaf phosphorus concentration regulates the development of cluster roots and exudation of carboxylates in *Macadamia integrifolia*[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2021, 11: 610591.
- [28] Shen J B, Yuan L X, Zhang J L, et al. Phosphorus dynamics: From soil to plant[J]. *Plant Physiology*, 2011, 156(3): 997—1005.
- [29] Wang L Y, Rengel Z, Zhang K, et al. Ensuring future food security and resource sustainability: Insights into the rhizosphere[J]. *iScience*, 2022, 25(4): 104168.
- [30] Wen Z H, White P J, Shen J B, et al. Linking root exudation to belowground economic traits for resource acquisition[J]. *New Phytologist*, 2022, 233(4): 1620—1635.
- [31] Shen J B, Zhao X, Dong Q Q, et al. A special compound fertilizer for macadamia nuts as well as package fertilizer and fertilization method: CN201910693250.0[P]. 2022-06-07. [申建波, 赵鑫, 董倩倩, 等. 一种澳洲坚果专用复合肥及其套餐肥和施肥方法: CN201910693250.0[P]. 2022-06-07.]
- [32] Ma H, Zong S R, Sun Y C, et al. A preparation method of special calcium-magnesium-rich citric acid-soluble phosphate fertilizer for *Macadamia nuts*: CN202211385001.3[P]. 2023-01-20. [马航, 宗世荣, 孙玉翠, 等. 一种澳洲坚果专用富钙镁枸橼溶性磷肥的制备方法: CN202211385001.3[P]. 2023-01-20.]
- [33] Wang X L, Xu D H, Zhong Y J, et al. Future trend and development course of phosphorus chemical industry for sixty years in China[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2020, 52(10): 9—17. [王辛龙, 许德华, 钟艳君, 等. 中国磷化工行业 60 年发展历程及未来发展趋势[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(10): 9—17.]
- [34] Shu Y Z, Ma H, Yang X, et al. Feasibility on preparation of micro-granular fertilizer from WPA sludge acid[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2021, 36(8): 12—14. [舒艺周, 马航, 杨先, 等. 湿法磷酸淤渣酸制备微粒磷肥可行性研究[J]. *磷肥与复肥*, 2021, 36(8): 12—14.]
- [35] Wei C T, Wang Z J, Zhao T. Application situation and suggestion for raffinate acid by-product in the process of phosphoric acid extraction[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2023, 50(3): 8—13. [韦昌桃, 王智娟, 赵彤. 精制磷酸副产萃余酸的应用现状及建议[J]. *云南化工*, 2023, 50(3): 8—13.]
- [36] Miao L P, Xu M, Wang X L, et al. Study on preparation of calcium magnesium polyphosphate[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2022, 54(9): 63—68. [苗林平, 许森, 王辛龙, 等. 聚磷酸钙镁的制备研究[J]. *无机盐工业*, 2022, 54(9): 63—68.]
- [37] Wei C Z, Kuang J L, Ma H, et al. A special silicon-calcium-magnesium-rich rice fertilizer applied to acid soil and preparation method of special silicon-calcium-magnesium-rich rice fertilizer: CN202211158931.5[P]. 2022-12-09. [危常州, 匡家灵, 马航, 等. 一种应用于酸性土壤的富硅钙镁水稻专用肥及其制备方法: CN202211158931.5[P]. 2022-12-09.]
- [38] Ma J, Li Q. Method for producing monoammonium phosphate and magnesium ammonium phosphate by using wet concentrated phosphoric acid residues: CN201410325000.9[P]. 2015-11-18. [马健, 李庆. 用湿法浓缩磷酸渣酸生产磷酸一铵及磷酸铵镁的方法: CN201410325000.9[P]. 2015-11-18.]
- [39] Cao Y, Wang Y H, Zhang Q W, et al. Method for producing industrial grade monoammonium phosphate, potassium dihydrogen phosphate and fertilizer grade monoammonium phosphate from residual acid extraction: CN202011636619.3[P]. 2022-11-22. [曹宇, 王永红, 张启万, 等. 萃余酸生产工业级磷酸一铵、磷酸二氢钾和肥料级磷酸一铵的方法: CN202011636619.3[P]. 2022-11-22.]
- [40] Luo Z. Experimental study on preparation of urea phosphate and magnesium phosphate fertilizer from by-product raffinate extracted by wet-process phosphoric acid solvent[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015. [罗珍. 湿法磷酸溶剂萃取副产萃余酸制磷酸脲和磷镁肥实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.]
- [41] Ge Y S, Zeng R G. A method for producing heavy superphosphate from residual acid extracted from wet process phosphoric acid purification: CN201910574402.5[P]. 2019-10-15. [葛云松, 曾润国. 一种湿法磷酸净化后萃余酸生产重过磷酸钙的方法:

- CN201910574402.5[P]. 2019-10-15.]
- [42] Sun T Q. A method for producing superphosphate by modifying residual acid : CN202010584390.7[P]. 2021-12-24. [孙天桥. 一种萃余酸改性生产过磷酸钙的方法: CN202010584390.7[P]. 2021-12-24.]
- [43] Xu C. Production of DAP with the raffinate from purified WPA[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2010, 25 (3): 37—39. [徐春. 净化湿法磷酸的萃余酸用于 DAP 生产[J]. 磷肥与复肥, 2010, 25 (3): 37—39.]
- [44] Chen C Y, Guo Y J, Liu L F, et al. Experimental research on recycling of scrubbed tailings in Jianshan phosphate mine[J]. Non-Metallic Mines, 2022, 45 (1): 56—58. [陈赐云, 郭永杰, 刘丽芬, 等. 尖山磷矿擦洗尾矿再利用试验研究[J]. 非金属矿, 2022, 45 (1): 56—58.]
- [45] Zhou J Q, Chen K, Wu B, et al. Experimental study on activation and leaching of calcium and magnesium from phosphate tailings[J]. Industrial Minerals & Processing, 2020, 49 (10): 40—45. [周佳琦, 陈葵, 武斌, 等. 磷尾矿中钙镁的活化浸出实验研究[J]. 化工矿物与加工, 2020, 49 (10): 40—45.]
- [46] Liu R Z, Liu L F, Ou Z B, et al. Research progress on utilization of resources of phosphate tailings[J]. Industrial Minerals & Processing, 2020, 49 (2): 52—56. [刘润哲, 刘丽芬, 欧志兵, 等. 磷矿尾矿资源化利用研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2020, 49 (2): 52—56.]
- [47] Zhou J H, Xiao Y N, Yu L, et al. Study on agricultural value and risk evaluation of phosphorus tailings and yellow phosphorus slag[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2021, 36 (10): 21—25. [周金华, 肖亚楠, 余浪, 等. 磷尾矿及黄磷炉渣农用价值和风险评价研究[J]. 磷肥与复肥, 2021, 36 (10): 21—25.]
- [48] Liu Y H, Kumar S, Kwag J H, et al. Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: A review[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2013, 88 (2): 181—189.

(责任编辑: 卢 萍)