

# 绿色肥料产业体系构建及其科学问题

侯翠红<sup>①\*</sup>, 许秀成<sup>①</sup>, 王好斌<sup>①</sup>, 赵玉芬<sup>①②</sup><sup>①</sup> 郑州大学化工与能源学院, 郑州 450001;<sup>②</sup> 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

\* 联系人, E-mail: hou-cuihong@163.com

2015-07-07 收稿, 2015-08-30 接受, 2015-10-08 网络版发表



**摘要** 20世纪60~70年代的第1次绿色革命是以集约化、高投入、高产出来实现粮食作物高产,它是一种视觉感上的绿色. 化学肥料的大量投入,必然伴随化学农药的大量施用,大规模的集约化的农耕系统,破坏了土壤结构,是一种不可持续的农业发展模式. 面对当前粮食安全和资源环境的双重压力,我国现代农业发展必须同时实现作物高产、资源高效和环境保护,我国的肥料发展应以提高肥料利用率为核心,实施“以质量替代数量”的发展战略. 为此,必须创新绿色肥料生态工艺,改善农业生态环境. 本文回顾了第1次绿色革命的贡献与不足,论证了作为环境标识的维持生态平衡、保护环境与人类健康的“绿色化”意义上的绿色肥料,为使我国肥料农用总量及对环境的污染强度尽快跨过顶峰,并迅速减量,必须建立绿色肥料保障系统:不单纯要生产绿色肥料,还必须从“绿色化肥原料”、“绿色生产工艺”、“绿色肥料的性能或特征”等多方面构建肥料保障体系. 指出绿色肥料产业体系应包括利用简单技术来为广大小农场(家庭农场)提供绿色肥料,介绍了与治污相结合的,利用工农业废弃物有限降解制备小分子碳肥的“深绿色技术”;低能耗、低排放、零排放生产缓释肥料的生态工艺;符合绿色化学遵循的“原子经济学”原则,利用中、低品位磷矿,不排出磷石膏的脲硫酸分解磷矿生产中浓度、多营养功能性复合肥料产品. 指出应关注磷资源的可持续利用,低品位磷矿活化及高效利用工艺及其机理研究;以熵增最小、能耗最低、对环境排放量最少的生态肥料工艺创立我国磷肥产业新体系.

## 关键词

绿色革命  
绿色肥料  
产业体系  
科学问题  
生态工艺

香山科学会议第526次学术讨论会的主题是“建立绿色肥料保障体系的关键科学问题”. 作为中心议题之一——绿色肥料产业体系构建及其科学问题,讨论如何从绿色肥料原料、绿色生产工艺、绿色肥料的性能与特征诸方面构建绿色肥料产业体系及其相应的科学问题.

## 1 绿色肥料

### 1.1 绿色肥料发展背景

20世纪50年代以前,世界人口增长所需的粮食

供应,主要依赖耕地面积的扩大. 从1950~1970年的20年内,世界人口增加了11.7亿,当时全球沉浸在一片饥荒警告的惶恐中,大量的原始森林、湿地将面临砍伐或填没. 以美国Borlaug<sup>[1]</sup>为代表的数以千计的科学工作者,掀起了一场绿色革命,他们针对当时粮食作物易倒伏、不耐肥、产量低等问题,利用矮化基因育成矮秆耐肥的高产品种,如“墨西哥小麦”、“菲律宾水稻”等,使粮食产量显著增长,使几十亿人免遭饥饿、数亿公顷森林免遭砍伐,功不可没. Borlaug<sup>[2]</sup>为此获得了诺贝尔和平奖,但不足之处是病虫害侵袭<sup>[3]</sup>. 热衷于有机食品的Sams等人<sup>[4]</sup>认为第1次

**引用格式:** 侯翠红, 许秀成, 王好斌, 等. 绿色肥料产业体系构建及其科学问题. 科学通报, 2015, 60: 3535-3542

Hou C H, Xu X C, Wang H B, et al. Establishment of green fertilizer industrial system and its scientific problems (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 3535-3542, doi: 10.1360/N972015-00770

绿色革命是失败的,矮秆作物在与杂草竞争阳光时没有优势,其根系浅,需要向田间施用足够的除草剂和肥料,才能获得丰收.随着时间的推移,Craig Sams的批评,日益显现.

世界化肥总产量由1970年的6584.2万吨(N, 3269万吨;  $P_2O_5$ , 1568.2万吨;  $K_2O$ , 1747万吨),至2010年增加至18512万吨(N, 10903万吨;  $P_2O_5$ , 4255万吨;  $K_2O$ , 3354万吨)<sup>[5]</sup>,40年间化肥总产量增加了2.8倍,其中氮肥增长了3.34倍,磷肥增长了2.71倍,钾肥增长了1.92倍.

大量施氮肥使作物抗病虫害的能力减弱,水稻的稻瘟病与多施氮导致水稻叶的木质素含量降低、水稻茎秆中硅含量下降有关<sup>[6]</sup>;大量施用磷肥加速了磷资源的耗竭(英、美、日等国学者相继发表“全球可能面临磷短缺”,“磷资源耗竭:一个即将呈现的危机”,“磷资源的有限性”<sup>[7,8]</sup>等文章呼吁磷资源危机);我国磷资源的开采寿命也仅为80年<sup>[9]</sup>.由此看来,第1次绿色革命是不可持续的进程.

20世纪90年代,欧洲、加拿大、日本、美国相继出现“环境标志计划行动”<sup>[9]</sup>,在全面评价企业的环境表现时,将资源利用、资源再使用、人类健康与安全、环境负荷、可持续性指标的得分值以颜色表示,以“绿色”代表环境评价得分最高;在绿色产品的定义中,“绿色”强调可循环利用;在绿色食品中,“绿色”强调无污染、安全、营养;1991年美国化学学会提出“绿色化学”的概念,作为从源头上防止环境污染的重要策略,“绿色”强调健康、环保,它包括:绿色合成路线、绿色反应条件、绿色化学品<sup>[10]</sup>.

“绿色”成为维持生态平衡、保护环境与人类健康的代名词,是一种环境标识,即将开始的农业第2次绿色革命将是低投入、低集约化、高产出、更个性化的真正意义的“绿色”.

## 1.2 绿色肥料

绿色肥料又称环境友好型肥料或环境协调型肥料,绿色肥料可理解为:利用现代技术来设计和生产能够最大限度减少肥料对人类健康的危害、减轻环境污染而又能维持相对高的农产品质量和品质的肥料品种.它必须满足最少资源和能源消耗、最轻环境污染且具有最大的养分可循环利用<sup>[11]</sup>.

## 1.3 绿色肥料的代表性产品

与现有的肥料相比,绿色肥料核心是有尽可能

少的资源和能源消耗,尽可能轻的环境污染和尽可能高的养分利用率.其代表性产品为:清华大学完成的中华人民共和国教育部项目“以磷钾矿粉活化制备有机肥技术为主体,通过微粉碎低品位磷矿及难溶性钾矿,以禽畜粪便、农用微生物协同活化,并添加纳米肥料增效剂及亚微米小分子含碳化合物的贵州省绿色肥料创新体系”<sup>[12]</sup>.

分析该绿色肥料创新体系:(1)利用纳米增效剂、亚微米小分子碳、微生物技术与现代高新技术方面;(2)“保产增效”施肥模式,根据“朱兆良院士——江苏华昌化工”院士工作站的研究对气候影响、人类健康、生态系统影响最小;(3)根据日本研究.减氮、补足磷、镁、钾,大米品质口感更好,保产增效肥可维持相对高的农产品质量;(4)能维持相对高的农产品产量,其保产增效肥的设计产量为500 kg/亩,测产时期望超过530 kg/亩(增产6%以上),即每公顷水稻产量达8 t.

该创新体系所构建的绿色肥料基本满足上述绿色肥料的内涵.

## 2 绿色肥料产业体系

### 2.1 绿色肥料产业体系构建的必然性

自1950~2011年的60年间,由于世界人口增长、财富集聚、技术进步等人类活动对地球的影响增加了392倍,同时也代表着人类对全球环境的压力<sup>[13,14]</sup>.

清华大学胡山鹰等人<sup>[15]</sup>认为,从长期来看,资源、能源消耗和环境影响的总量曲线与强度曲线均会随着时间的演变呈倒U形曲线,即曲线会升高至顶峰后,再逐渐下降.目前,全球发展模式属于图1不可持续的生产状态曲线,对于我国,化学肥料的生产与使用也属于不可持续的状态<sup>[16]</sup>.

中国农用肥料消费总量由1981年的1528万吨增加至2012年的5029万吨,21年间增长了329%,而日本、美国、英国、德国及法国的施肥高峰年分别在1973,1981,1986,1988及1989年,高峰年后逐步减少化肥用量,至2000年这些国家的施用量分别为高峰年的63%,86%,63%,56%及68%<sup>[17]</sup>.可见发达国家肥料消耗总量早已处于峰值后的下降段,但他们的粮食产量不减反增;我国粮食产量虽然实现了11连增,但是我国化肥消费量仍在峰值前的上升段.

2002/2003年度,中、美、日氮素对环境的污染

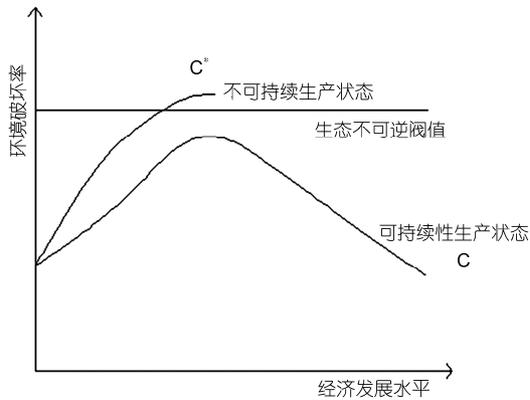


图1 经济发展水平与环境可持续发展

Figure 1 Economy development level and environmental sustainable development

强度,中国肥料氮素对中国大陆地区的污染强度为美国的4倍,日本的5倍<sup>[18]</sup>,2012年代表中国大陆地区氮肥对环境的污染强度又增加了30%,而日、美是下降的,美、日、欧盟各国肥料源总量、肥料源污染强度在20世纪80年代均已通过顶峰,而我国仍处于上升阶段。

国务院发展研究中心资源与环境政策研究所的一项课题研究结果:中国主要大气污染物排放中,污染物SO<sub>2</sub>的排放峰值在2006年,之后是下降态势;氮氧化物预测峰值2012年,之后是下降态势;而氨的排放,仍处于上升态势,预测峰值在2020年左右<sup>[19]</sup>。

由于化肥使用不合理,肥料养分利用率低,造成资源、能源浪费,环境、食品安全问题等。面对当前粮食安全和资源环境的双重压力,同时实现作物高产、资源高效和环境保护已成为我国现代农业发展的必由之路。我国的肥料发展应当以提高肥料利用率为核心,实施“以质量替代数量”的发展战略。

为此,我们必须创新绿色肥料生态工艺,改善农业生态环境。这将有利于农业生产中实现肥料施用量“零增长”、甚至减量20%,而实现粮食增产、提高食品质量的双重目的,并可最大限度减少施肥对环境的影响。

## 2.2 绿色肥料产业体系的内涵

绿色肥料产业体系是指:选用“绿色化肥原料”、采取“绿色生产工艺”、生产“绿色肥料”,并使“肥料具有绿色性能或特征”。包括绿色原料、绿色制造、绿色产品、绿色流通和绿色施用。

### 2.2.1 绿色肥料原料

绿色肥料原料包括化学肥料、有机肥料、含微生物

菌剂的肥料。

(i) 化学肥料。化学肥料包括氮肥、磷肥、钾肥、复合肥料。氮肥主要以合成氨为基础的尿素、碳铵、硫酸铵、硝酸铵、氯化铵等。合成氨是高能耗工业,具有巨大的节能潜力。我国合成氨单位能耗平均为1764千克标煤/吨,与国际先进水平相差600~700千克标煤/吨。造成我国合成氨工业能效低、能耗高的主要原因有:(1)装置规模小;(2)原料结构不合理,国外主要是以天然气为原料(占85%以上),而我国主要以煤为主(约占65%)。在煤、油、气3种原料中,天然气被认为是最经济的合成氨原料。(3)是我国合成氨装置单机效率低、工艺技术落后。国外多采用15 MPa以下的低压工艺,吨氨能耗随合成压力降低和氨合成催化剂的进步跟着降低。中小化肥厂产量占全国总产量的70%以上,大多采用31.4 MPa高压合成的传统工艺技术,致使能耗和生产成本高居不下<sup>[20]</sup>。

我国是以煤基工业固氮生产合成氨的氮肥生产系统,作为氮肥的绿色原料是煤的绿色化预处理——微生物脱硫,可从源头减少工业固氮污染的发生;工业气体净化中选择绿色化的溶剂;采用生物酶法脱碳<sup>[21]</sup>;采用航天炉加压气化技术,多喷嘴对置式水煤浆气化技术,充分利用低热值非无烟煤制合成气及工业废弃资源生产氮肥,符合原料绿色化的要求。

磷肥主要以磷矿加工为基础的磷酸一铵、磷酸二铵、硝酸磷肥(三者也是氮磷复合肥料)、过磷酸钙、重过磷酸钙、钙镁磷肥等。

鉴于我国乃至全球磷矿平均品位均在17%~18% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,中低品位含硅、钙、镁质的磷矿占我国磷矿总资源量的80%以上,不通过选矿富集,直接利用这些磷矿为原料生产磷肥,符合肥料原料绿色化的原则;磷矿中的磷、钙、镁、硅、铁、锰等元素都进入肥料中,符合绿色化学中“原子经济学”原则。郑州大学长期致力于中低品位磷矿的开发与利用,发明的“钙镁磷肥采用玻璃结构因子的配料方法”1983年已获得国家发明四等奖;基于玻璃体无规则网络学说,又开发了扩展的玻璃结构因子配料方法,用于高效利用低品位磷矿、磷矿选矿尾矿、难溶性低品位钾长石、海绿石、含钾页岩、云母矿生产钙镁硅磷钾肥,上述原料均符合原料绿色化的原则<sup>[22]</sup>。

钾肥主要是以水溶性钾盐、难溶性钾矿加工为基础的氯化钾、硫酸钾、硝酸钾、钙镁磷钾肥等。

2012年,世界钾盐储量 95.52 亿吨 $K_2O$ , 我国为 2.1 亿吨 $K_2O$ , 仅占世界储量的 2.2%. 2013 年我国钾盐自给率为 54.2%<sup>[23,24]</sup>, 但我国难溶性钾长石储量至少在 200 亿吨以上, 折 $K_2O$ 至少 24 亿吨, 是水溶性钾盐的 10 倍以上. 而全球海水中蕴含约 1000 万亿吨氯化钾资源量. 从难溶性钾矿中制取钾肥或从海水综合利用提取钾盐, 符合原料绿色化原则.

(ii) 有机肥. 有机肥是指来源于植物、动物, 施于土壤以供应植物营养或改善土壤理化性能为主要功能的含碳物料, 它包括农业废弃物(秸秆等)、人畜粪便、工、农业产品加工残渣(豆粕、菜籽饼、酒精渣、味精渣、中药材渣、食用菌渣、糠醛渣等)、腐殖酸(草炭、风化煤等)、污泥、绿肥等. 它既包含商品有机肥, 也包括堆沤肥.

2012 年我国向土壤中投入的肥料(包括农户堆沤肥、秸秆还田等所有途径)有机质中的养分占 37%, 化学肥料投入的养分占 63%, 而研究表明, 二者各占 50%能达到最佳肥效. 因此, 增加有机质提供的养分至关重要.

利用每年产生的 7000 万吨酒糟渣、豆粕、味精渣、食用菌渣、糠醛渣、柠檬酸渣, 就可提取 195 万吨氮、磷、钾纯养分, 可使有机质提供的养分提高至近 40%. 而每年约 15 亿吨有机废弃物中, 含有氮磷钾总养分约 6000 万吨, 超过了 2012 年我国农用化肥使用量(5105 万吨).

充分利用有机质提供的养分, 符合原料绿色化的原则.

(iii) 含微生物菌剂的肥料. 含微生物菌剂的肥料是指通过某些微生物的生命活动, 增加了植物营养元素的供应量, 导致植物营养状况的改善, 进而增加作物产量或提高作物品质, 包括细菌类微生物(根瘤菌、固氮菌)、放射菌类微生物(抗生素类)、真菌类微生物(菌根真菌等)等.

Richard<sup>[25]</sup>认为, 土壤微生物能提供一个解决施肥太多, 过量使用农药的替代方案.

日本是磷矿资源贫乏的国家, 提出了利用土壤微生物来减少磷肥施用量, 利用菌根菌(特定的真菌与特定的植物根系形成的相互作用的共生联合体)的分解、溶解和吸收能力, 扩大根系在土壤中的活动范围, 帮助根系取得多种矿质营养和水分, 特别是促进土壤中的移动性很差的磷素的吸收<sup>[26]</sup>. 联合国粮食与农业组织(FAO)和国际肥料工业协会(IFA)也认识

到菌根菌对磷吸收的重要性. 大多数耕作物的根部都浸染有菌根型真菌, 它们在作物根部形成菌丝体, 从而延展了根系的表面积, 提高作物对养分特别是磷的吸收, 这种菌根菌还能保护作物不受土壤病虫害的侵害<sup>[27]</sup>.

### 2.2.2 绿色肥料生产工艺

低能耗工艺、低排放、零排放的生产工艺如山东济南乐喜施肥料公司的包裹型缓释、控释肥料, 利用包裹过程中的反应热蒸发物料水分, 而不需设置干燥工序的肥料工艺<sup>[28]</sup>; 采用浓度 75%的尿素溶液与含 85%的硝铵溶液在静态混合器中混合, 经冷却后, 制得尿素-硝铵溶液, 而省去了传统的将固体尿素、固体硝铵加水制得尿素-硝铵溶液所需的蒸发尿素、硝铵溶液的能耗, 均属于绿色肥料工艺.

西北农林科技大学刘存寿的模拟自然植物营养循环原理, 生产仿生有机复合肥的生产工艺; 生物固氮的能耗远低于现有合成氨能耗, 开发模拟生物固氮工业化生产肥料等; 清华大学盖国胜在小型农牧综合企业用超细磷矿粉与生物菌种就地发酵禽畜粪便, 供当地农户施用的经验. 这些均为绿色肥料生产工艺.

联合国工业发展组织(UNIDO)与国际肥料发展中心(IFDC)合编的*Fertilizer Manual* (化肥手册)比较了不同生产工艺年产 12 万吨 15-15-15 复合肥料的投资及加工成本, 如表 1 所示<sup>[29]</sup>.

显然, 用散装掺混Bulk Blending(BB肥)生产复合肥料的工艺, 其物耗、能耗最低, 符合绿色肥料工艺.

武汉工程大学贡长生的“加快发展我国绿色磷化工产业”, 提出了制造绿色磷肥及磷化工产品的生产工艺<sup>[30]</sup>.

世界农业发展趋势: 基于全球定位系统(GPS)、

表 1 不同工艺投资及加工成本

Table 1 Investment and production cost of various compound fertilizer process

成本	BB肥	挤压造粒	蒸汽造粒	化学造粒
固定投资(百万美元)	3.83	10.30	12.29	19.37
劳动力(包括维修) (工作 h/t)	0.14	0.27	0.28	0.31
电耗(kWh/t)	5	50	30	50
蒸汽(kg/t)	0	0	60	30
水(t/t)	0	0	0.25	0.25
燃料( $10^6$ kcal/t)	0	0	0.18	0.10

地理信息系统(GIS)、遥感系统(RS)的精准农业体系,制订出田间处方图,实施定时、定位、定量的农业物料(种子、肥料和农药、灌溉水)的投入,这种系统变量投入将以各种单质肥(氮、磷、钾)、含中量、微量元素颗粒肥,分别贮于施肥斗内,或配制的各种水溶性灌溉液,随施肥机或灌溉施肥机的运行,在GPS的引导下,进行变量施肥.可以预见,今后单质肥(尿素、磷铵、钾盐)会有广泛的应用前景.

### 2.2.3 绿色肥料的性能与特征

“耕作土壤-微生物-农作物”生态系统已存在1万年,而施用化肥是近175年的事情,全世界1950年开始大规模使用化学肥料,我国始于1970年,只有45~65年的历史.农作物经过1万年与土壤、微生物磨合已成为和谐的整体,而化肥的施用对这个生态系统是外来物.但化学肥料中氮、磷、钾是农作物的必需营养元素,少量、多次施用,土壤对这些外来物表现为“接纳”,而一次性的大量施用,则表现为“排异”.大量施入氮肥后,土壤会产生大量硝化菌、反硝化菌,使氮从土壤中流失于水体中或逸散于空气中;磷肥会被土壤中的钙、铁、铝所固定;钾离子也被土壤固定.当需要大量施入氮、磷、钾营养元素时,必须使所施入的养分处于缓释状态或被控制了释放速率的状态(slow release/controlled release).因此,绿色肥料的性能应该是缓释(将水溶肥料通过化学反应转变为微溶性肥料)或控释(将水溶肥料通过物理包衣、包裹,使其溶解速度被控制)其养分溶出速度的性能;而添加了脲酶抑制剂或硝化抑制剂的稳定肥料,则是抑制了土壤的排异反应,延长养分在土壤溶液中存留的时间.

矿质腐殖酸、生化腐殖酸由于它们的源头均为植物,所以都是绿色肥料.不同的是矿质腐殖酸是由褐煤、泥炭、风化煤中提取的有机肥料,来自植物的“远亲”;生化腐殖酸是由工农业废弃物(秸秆、果汁厂、中药厂等残渣等)通过有限地降解,生成小分子有机-无机化合物,来自植物的“近邻”.1994年,美国环保局的科技计划中,把绿色技术分为“深绿色技术”指污染治理技术和“浅绿色技术”指清洁生产以及节约能源等综合利用技术.按照美国环保局的界定,生产矿质腐殖酸属于浅绿色技术,而生化腐殖酸则属于污染治理技术,为深绿色技术.

采用计算机拟合技术,将不同释放速率的缓释、控释肥料供肥曲线与作物不同生育期的需肥曲线相

匹配,使肥料养分的释放速率曲线略高于作物的需肥曲线,使肥料中养分利用率最高;结合不同土壤的肥力及作物生长不同阶段根系的生长分布,将肥料施到最需要养分的土壤层中,以达到最大限度的肥料利用率;使绿色肥料的性能、特征与作物需肥、土壤特性相匹配.

## 3 绿色肥料产业体系的科学问题

太阳每年供应地球大量热量,只要太阳存在,生产氮肥所需能源将用之不竭;海水中蕴含了丰富的钾资源,只要海水尚存,人类对钾资源的需求亦将取之不尽;但是,我国磷资源将在百年后枯竭.绿色肥料产业体系的科学问题应关注磷资源的可持续利用.

### 3.1 中低品位磷矿活化及高效利用工艺及其机理研究

采用选矿的途径,即或我国磷资源远景储量达300亿吨,其开采寿命也仅为约100年.百年之后,我国磷资源将完全依赖于国外.磷是生命元素,“没有磷,就没有食物”,“哪里有生命,哪里就一定有磷”.磷资源的可持续利用就是地球生命体永续发展的物质基础之一.而通过非选矿途径,采取热力活化、机械活化、微生物活化、化学活化等手段,直接利用中低品位磷矿就有可能使我国磷资源使用寿命达300年,若结合农艺措施,甚至可达600年.因此,开展中低品位磷矿活化及高效利用的研究,是保证我国粮食安全及国计民生各行各业对磷需求的重大战略需求.

郑州大学开展的热力活化(热化学反应、熔融、烧结)含 $P_2O_5$  20%以下的低品位磷矿意义重大.这是因为,通过选矿将含 $P_2O_5$  10%, 15%, 20%的低品位磷矿选至含 $P_2O_5$  30%的磷精矿,分别需耗4, 3, 2 t原矿,才能获得1 t磷精矿,而残留在尾矿中的 $P_2O_5$ 还有占原矿中 $P_2O_5$ 的35%, 30%, 25%未获得利用.而通过热化学加工,可使含 $P_2O_5$  20%的磷矿生产黄磷,黄磷是磷化工(包括精细磷化工)的原料;通过热力熔融可使含 $P_2O_5$  15%的磷矿生产熔融含镁磷肥(我国称钙镁磷肥),熔融含镁磷肥是在日本、韩国售价比尿素还高的碱性多营养元素肥料;通过熔融或烧结可使含 $P_2O_5$  10%的磷矿加工成“调酸、解毒”的土壤调理剂.将含 $P_2O_5 < 20%$ 的低品位磷矿(我国资源量111.2亿吨)通过热力活化生产黄磷、熔融含镁磷肥、土壤调理剂,

将大大延长我国磷资源的开采寿命.

### 3.2 以熵增最小、能耗最低、对环境排放量最少的生态肥料工艺创立我国磷肥产业新体系

生态学是研究生物与环境相互关系的科学,它正在成为人类合理利用资源,改善与保护环境质量的理论基础,生态工艺学为生态学的分支之一,是从功能上研究有利于生物与环境协调的生产工艺.生态工艺包括低能耗工艺、低排放、零排放的生产工艺.

由低品位磷矿富集选矿生产高浓度磷复肥,再施入土壤有效利用的过程,实际上是由熵值低的磷资源变成熵值高的土壤溶液中磷的过程,对资源利用是极不合理的<sup>[31]</sup>.例如,利用含 $P_2O_5$  19.37%的某低品位磷矿,通过选矿富集至含 $P_2O_5$  30%的磷精矿,用于生产磷酸一铵(12-52-0),并进一步加工成15-15-15的高浓度复合肥料,施入土壤后,在土壤中肥料的浓度被稀释至含 $P_2O_5$  0.01%以下,磷在土壤中与 $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ 反应被固定,土壤溶液中磷含量仅0.1~3 mg/L  $H_2PO_4^-$ (0.1~3 ppm).这一过程,对含 $P_2O_5$  19.37%的低品位磷矿,被当季作物利用的磷矿仅占原矿中 $P_2O_5$  的16.3%,而87%的磷资源损失于选矿过程、加工过程或残留于土壤中,而土壤中残存的 $P_2O_5$ ,熵值很高(混乱度大)已经不是“磷资源”了.

绿色化学遵循的原则之一是原子经济学(atom economy),它关心化学反应中参与反应原子的转化效率,理想的原子经济反应是原料分子中的原子百分之百转变成产物,不产生副产物或废物,实现废物的“零排放”.绿色化学2个重要衡量指标是原子利用率 $\eta$ 和 $E$ 因子.

$$\eta\% = \frac{\text{目标产物的分子量}}{\text{所有产物的分子量总和}} \times 100.$$

$E$ 因子是废弃物对目标产物的质量比. $E$ 可认为工艺中除了目标产物外的任何产物都是废弃物,但通常不认为水是废弃物,除非废水中含有浓度高、排放量大的有害物质.

用硫酸分解中品位磷矿生产过磷酸钙工艺过程中不排出磷石膏,仅有磷矿中的氟在生产过程中逸出,从原子经济性来比较,优于排出磷石膏的磷铵生产工艺;而用脲硫酸溶液分解磷矿并补充钙镁磷肥生产中浓度、多营养、功能性复合肥料又优于生产过磷酸钙的工艺.该工艺既不排出磷石膏,磷矿中90%以上的氟均以氟硅酸脲的形式存留在产品中,并使肥料兼具杀虫剂的功效<sup>[32]</sup>.

研究以熵值最小、能耗最低、对环境排放量最少的生态肥料工艺,将是绿色肥料产业体系另一关键科学问题.

2008年*Science*在政策论坛专栏发表了“农业处于十字路口”文章:农业部门需要新的想法来应对人类现在和未来的需求.农业科学与技术评估机构(IAASTD)将政府、国际组织、私营部门和民事社会组织聚集在一起来应对这一挑战,其任务就是评估目前的状况,未来专业/非专业的知识潜力、科学/技术的潜力来达到以下目标:(1)减少饥饿和贫穷;(2)提高农村的生活水平;(3)促进公平、可持续发展.认为农业科学技术应该转向以应对全球90亿小型农场的需求,通过相对简单的技术和投资来解决,采用负担得起的技术如小金属粮仓可使中国收获后的水稻损失降低8%~26%<sup>[33]</sup>.清华大学盖国胜在小型农牧综合企业用超细磷矿粉与生物菌种就地发酵禽畜粪便,供当地农户施用的技术等.因此,绿色肥料产业体系还应该包括利用简单技术来为广大小农服务,提供绿色肥料.

**致谢** 本文在写作过程中得到张涵信院士的指导和帮助,文章中引用了相关作者的材料,在此一并表示衷心的感谢.

### 参考文献

- 1 The Cihai Editorial Committee. Cihai (in Chinese). Shanghai: Shanghai Dictionary Press, 1980 [辞海编辑委员会. 辞海. 上海: 上海辞书出版社, 1980]
- 2 Potash & Phosphate Institute US. There's What in My Food? 2004. 24
- 3 Chiras D D. Environmental Science. 6th ed. Massachusetts: Jones and Bartlett Publishers Inc., 2001. 636: 195-201
- 4 Sams C, Huang Y L, Translated. The Fragile Earth, Behind the Food (in Chinese). HongKong: HK Joint Publishing Limited, 2004. 48-50 [Craig Sams, 著, 黄又林, 译. 脆弱的地球, 食物的背后. 香港: 三联书店有限公司出版, 2004. 48-50]
- 5 Zhang W F, Zhang F S. Report on Chinese Fertilizer Development 2012 (in Chinese). Beijing: China Agricultural University Press, 2013. 26-59 [张卫峰, 张福锁. 中国肥料发展研究报告 2012. 北京: 中国农业大学出版社, 2013. 26-59]

- 6 Kazuhiko W, Kazumasa M, Kanto T. The influence mechanism of the inorganic elements on plant diseases and insect pests (in Japanese). *Fertilizer* (in Japanese), 2002, (91): 11–25 [渡边·和彦, 前川·和正, 神頭·武嗣. 無機元素の病害虫への関ちとこの机作. 肥料(日), 2002, (91): 11–25]
- 7 Vaccari D A. Phosphorus: A Looming Crisis. *Scientific American*, 2009. 42–47
- 8 Masayoshi K. The limitations of phosphate resources (in Japanese). *Fertilizer* (in Japanese). 2009, (112): 37–45 [越野·正義. リン酸資源の有限性. 肥料(日), 2009, (112): 37–45]
- 9 Xu X C, Hou C H, Zhao B Q, et al. How long China's phosphate rock resources can be exploited (in Chinese). *Agricult Mater Rev*, 2014-04-01, C4 [许秀成, 侯翠红, 赵秉强, 等. 中国磷矿资源可以开采多久. 农资导报, 2014-04-01]
- 10 Guo N. The analysis and evaluation on recent US Presidential Green Chemistry Challenge Award project (in Chinese). *Sichuan Chem Indust*, 2014, 17: 9–12 [郭娜. 对近期美国总统绿色化学挑战奖获奖项目的分析和评价. 四川化工, 2014, 17: 9–12]
- 11 Huang L Z, Shi W Y. Technical route to design of green fertilizers (in Chinese). *J Chem Fertilizer Indust*, 2003, 30: 8–10 [黄立章, 石伟勇. 绿色肥料设计的技术路线. 化肥工业, 2003, 30: 8–10]
- 12 Zhang S D. One model two technologies break three puzzles, Activating phosphorus and potassium ore to produce organic fertilizer awards international advanced technology (in Chinese). *Agricult Mater Rev*, 2015-08-18 [张四代. 一模式、两技术破三道难题, 磷钾矿粉活化制备有机肥获国际先进. 农资导报, 2015-08-18]
- 13 Graedel T E, Allenby B R. *Industrial Ecology*. Pearson Education Asia Limited 2003. Beijing: Tsinghua University Press, 2004 [Graedel T E, Allenby B R. *Industrial Ecology*. Pearson Education Asia Limited 2003. 施涵译. 北京: 清华大学出版社, 2004]
- 14 Seven Billion Special Series: Enter the Anthropogenic Age of Man. *National Geographic*, March 2011, 72
- 15 Hu S Y, Chen D J, Jin Y, et al. Green development strategies for chemical industry in China: Based on analysis of fertilizer industry and coal chemical industry (in Chinese). *CIESC J*, 2014, 65: 2704–2709 [胡山鹰, 陈定江, 金涌, 等. 化学工业绿色发展战略研究: 基于化肥和煤化工行业的分析. 化工学报, 2014, 65: 2704–2709]
- 16 Zhai C X, Zhou J S, Wang P. Study of low carbon economy development in domestic mining city (in Chinese). *Conserv Util Mineral*, 2012, (4): 8–12 [翟春霞, 周进生, 王浦. 我国矿业城市低碳经济发展路径研究. 矿产保护与利用, 2012, (4): 8–12]
- 17 Xu X C. Forecasting prudently fertilizer demand for the future (in Chinese). *Phosphate Compound Fertil*, 2004, 19: 7–10 [许秀成. 应谨慎预测未来化肥需求量. 磷肥与复肥, 2004, 19: 7–10]
- 18 Xu X C, Li D P, Wang H B. The report of ecological fertilizer development strategy under ambient pressure in the international symposium on ecological agriculture and sustainable development (in Chinese). *National Hybrid Rice Engineering Technology Research Center (Changsha)*, 2008 [许秀成, 李荫萍, 王好斌. 环境压力下的生态肥料发展战略, 在生态农业与可持续发展国际研讨会上的报告. 国家杂交水稻工程技术研究中心(长沙), 2008]
- 19 Liu Y. Pollutant emissions inflection point will come round (in Chinese). *People's Daily*, 2015-2-14, Version9 [刘毅. 污染物排放拐点将全面到来. 人民日报, 2015年2月14日第9版]
- 20 Liu H Z. Concern on the energy saving in ammonia synthesis industry: The application of new efficient catalysts (in Chinese). *Chem Indust Eng Prog*, 2009, S2: 406 [刘化章. 关注合成氨工业的节能减排: 新型高效催化剂的应用. 化工进展, 2009, S2: 406]
- 21 Ge Z Y. The thinking about the greening for nitrogen fixation and coal chemical industry (in Chinese). *Chem Fertil Design*, 2014, 52: 1–4 [葛志颖. 工业固氮与煤化工绿色化相关问题的思考. 化肥设计, 2014, 52: 1–4]
- 22 Xu X C, Hou C H, Wang H B, et al. Glass structure of aluminosilicate containing phosphate with low chemical stability and complex component-Development of glass structure model of aluminosilicate containing phosphate and manufacture of glass fertilizer (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2010, 40: 922–926 [许秀成, 侯翠红, 王好斌, 等. 低化学稳定性复杂组分含磷铝硅酸盐玻璃体结构-含磷铝硅酸盐玻璃体结构模型与肥料开发. 中国科学: 化学, 2010, 40: 922–926]
- 23 Qi Z Y, Zhang P. The latest situation of potassium resources and trade situation of supply and demand in 2013 (in Chinese). *Potassium Potash*, 2014, (2): 22–24 [齐昭英, 张萍. 世界钾资源最新概况与2013年供需贸易情况. 钾盐与钾肥, 2014, (2): 22–24]
- 24 Qi Z Y. Recommendations for the overall pattern and the top design of Chinese potash industry (in Chinese). *Potassium Potash*, 2014, (3): 13–16 [齐昭英. 中国钾肥行业总格局与顶层设计建议. 钾盐与钾肥, 2014, (3): 13–16]
- 25 Richard C. Super dirt. *Scientific Am*, 2013, (3): 66–69
- 26 Hyoutani K. Reduce phosphate fertilizer application rate by soil microbial (in Japanese). *Jpn J Soil Fertilizer Sci*, 2012, 83: 620–624 [表谷圭太郎. 土壤微生物によるりン酸施肥削減. 日本土壤肥料科学杂志, 2012, 83: 620–624]
- 27 Tang C Y, trans. *FAO/IFA. Fertilizer and its Use* (in Chinese). 4th ed. 2000. 17–18 [唐朝友, 译. FAO/IFA 主编. 肥料及其使用. 第4版. 2000. 17–18]
- 28 Xu X C. Fertilizer prospects in the 21st century (in Chinese). *Phosphate Compound Fertil*, 2002, 17: 1–5 [许秀成. 21世纪化肥展望. 磷肥与复肥, 2002, 17: 1–5]
- 29 UNIDO, IFDC. *Fertilizer Manual*. Springer, 1998. 452

- 30 Gong C S. Accelerate the development of green phosphorus chemical industry (in Chinese). *Inorg Salt Indust China*, 2015, (1): 17–24 [贡长生. 加快发展我国绿色磷化工产业. *中国无机盐*, 2015, (1): 17–24]
- 31 Xu X C. Renew the idea to review the rationality of the phosphate rock processing (in Chinese). *Yunnan Chem Tech*, 2003, 30: 5–9 [许秀成. 更新观念、重新审议磷矿加工的合理性. *云南化工*, 2003, 30: 5–9]
- 32 Hou C H, Wang G L, Zhang B L. The research for new technology of urea sulfate compound which can reduce fluorine evolution (in Chinese). *Environm Prot Chem Ind*, 2003, 5: 249–253 [侯翠红, 王光龙, 张保林. 脲硫酸复肥新工艺减少氟逸出的研究. *化工环保*, 2003, 5: 249–253]
- 33 Kiers E T, Leakey R R B, Lzac A M, et al. Agriculture at a Crossroads. *Science*, 2008, 320: 320–321

## Establishment of green fertilizer industrial system and its scientific problems

HOU CuiHong<sup>1</sup>, XU XiuCheng<sup>1</sup>, WANG HaoBin<sup>1</sup> & ZHAO YuFen<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*School of Chemical Engineering & Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;*

<sup>2</sup>*School of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*

The first green revolution in 1960–1970 was a kind of visual sense green, obtain high yield of grain crops based on intensive production, high input and high output. While the high input of chemical fertilizer, inevitably accompanied by a huge consumption of chemical pesticides, and the large-scale intensive farming system damaged the soil structure, so it is an unsustainable agricultural development model. Facing the dual pressures of food security and resource environment protection, modern agriculture must achieve high output with high efficiency and resource environment protection, fertilizer development should improve fertilizer efficiency, improving quality instead of increasing quantity, green fertilizer ecological process must be innovated to improve the agriculture ecological environment. The contribution and shortage of the first green revolution was reviewed in this paper. Green fertilizer is a kind of environmental labeling, which maintaining ecological balance, protecting environment and human health. In order to make our country fertilizer consumption and environment pollution intensity quickly cross the top and then rapid reduction, it is necessary to establish a green fertilizer insurance system, including raw materials, production process, product performance or characteristics of green fertilizer, green fertilization and circulation. It is pointed out that in the construction of the green fertilizer industrial system, the sustainable utilization of phosphorus resources especially the activation and high effective utilization of low grade phosphate rock and its mechanism study should be concerned; ecological fertilizer process with minimum entropy production, lowest energy consumption and environmental emissions should be focused on, some examples are given such as the service for family farm by using simple technology to provide green fertilizer, the preparation of small molecular carbon fertilizer by using industrial and agricultural wastes which is a kind of “dark green technology” combined with pollution control, ecological technology process of slow release fertilizer with low energy consumption and low emission, urea sulfuric acid compound fertilizer technology using low grade phosphate rock without phosphogypsum pollution and product containing multi nutrients with multi-function accordance with green chemistry principle of “atomic economy” etc.

**green revolution, green fertilizer, industrial system, scientific problem, ecology process**

doi: 10.1360/N972015-00770