

以钙镁磷肥产品创新促进产业发展

侯翠红¹, 苗俊艳², 谷守玉^{1*}, 王好斌¹, 王艳语², 许秀成^{1,2}

(1 郑州大学化工学院, 河南郑州 450001; 2 郑州富谊联科技有限公司, 河南郑州 450002)

摘要: 钙镁磷肥是一种富含磷、钙、镁、硅等营养元素的碱性矿质肥料, 可补充植物所需的微量元素, 改良酸性土壤、有效减轻重金属污染和提升作物营养与品质。一直以来, 钙镁磷肥仅被认为是低含量的磷肥, 产销量从高峰时期的近千万吨, 下降到近年来的百万吨左右, 市场占有率仅为磷肥总量的 1% 左右, 且售价不高, 导致企业经营困难。本文从植物营养角度, 分析了钙镁磷肥中养分的有效性, 肯定了钙镁磷肥作为肥料的必要性; 从钙镁磷肥的产业现状入手, 用详实的数据分析了钙镁磷肥近年来的产量和市场情况; 从产品技术改造方面提出了助推钙镁磷肥提质增效的思路。钙镁磷肥中除含有 12%~20% 的枸橼溶性磷外, 所含的钙、镁、硅的有效性高于绝大多数工业炉渣。钙镁磷肥施入土壤后, 开始时有效磷量较低, 但随着时间的延长, 有效磷量明显提高, 在酸性土壤中肥效优于过磷酸钙。发展钙镁磷肥产业, 不仅可充分利用我国的中低品位磷矿资源, 还可以补充我国大面积酸性土壤中的盐基离子, 提供水稻、甘蔗等需硅量大的作物的硅营养, 是不可多得的兼具多元素营养与土壤改良功能的肥料产品。钙镁磷肥提质增效的思路包括: 1) 在钙镁磷肥中添加植物所需的微量元素, 使得钙镁磷肥从单一的肥料产品定位升级为具有调理土壤和调理植物的功能化产品; 2) 产品外观由粉状改为颗粒状, 以适应机械化施肥和掺混肥需求; 3) 制定产品新标准, 体现出钙镁磷肥产品优势; 4) 加强钙镁磷肥多产品性状的施用方法研究。今后应基于技术创新、产品创新, 并结合营销创新, 助力钙镁磷肥产业转型升级, 绿色健康发展。

关键词: 钙镁磷肥; 产品创新; 技术创新; 健康发展

Innovation of fused calcium magnesium phosphate products to promote industry development

HOU Cui-hong¹, MIAO Jun-yan², GU Shou-yu^{1*}, WANG Hao-bin¹, WANG Yan-yu², XU Xiu-cheng^{1,2}

(1 School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Henan 450001, China; 2 Zhengzhou Fuyilian Technology Co., Ltd., Zhengzhou, Henan 450002, China)

Abstract: Fused calcium magnesium phosphate (FMP) is an alkaline mineral fertilizer riched in P, Ca, Mg, Si and other nutrients. It can supply trace elements needed by plants, relieve acidic soil, effectively reduce heavy metal pollution and improve crop nutrition and quality. FMP has been considered as a low-content phosphate fertilizer for a long time. Its production and sales have dropped from nearly 10 million tons in peak period to about 1 million tons in recent years. Its market share is only about 1% of the total phosphate fertilizer, and its price is not high, which makes it difficult for enterprises to operate. In this paper, the nutrient availability of FMP was analyzed from the point of plant nutrition, make sure the necessary of FMP as an important fertilizer product. From present industrial technology bottlenecks, the output and market situation of FMP in recent years was analyzed through detailed data. Approaches were proposed for increasing quality and improving industrial profit of FMP at the end. Most of phosphorous ore resources are low in grade in China, FMP industry is developed to adapt this special situation. FMP contains 12%–20% of citric soluble P_2O_5 . The availability of P in

收稿日期: 2019-04-28 接受日期: 2019-08-20

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFD0200401); 国家重点研发计划 (2018YFC1900200); Program for Innovative Research Team (In Science and Technology) in University of Henan Province (19IRTSTHN028)。

联系方式: 侯翠红 E-mail: hch92@zzu.edu.cn; * 通信作者 谷守玉 E-mail: sygu@zzu.edu.cn

FMP is low at the beginning, but increases significantly with the extension of time. And then the P efficiency of FMP is higher than that of superphosphate in acidic soil at last. The availability of Ca, Mg and Si are much higher than those in most industrial slag, which could compensate the supply of alkaline ions and against acid stress, and the silicon also is required for the healthy growth of crops such as rice and sugar cans. So FMP is good not only as phosphorous fertilizer, but as multi-functional amendments, especially in China as the existence of large area of acid farmland. The approaches to promote the development of FMP should be considered from the following points: 1) From the product themselves, regulating the included trace elements and appeared as multifunctional soil and plant nutrient conditioner. 2) Producing granulated products to suit mechanical application and blend with other fertilizers. 3) Special product standard, including quality items, should be formulated to reflect the advantages of the FMP product. 4) Application methods should be studied according to various product characteristics. In general, the bottleneck of the FMP industry development could be broke through by technology and product innovation, precise marketing and services.

Key words: fused calcium magnesium phosphate; product innovation; technology innovation; healthy development

近 30 年来, 随着氮磷钾肥料的大量施用和作物产量水平的提高, 土壤和作物中微量元素营养失调的现象日益加重, 已成为农作物产量和品质进一步提高的限制因子。据农业部农村部全国农业技术推广中心 2014 年估测的数据, 我国土壤中钙、镁、硫、铁、锰、铜、锌、硼、钼等中微量元素含量在临界值以下的耕地面积分别达到 63%、53%、40%、31%、48%、25%、42%、84%、59%^[1]。钙镁磷肥是我国传统的磷肥品种, 它以低品位磷矿为原料, 配以熔剂矿石, 经高温熔融、水淬而形成低化学稳定性玻璃体物质。钙镁磷肥国际通常称为熔融含镁磷肥 (fused calcium magnesium phosphate, FMP), 是一种含有磷酸根 (PO_4^{3-}) 的硅铝酸盐玻璃体, 无明确的分子式与分子量。它含有 12%~20% 的 P_2O_5 、0.5%~5.0% 的 K_2O 、8%~15% 的 MgO , 可增强作物光合作用和提高作物产量; 含有 20%~35% 的 SiO_2 , 可增强作物抗倒伏、抗病毒能力; 含有 25%~40% 的 CaO , 可改良土壤、增强细胞壁, 提高作物抗病毒能力; 含有 0.5%~3.5% 的 FeO 、0.1%~0.3% 的 MnO 、50~200 mg/kg 的 ZnO 和 10~66 mg/kg 的 CuO 等作物生长必不可少的微量营养元素。钙镁磷肥生产过程中不存在固废, 磷矿及其熔剂矿物中的有用元素均转化为有效养分, 可充分利用资源, 尾气、废水均可达标排放。一直以来, 钙镁磷肥仅被认为是低养分含量的磷肥, 产销量从高峰时期的近千万吨下降到近年来的百万吨左右, 产业萎缩严重, 钙镁磷肥行业利润微薄, 企业步履维艰。但是, 不可否认钙镁磷肥是一种含有丰

富营养元素的、性能优良的碱性矿质肥料, 可用于 AA 级食品生产, 对我国农业健康发展及资源的合理利用具有不可替代的地位。我们应重新认知该肥料, 对产业、产品重新定位, 重构用户认知, 重视产品创新, 让这一传统的肥料品种焕发新的生机, 为我国农业绿色发展发挥更大的作用。

1 钙镁磷肥产业现状

1.1 钙镁磷肥产量分析

根据近几年来对钙镁磷肥的跟踪分析, 全国钙镁磷肥年产量从 2010 年的 151.00 万 t 减至 2018 年的 105.73 万 t, 降低了 1/3 (图 1); 生产企业数量从 2010 年的 34 个减至 2018 年的 19 个, 减少了近一半 (图 2)。FMP 生产企业主要集中在接近磷矿的地区, 分布在云南、贵州、湖北、湖南和四川五省。云南省 2014 年 FMP 产量为 66.84 万 t (实物量, 下同), 2015 年产量为 49.41 万 t, 与 2014 年相比, 产量降低 26%; 自 2016 年以来, 产量略有回升, 2018 年产量为 62.47 万 t。湖北省 2014—2017 年间, FMP 年产量有所降低, 2018 年产量略有回升, 年产量为 33.17 万 t。自 2014 以来, 贵州省钙镁磷肥年产量逐年下降, 至 2018 年产量仅为 5 万 t。2018 年, 湖南省 FMP 年产量为 2.6 万 t; 江西省 FMP 年产量为 2.48 万 t。

近几年随着土壤酸化严重, 高浓度化肥的使用, 土壤中中微量元素的缺乏加剧, 人们重新认识到 FMP 这种富含中微量元素的碱性肥料的功效, 近几年产量基本保持稳定。

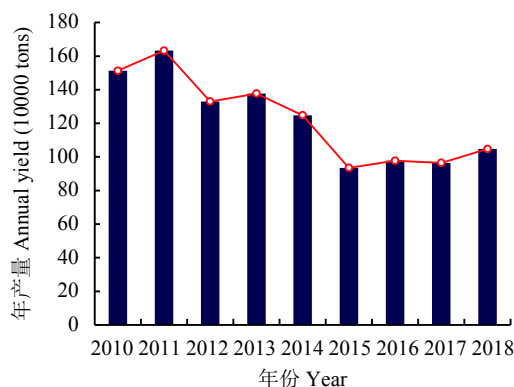


图1 2010—2018年全国钙镁磷肥年产量

Fig. 1 The annual yield of FMP of China from 2010 to 2018

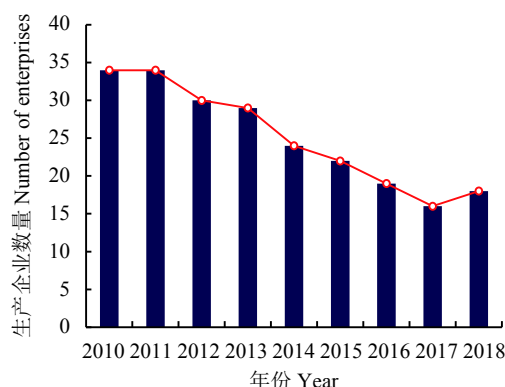


图2 2010—2018年钙镁磷肥生产企业数量

Fig. 2 The number of production enterprises of FMP from 2010 to 2018

1.2 钙镁磷肥市场现状

我国钙镁磷肥生产主要采用高炉法,在一定经济规模下能耗低于电炉法和平炉法^[2],在国际上较有竞争力。我国长期向日本、韩国、马来西亚出口钙镁磷肥,单独或掺入复混肥中使用,深受农民欢迎;向日本、韩国出口 P_2O_5 含量为 18%~20% 的砂状钙镁磷肥,每年达数万吨;出口马来西亚的 P_2O_5 含量为 15% 的钙镁磷肥主要用于油棕种植。

2011—2018 年,我国钙镁磷肥产量在磷肥总产量中的占比(以 P_2O_5 计)在 1% 左右,2018 年占比仅为 0.96%,行业市场占有率低(图 3)。我国钙镁磷肥长期作为单一磷肥出售,售价只计 P_2O_5 ,出厂价基本在 650~950 元/t (12%~18% P_2O_5)。2018 年 12 月,我国 18% P_2O_5 的钙镁磷肥出厂价仅 900 元/t,每差一个等级价格差 100 元左右。而在日本, FMP 的价格是尿素的 110%,是普通磷酸钙(superphosphate, SSP) 的 127%,是氯化钾(KCl) 的 121%;在韩国, FMP 价格是尿素售价的 96%,是 KCl 的 117%。在

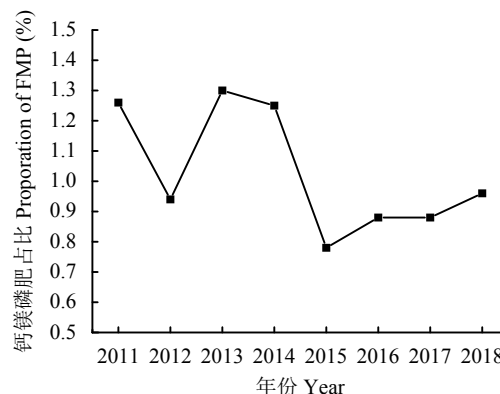


图3 2011—2018年我国钙镁磷肥产量在磷肥总量中的比例

Fig. 3 Proportion of FMP output in total phosphate fertilizers from 2011 to 2018

我国, FMP 价格只是尿素的 29%, SSP 的 117%, KCl 的 28%。与日本、韩国相比,我国 FMP 产品售价低(表 1),企业利润微薄、运营困难。

2 钙镁磷肥养分有效性分析

FMP 是我国优秀的肥料品种,可认为是一种多元素复合肥料,其所含的中微量元素呈枸溶态,不易与水溶性磷结合,是优良的中微量元素肥料来源。研究表明, FMP 富含碱性营养元素,可以中和尿素、磷铵在土壤中产生的酸性;在植物根区被植物根毛分泌的有机酸溶解过程中产生活性氧,在红薯、魔芋、花生、生姜、大蒜,及块茎类中药材如三七、天麻、山药等种植中,都达到了既增产又减少地下害虫侵扰的作用,作物块茎表皮光滑,提高了商品价值。

2.1 钙、镁、硅有效性高

钙镁磷肥是由高温熔融水淬而成的化学稳定性差的玻璃体,2% 的柠檬酸溶液就足以打开镁氧四面体、铁氧四面体与硅氧四面体之间的网络(图 4)^[3],使钙、镁、铁分别以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 进入溶液。若控制玻璃结构因子在 3 左右,则断裂后的网络大多为 3~5 个硅氧四面体相连的短链,链长约 1 nm;可随水分从植物根部直至叶面,水分蒸发后,硅氧四面体短链残存在植物细胞壁内。硅质化的细胞,能增加作物的抗病能力,从而增加水稻对稻瘟病、大麦、黄瓜对白粉病的抵抗力,及增强作物抗倒伏能力。日本的安藤淳平^[4]研究结果表明,由 FMP 提供的 SiO_2 、 CaO 、 MgO 养分比绝大多数工业炉渣提供的更有效(表 2)。

表 1 韩国、日本和中国 FMP 与尿素、过磷酸钙和氯化钾的价格比
Table 1 The price ratio of FMP compared with chemical fertilizers in Korea, Japan and China

FMP 来源 FMP source	尿素 Urea	过磷酸钙 SSP	氯化钾 KCl
日本熔成磷肥 FMP in Japan	110%	127%	121%
韩国熔成磷肥 FMP in Korea	96%		117%
中国钙镁磷肥 FMP in China	29%	117%	28%

注 (Note): 价格比=钙镁磷肥价格/肥料价格 ×100% Price ratio = FMP price/listed fertilizer price×100%

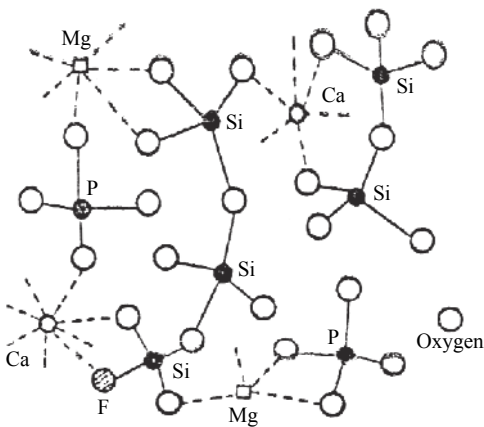


图 4 钙镁磷肥玻璃体结构
Fig. 4 The glass structure of FMP

2.2 FMP 与过磷酸钙磷素有效性对比

从理化性质上看, 过磷酸钙是水溶性磷肥, 适宜在中性、碱性和微酸性土壤上使用; 钙镁磷肥是枸溶性肥料, 适用于酸性土壤。有研究发现, FMP 在酸性土壤中肥效优于过磷酸钙^[5]。过磷酸钙主要成分为 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 水溶性磷含量较多。过磷酸钙在土壤中的转化见图 5^[6]。过磷酸钙

施入土壤后, 水分从土壤周围迅速向施肥点和肥粒内汇集, 并使肥料中磷酸二氢钙溶解。随着磷酸二氢钙的溶解, 在施肥点就形成了磷酸氢钙、磷酸和二水磷酸二氢钙的饱和溶液, 具有较强的酸性, pH 可低至 1.5 以下, 在向周围土壤扩散时, 能溶解土壤中的铁、铝、钙、镁等成分, 当溶解的这些阳离子达到一定浓度后, 就会产生相应的磷酸盐沉淀, 这种固定作用是导致水溶性磷肥的作物当季利用率低重要的原因之一^[7]。过磷酸钙施于土壤后, 其中所含的水溶性磷, 除一部分通过生物作用转化为有机态外, 大部分磷则被土壤吸附或产生化学沉淀而被固定, 且上述作用速度很快, 经历一天, 固定率为 35.8%, 经历 7 天, 固定率为 46.5%^[8]。

由于 FMP 为枸溶性肥料, 其表观溶解性随 pH 升高而明显下降 (图 6)^[9], 施入酸性土壤后, 可借土壤弱酸的作用使肥料中的磷酸盐逐步溶解, 释放出磷酸, 供作物吸收利用, 且不会被土壤固定。施入过磷酸钙的土壤中, 有效磷量随时间的推移而不断减少, 基本上是一个逐步固定的过程。而钙镁磷肥施入土壤后, 开始时有效磷量较低, 但随着时间的延长, 有效磷量明显提高 (图 7)。FMP 的养分有

表 2 钙镁磷肥和炉渣中量元素的酸溶解性^[4]
Table 2 Acid solubility of middle elements in slags and FMP

来源 Source	SiO ₂			CaO			MgO		
	T (%)	C (%)	C/T	T (%)	C (%)	C/T	T (%)	C (%)	C/T
高炉炉渣 (水淬) Blast furnace slag (water quenching)	33.7	18.5	54.9	40.1	29.5	73.6	6.6	4.0	60.6
高炉炉渣 (缓冷) Blast furnace slag (slow cooling)	33.2	13.0	39.2	41.8	17.0	40.7	4.8	3.2	66.7
电炉制铁炉渣 Iron slag from electric furnace	42.1	19.4	46.2	48.0	27.3	56.9			
锰铁炉渣 Ferromanganese slag	34.4	20.3	59.0	41.4	31.1	75.1			
黄磷炉渣 (碱性) Yellow phosphorus slag (alkalinity)	45.1	34.7	76.9	42.0	36.9	79.9			
黄磷炉渣 (酸性) Yellow phosphorus slag (acidity)	50.9	2.2	4.3	42.3	23.2	54.9	6.3		
钙镁磷肥 FMP	越南 Vietnam	24.0	23.9	99.9	32.4	31.0	95.5	17.8	16.5 92.9
	日本 Japan	20.5	24.5	99.9	30.9			16.2	16.2 99.9

注 (Note): T—总养分 Total content; C—枸溶性 Citric soluble content.

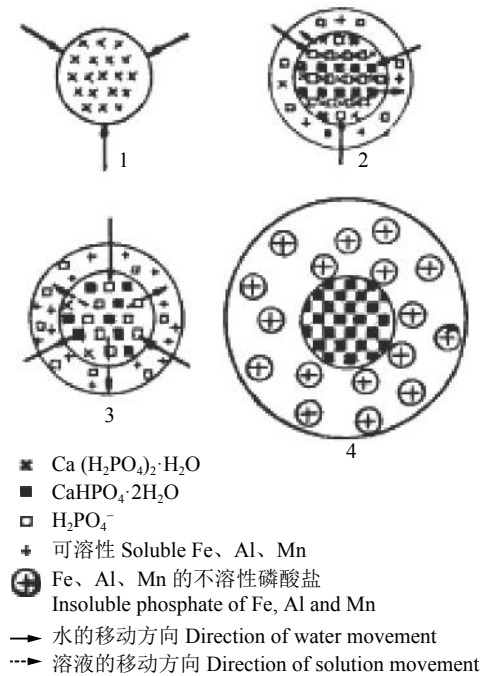


图5 过磷酸钙在土壤中的转化

Fig. 5 Conversion of superphosphate in soil

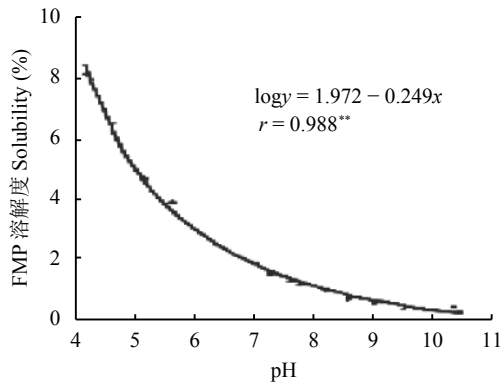


图6 FMP溶解度与pH值的关系

Fig. 6 Relationship between solubility of FMP and pH value

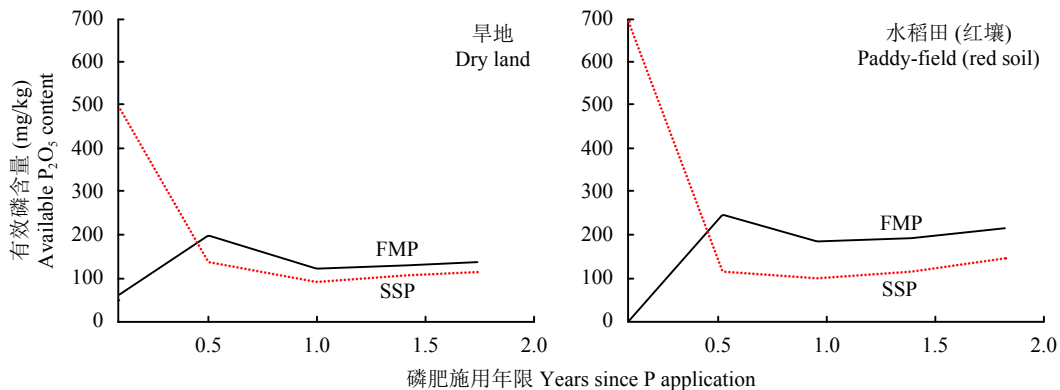


图7 施用钙镁磷肥(FMP)与过磷酸钙(SSP)后土壤有效磷含量随施用年限的变化

Fig. 7 Variation of available P_2O_5 contents with the fertilization years after FMP and SSP application

效性很高,半年后土壤中有有效磷含量 FMP 大于 SSP。

2.3 FMP 在农业生产中的应用

FMP 长期以来一直作为单一磷肥使用,实际上由于其含有多种矿质营养元素,在农业生产中发挥了重要作用。东北农业大学刘元英教授多年研究实践也表明^[10],黑龙江省主要作物施用 FMP 的效果显著,偏酸性土壤种植大豆施用 FMP,施肥成本不增加,大豆产量增加 585 kg/hm²。寒地酸性稻田易发生铁毒,在还原条件下,水田土壤中 Fe²⁺较多,水稻叶片中 Fe²⁺含量 > 300 mg/kg 时,常会发生亚铁中毒现象^[10-11],铁中毒的现象表现为老叶上有褐色斑点,根部呈灰色,易腐烂。

钙镁磷肥对降低水稻的稻瘟病和小麦、黄瓜、草莓的白粉病十分有效;还可防治苹果粗皮病及苦痘病。日本生产或进口的钙镁磷肥 60% 以上用于水稻栽培中,可增强水稻的抗病能力。

钙镁磷肥中的镁、铁与氮素配合,可使草坪更绿,使瓜果、蔬菜更鲜艳,增加商品的“卖相”^[12]。钙镁磷肥中硅、镁、磷与钾素配合,可减少稻米中的氮含量,提升稻米品质。

钙镁磷肥富含碱性营养元素的矿质肥料,特别适用于南方钙镁淋溶较严重的酸性红壤土,可提高酸性土壤 pH,有利于土壤细菌、放线菌数量的增加,降低真菌数量,同时提高土壤中过氧化氢酶、多酚氧化酶、脲酶活性,进而促进土壤中氮磷等养分的活化,提高磷肥利用率^[13]。施用钙镁磷肥,由于其碱度小于常用的酸性土壤改良剂石灰,不会杀灭土壤微生物和破坏土壤结构,反而能使板结的土壤恢复团粒结构^[14],改善土壤质量。

钙镁磷肥作为一种土壤调理剂,能向土壤中补充钙和镁,可降低铝毒活性和土壤溶液中锰离子浓

度,减轻红壤土的铝毒、锰毒,从而促进作物生长。同时,它可结合重金属的基因进入到土壤环境中,显著降低土壤中 Cd 的生物有效性^[15]。Mg²⁺通过影响植物根系和地上部分的生理代谢过程,或影响 Cd 在植物体内迁移转运等作用间接影响植物对 Cd 的吸收,降低植物体内 Cd²⁺含量。另外,钙、镁、磷作为植物生长所必需的营养元素,通过元素间相互竞争、拮抗等过程,可降低污染土壤中重金属的生物有效性^[16-17]。施用钙镁磷肥能显著降低水稻糙米中 Cd²⁺含量,同时提高水稻产量^[18-19]。

3 钙镁磷肥的创新思路

2019 年 2 月,中国磷复肥工业协会与郑州大学组织召开了全国钙镁磷肥技术进步联合体 2018 年年会,共同研讨 FMP 工艺革新、产品升级技术创新、节能降耗、生态环保、标准修订、施肥建议、营销推广等问题,促进 FMP 行业健康发展。

3.1 粒状钙镁磷肥的发展

目前,钙镁磷肥产品通常为粉状,由于 FMP 的养分是以枸溶性态存在,粉状产品有利于肥效的发挥,但无法实现机械化施肥,施用不便且易扬尘。市场上也曾出现过部分粒状产品,但颗粒强度不够,易脱粉,或颗粒产品施用后遇水不易散开,影响肥料养分的有效吸收利用。针对这些问题,郑州大学侯翠红教授团队已突破解决了钙镁磷肥造粒技术,以 FMP 为基础的砂性物料及土壤调理剂的造粒,及枸溶性肥料施入土壤中能快速溶散等技术瓶颈^[20],正在和湖北富邦科技股份有限公司合作建设年产 20 万 t 的工业化装置。

将粉状钙镁磷肥制成粒状钙镁磷肥(颗粒直径 2~4 mm),可便于施用,且减少运输、贮存、施用时的飞扬损失;便可与其他基础肥料掺合,以提供掺混肥料中对钙、镁、硅营养元素的需要;在成粒过程中,可以添加微量元素,制成含多种微量元素的钙镁磷肥,也可作为智能配肥站配方 BB 肥或机械化配肥的原料。

3.2 参照日本的经验,强化中微量元素的功效

日本正在淡化钙镁磷肥中的磷,而强调 Ca、Mg、Si 的作用。日本熔成磷肥产品质量标准中规定了磷、镁、硅、碱分的含量,对产品供应者还要求铁、钼、铜、钴、锌等微量元素的成分。其售价高于单元素高浓度肥料,他们认为熔成磷肥具有缓效性,可在农作物整个生长期提供养分,所有成分都

溶于弱酸,均可被作物吸收利用。

因此,钙镁磷肥的出路之一是可借鉴日本日之出公司的经验,强化中微量元素的作用,生产含有效 P₂O₅、MgO、SiO₂、碱分(CaO+1.39MgO)为 40% 左右的产品。该产品特别强调 SiO₂ 的吸收率高,对减轻水稻倒伏、病虫害感染特别有利,同时具有土壤调理剂的功效,近十年来在日本得到推广。

3.3 FMP 的产品和工艺技术延伸

从产业定位上,与中低品位磷矿利用结合,发展农业需求的产品;从产品定位来看,在钙镁高炉的基础上,添加植物所需的微量元素,使得钙镁磷肥能够升级为功能化植物营养调理品,提供磷素、中微量元素,具有调理土壤和调理植物的功能以及产品颗粒化;需制定产品新标准,体现出钙镁磷肥产品优势。

钙镁磷肥生产技术要创新,研究原料结构的改变与合理配伍(钾长石、白云石等),使用中低品位磷矿作为高炉法原料;研究替代焦炭的可行性与能量回收利用^[21],若黄磷尾气代替焦炭,钙镁磷肥生产成本降低 1/3 左右;磷渣可以和钙镁磷肥进行配比,实现部分磷渣高值化利用问题,节能减排,促进钙镁磷肥产业进一步发展。郑州大学许秀成教授团队发明了钙镁磷肥玻璃结构因子配料方法^[22-23],获国家发明奖,该配料方法可以使生产同等磷含量的钙镁磷肥,对磷矿磷含量的要求降低 1%~2%,对钙镁磷肥生产节能降耗起到了积极的促进作用,具有较强的国际竞争力。

4 展望

钙镁磷肥可用于 AA 级绿色食品生产,是中国传统的优秀肥料品种,为中国的农业发展做出了巨大贡献。在钙镁磷肥产业发展的瓶颈时期,应研究多种产品性状与施用方法;与复合肥或其它肥料企业协同发展;以服务带动产业发展;企业勇于创新,将产品创新与营销创新相结合,助力钙镁磷肥产业转型升级、绿色健康发展。国家农业农村部《到 2020 年化肥使用量零增长行动方案》技术路径和区域重点章节提到:在长江中下游地区、华南地区、西南地区利用钙镁磷肥、石灰、硅钙等碱性调理剂改良酸性土壤。在大力发展平衡施肥、注重作物品质和土壤健康的新形势下,FMP 不但是磷肥,而且是良好的酸性土壤调理剂,将迎来新的发展机遇。大力推广含中微量元素的钙镁磷肥产品,可利

用中低品位磷矿(选矿的尾矿),有利于固体废弃物资源的高效化利用^[24-26],同时补充作物所需的中微量元素,兼具经济效益和生态效益。

致谢:感谢中国农业科学院赵秉强研究员指导。

参 考 文 献:

- [1] 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.
Zhao Y F, Yin Y W. Key scientific problems on establishing green fertilizer insurance system[J]. Chinese Science Bulletin, 2015, 60(36): 3527-3534.
- [2] 化肥工业大全编辑委员会.化肥工业大全[M].北京:化学工业出版社, 1988.
Editorial committee of chemical fertilizer industry. Chemical fertilizer industry books[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988.
- [3] 有馬清純. 熔成磷肥工業のあゆみと課題[N]. 日化協月報, 1979, (3): 23-28.
- [4] 安藤淳平. 各種熔融りん肥・スーゲの矿物組成, ガウス構造と溶解性[J]. 工業化学雑誌, 1960, 63(1): 83-92.
- [5] 裴国安, 邹华. 钙镁磷肥养分、用途、市场的拓展[J]. 湖北化工, 1999, (3): 31-32.
Pei G A, Zhou H. The nutrient, utilization and market expansion of fused magnesium phosphate[J]. Hubei Chemical Industry, 1999, (3): 31-32.
- [6] Brady N C. The nature and properties of soil (8th edition)[J]. New York: The Macmillan Co, 1974.
- [7] 李祖荫, 张福锁, 章荣超, 等. 磷肥用量与土壤速效磷动态变化的研究[J]. 土壤肥料, 1985, (5): 31-34.
Li Z Y, Zhang F S, Zhang R C, *et al.* Study on the dynamic change of soil available phosphorus and phosphate fertilizer consumption[J]. Soil and Fertilizer, 1985, (5): 31-34.
- [8] 浙江农业大学. 植物营养与肥料[M]. 北京: 中国农业出版社, 1991. 86-93.
Zhejiang Agricultural University. Plant nutrition and fertilizers[M]. Beijing: China Agriculture Press, 1991. 86-93.
- [9] 吕美林, 鲁知冲. 钙镁磷肥肥效再探讨[J]. 土壤通报, 1985, (1): 35-38.
Lü M L, Lu Z C. Re-discussion on efficiency of fused magnesium phosphate[J]. Chinese Journal of Soil Science, 1985, (1): 35-38.
- [10] 刘元英, 罗胜国, 李崇明, 等. 黑龙江省钙镁磷肥的施用效果[A]. 全国钙镁磷肥技术进步联合体. 2012技术年会论文集[C]. 北京: 全国钙镁磷肥技术进步联合体, 2013. 107-116.
Liu Y Y, Luo S G, Li C M, *et al.* Application effect of fused calcium magnesium phosphate in Heilongjiang Province[A]. Union of National Fused Calcium Magnesium Phosphate. The paper collection of Technology Progress in 2012[C]. Beijing: Union of National Fused Calcium Magnesium Phosphate, 2013. 107-116.
- [11] 陈娜, 廖敏, 张楠, 等. Fe^{2+} 对水稻生长及土壤微生物活性的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2014, 20(3): 651-660.
Chen N, Liao M, Zhang N, *et al.* Effects of exogenous ferrous on rice growth and soil microbial activities[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers, 2014, 20(3): 651-660.
- [12] 许秀成, 侯翠红, 赵秉强. 钙镁磷肥: 一种能调和百药的“甘草”[N]. 农资导报, 2014-04-08.
Xu X C, Hou C H, Zhao B Q. Fused magnesium phosphate: a kind of "licorice" which can reconcile all kinds of medicines[N]. AgriGoods Herald, 2014-04-08.
- [13] 余小兰, 杨福锁, 周丹, 等. 钙镁磷肥对水稻土和砖红壤土壤化学性状的动态影响[J]. 江苏农业学报, 2018, 34(5): 1042-1047.
Yu X L, Yang F S, Zhou D, *et al.* Dynamic effect of calcium-magnesia phosphate fertilizer on chemical properties of paddy soil and laterite[J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences, 2018, 34(5): 1042-1047.
- [14] 范仁轩. 稳定我国钙镁磷肥生产的几点建议[J]. 磷肥与复肥, 2006, 21(5): 22.
Fan R X. Suggestions on stabilizing production of fused magnesium phosphate fertilizer of China[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2006, 21(5): 22.
- [15] 周华. 不同改良剂对Cd、Pb污染土壤改良效果的研究[D]. 武汉: 华中农业大学硕士学位论文, 2003.
Zhou H. Effects of different modifiers on plant growth and Pb-Cd-contaminated soil[D]. Wuhan: MS Thesis of Huazhong Agricultural University, 2003.
- [16] 张海勃, 李相奎, 白瑞琴, 等. 硅肥和钙镁磷肥对作物吸收重金属镉的抑制作用研究[J]. 内蒙古农业科技, 2013, (4): 54-55.
Zhang H B, Li X K, Bai R Q, *et al.* Research progress on inhibitory effects of silicon fertilizer and calcium magnesium phosphate on cadmium absorption by plants[J]. Inner Mongolia Agricultural Science and Technology, 2013, (4): 54-55.
- [17] 周航, 曾敏, 刘俊, 等. 施用碳酸钙对土壤铅、镉、锌交换态含量及在大豆中累积分布的影响[J]. 水土保持学报, 2010, 24(4): 123-126.
Zhou H, Zeng M, Liu J, *et al.* Influence of application CaCO_3 on content of Pb, Cd, Zn exchangeable in soil and the cumulative distribution of soybean plants[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2010, 24(4): 123-126.
- [18] 梁芳, 涂卫佳, 薛清华, 等. 石灰和钙镁磷肥施用对水稻生长与镉累积的影响[J]. 湖南有色金属, 2018, 34(2): 56-60.
Liang F, Tu W J, Xue Q H, *et al.* Effect of lime and calcium magnesium phosphate on the growth and uptake of Cd in rice[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2018, 34(2): 56-60.
- [19] 李造煌, 杨文弢, 邹佳玲, 等. 钙镁磷肥对土壤Cd生物有效性和糙米Cd含量的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(6): 2322-2330.
Li Z H, Yang W T, Zou J L, *et al.* Effects of calcium magnesium phosphate fertilizer on Cd bioavailability in soil and Cd contents in rice[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(6): 2322-2330.
- [20] 侯翠红, 王好斌, 朱基琛, 等. 一种粒状中微量元素肥料及其生产方法[P]. 中国专利: 201810687284. 4, 2018-06-28.
Hou C H, Wang H B, Zhu J C, *et al.* A granular micronutrient fertilizer and its production method[P]. China Patent: 201810687284. 4, 2018-06-28.
- [21] 匡晓静. 利用黄磷尾气窑炉法生产钙镁磷肥技术[J]. 磷肥与复肥,

- 2018, 33(1): 20–22.
- Kuang X J. Production technology of FCMP by kiln process with yellow phosphorus tail gas[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2018, 33(1): 20–22.
- [22] 许秀成. 钙镁磷肥玻璃体结构理论及其应用[J]. 郑州工学院学报, 1982,, (2): 1–10.
- Xu X C. Glass structure theory of fused magnesium phosphate and its application[J]. *Journal of Zhengzhou University*, 1982,, (2): 1–10.
- [23] 许秀成. 钙镁磷肥采用玻璃结构因子配料法[J]. 河南化工, 1983, (2): 7–11.
- Xu X C. Fused magnesium phosphate using the burden method of the glass structure factor[J]. *Henan Chemical Industry*, 1983, (2): 7–11.
- [24] 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[J]. 中国科学 · 化学, 2010, 40(7): 922–926.
- 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[J]. *Science China · Chemistry*, 2010, 40(7): 922–926.
- [25] 张孝根. 采用玻璃结构因子指导钙镁磷肥料合理利用低品位磷矿[J]. 磷肥与复肥, 1996, 11(1): 28–33.
- Zhang X G. Using glass structure factor to guide rational utilization of low-grade phosphate rock in fused calcium magnesium phosphate production[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 1996, 11(1): 28–33.
- [26] 许秀成. 钙镁磷肥发展前景综述[J]. 磷肥与复肥, 2016, 21(3): 17–22.
- Xu X C. Prospects for the development of fused calcium magnesium phosphate[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2016, 21(3): 17–22.