

doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.24130

磷铵中硫添加工艺现状、农学效果及未来展望

刘青林^{1,2}, 丰智松³, 鲁振亚³, 黄成东³, 孙玉翠¹, 冯 瑞¹, 赵伟丽¹, 师永林^{1*}

(1. 云南云天化股份有限公司, 云南 昆明 650228; 2. 云南大学农学院, 云南 昆明 650091;
3. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘 要: 磷铵作为我国最重要的磷肥产品, 对保障国家粮食安全至关重要。为了实现磷铵增效并补充土壤日益缺乏的硫素养分, 含硫磷铵产品应运而生。从硫添加形态、硫添加方式 2 个维度, 简要介绍了目前磷铵中硫素补充的单质硫源和化合硫源, 以及不同硫源添加下的相关工艺流程。通过农学效果对比, 揭示单质硫与化合硫当前运用缺陷, 同时介绍了当前硫源添加的最新进展。以外包裹与均匀分布 2 个硫源添加技术, 阐述了含硫磷铵中硫素添加工艺, 并对该两项技术所创制产品进行应用效果比较, 分析产品运用场景。简要分析了当前我国含硫磷铵产品发展情况, 总结当前我国含硫磷铵发展存在的问题, 最后对我国含硫磷铵未来的发展进行展望。

关键词: 含硫磷铵; 硫形态; 添加工艺; 农学效果

硫素作为植物所需的第四大营养元素, 参与了植物体内的诸如蛋白质合成、光合作用等一系列代谢过程^[1-2]。因此, 硫素的营养水平在一定程度上通过调节植物内部的代谢功能, 影响着作物的产量与品质^[3]。Castellari 等^[4]对小麦施用硫肥的效果进行了荟萃分析, 结果显示施用硫肥使小麦蛋白质浓度提高 5.4%, 产量提高 16.2%。Reis 等^[5]对美国 72 个地点的大豆田间情况进行荟萃分析, 发现硫肥施用使大豆蛋白质浓度提高 0.3%, 产量提高 1.6%。

而随着国际社会对环境问题的日益重视, 过去直接排放到大气中的二氧化硫和硫化氢被要求净化和回收, 导致大气硫素沉降减少^[6]。并且高纯度肥料的广泛使用, 致使肥料带入土壤中的硫减少^[7]。在现代耕种模式下, 高复种指数进一步增加了土壤对硫素的消耗^[8]。这一系列因素导致了土壤作物体系出现了硫素营养的供需关系失衡。20 世纪 80 年代, 欧美各国陆续出现土壤硫素缺乏问题, 导致作物大面积减产^[9]。据报道, 全球 70 多个国家的土壤存在硫素缺乏的情况, 而这一情况仍

在不断恶化^[10-11]。我国也有近 1/3 的土壤存在硫素缺乏或潜在缺乏问题, 并且这一现象呈现出加剧的趋势^[12]。为了应对日益严重的土壤硫素缺乏问题, 欧美各国率先对硫肥进行系统研究, 主要集中在硫肥施用时间、不同作物体系硫素用量、适宜的硫素形态以及施用方式等问题^[13]。同时, 欧美等国家的肥料企业也开始尝试在肥料中添加额外硫素养分, 如在过磷酸钙中额外添加硫磺, 使硫添加量达到 18% ~ 35%, 以减轻额外施用硫肥的劳动力投入^[14]。而在后续研究中也发现, 磷铵中添加硫源能有效提高氮、磷、硫养分的利用效率^[15], 基于此观点诞生了诸多含硫磷铵产品。20 世纪 60 年代, 美国田纳西流域管理局开发出硫包膜技术, 通过在尿素、磷铵等肥料表面喷涂熔融硫的方式, 实现硫磺包衣, 以此实现硫源补充与肥料养分高效^[16]。2008 年, 美盛公司通过特有技术, 以层层包裹的形式, 将硫磺微片与化合硫源添加进磷铵肥料中, 最终在肥料内部形成独特的洋葱状结构^[17], 借此实现养分的分层释放。20 世纪 90 年代, 研究发现将单质硫微粉化处理可以有效促进硫磺氧化^[18-20], 但受限于成本与安全等因素, 微粉硫未被大规模推广。随着硫磺湿磨技术的更新迭代, 微粉硫生产逐渐安全高效, 目前国外工业化微粉硫最小粒径为 7 μm , 且实现了在磷铵等肥料产品中的添加。目前, 国外含硫磷铵产品市场份额逐步增大, 国外化肥企业如: The Mosaic Company、Nutrien Ltd.、Phosagro

收稿日期: 2024-03-12; 录用日期: 2024-05-13

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFD1901500, 2022YFD1901503); 云南省院士工作站 (202305AF150055)。

作者简介: 刘青林 (1998-), 硕士研究生, 研究方向为磷铵产品升级与农学评价。E-mail: lql1975215079@163.com。

通讯作者: 师永林, E-mail: shiyonglin@yth.cn。

France 等公司, 已经形成了较为完备的含硫磷铵生产体系, 并依靠先发优势形成专利壁垒。

相较于国外, 国内对于硫肥的系统研究起步较晚, 始于 20 世纪 80 年代。1999 年, 随着国家鼓励含硫复合肥生产的政策推出, 硫养分正式进入大众视野^[21]。20 世纪 80 年代, 国内化肥厂在磷铵生产中为解决三废问题, 以富含二氧化硫酸性母液分解磷矿, 生产出硫磷酸铵产品(硫素以化合硫形式存在)^[22]。而磷铵中单质硫添加技术起步更晚且主要集中于国内几家大型肥料企业, 如云南云天化股份有限公司、瓮福(集团)有限责任公司、贵州开磷控股(集团)有限责任公司、湖北富邦科技股份有限公司等。2008 年, 国内首例单质硫源磷铵专利申报, 该专利中主要通过涂布或者包裹的形式在磷铵表面添加硫磺^[23]。2009 年, 硫磺湿磨技术开始在国内出现, 并逐步出现硫磺微粉化的尝试, 已知的报道中, 国内硫磺加工粒径主要为 75 μm ^[24-26]。近年来, 国内含硫磷铵生产工艺也得到一定发展。比如: 2020 年, 云南磷化集团海口磷业有限公司的一项专利中介绍了一套硫磺微粉制备及含硫磷铵

产品生产装置, 即通过微孔硫磺喷枪将液硫以喷雾形式制备硫磺微粉, 而后在乳化机等设备的帮助下实现硫磺微粉在磷酸或磷铵料浆中的分散效果, 最终形成含硫磷铵产品^[27]。虽然国内在技术领域取得一些成就, 但就产品而言, 国内受限于资源、成本、市场接受度、安全性等因素, 含硫磷铵产品品类数量与产量相对国外均处于较低水平, 且仅在东北等少数区域占据一定市场份额。因此, 国内含硫磷铵技术开发与产品落地仍然任重道远。

本研究通过对磷铵中硫添加工艺技术与农学效果进行分析, 并介绍了含硫磷铵产业的现状, 从应用角度介绍了当前产品、技术的缺陷以及前沿研究方向, 以为国内含硫磷铵产业升级提供参考。

1 磷铵中硫添加形态及农学效果

1.1 磷铵工艺中硫添加形态

如表 1 所示, 磷铵工艺中硫的添加形态主要包括单质硫和化合硫 2 种, 不同硫形态添加需要配合特定的生产工艺。因此, 不同形态硫源添加在工艺上存在差异, 各有优劣。

表 1 磷铵生产工艺中不同形态硫源添加的比较

分类	添加形态	优点	缺点
单质硫添加	硫粉末	工艺简单	硫磺粉尘具有爆炸风险; 分散不均
	硫乳液*	安全, 投资较少	需添加表面活性剂等添加剂, 增加成本; 易于管道拐角处堵塞
	熔融硫	安全, 技术成熟	喷浆急速冷却容易结团
化合硫添加	硫酸	作为磷铵生产原料, 不必额外增设装置	硫酸反应时温度较高, 硫酸根对设备具有腐蚀性
	硫酸铵	添加简单, 反应温和	原料成本高昂
	磷石膏	作为磷矿副产物无额外成本	工艺精度要求更高

注: * 硫乳液为硫磺粉末与工艺水等介质在湿法研磨机中进行研磨产生的均匀硫磺悬浮液。

1.1.1 单质硫

硫磺(单质硫)在自然界中以固态形式存在, 需要经过粉碎或熔化处理后才能添加到磷铵中。目前的工艺主要通过硫粉末、硫乳液、熔融硫等形式向磷铵生产过程中进行添加。

(1) 硫粉末 早期含硫磷铵制备是通过将硫磺粉末直接添加到磷铵料浆^[28](图 1)。然而, 直接添加硫磺粉末仅依赖于料浆储槽内的搅拌桨进行均匀混合处理, 因此, 无法确保硫磺粉末在料浆中的均匀性。此外, 直接添加硫磺粉末也会导致工艺环节中出现粉尘, 当其局部浓度过高($>35 \text{ g/m}^3$)时, 存在爆炸风险^[29]。从成本角度来看, 研磨干硫粉

末耗时较长, 产率较低, 不适合大规模生产。因此, 目前该添加方式在工业生产中很少应用。

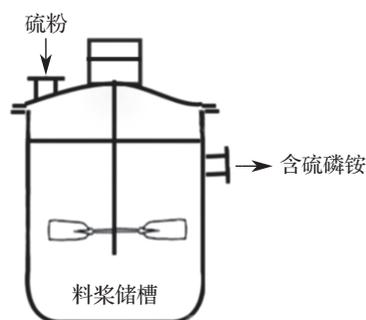


图 1 硫粉末直接添加

(2) 硫乳液 由于硫磺在粉碎过程中存在粉尘和静电问题, 这带来了较大的安全风险。考虑到安全因素, 为此工艺中通常采用湿磨代替干磨进行硫磺加工(图2)。湿磨的介质通常是水或者工艺水^[30]。然而, 单质硫在水中的溶解度很低, 为了提高其溶解度, 常需添加表面活性剂、乳化剂等^[31]。由此制备的硫乳液可在磷铵生产的各环节中添加。由于表面活性剂、乳化剂、稳定剂等添加剂的使用, 该工艺的生产成本相对较高, 并且使用的部分添加剂可能对土壤造成污染。

从工业生产的角度分析, 考虑到湿磨耗时、料浆输送耗时、生产原料需求量等因素, 一槽含硫料浆需要 2.5 h 才能完成配置。而且该过程不连续, 对技术要求较高, 工作量和劳动量大, 不利于大规模生产^[32]。

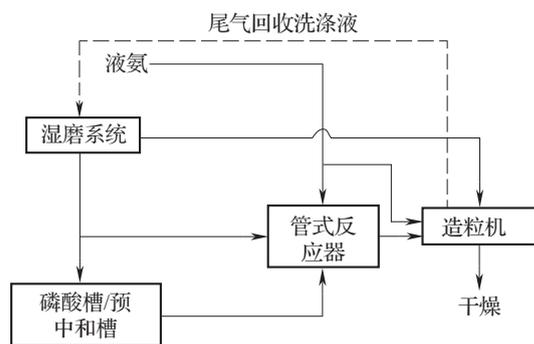


图2 硫乳液制含硫磷铵工艺路线

(3) 熔融硫 硫磺在 160℃ 下形成熔融硫, 熔融硫可直接在造粒机内添加, 将其喷洒在造粒机内, 与磷铵成品或半成品混合, 制备含硫磷铵(图3)。由于造粒机内温度相对较低(仅 65 ~ 85℃), 熔融硫会迅速冷却并结块, 导致喷洒在物料上不均匀。为保证硫磺的均匀性, 技术人员研发出一种将熔融硫通过喷雾形式添加至磷酸中的技术, 雾态熔融硫快速冷却形成细小的硫磺颗粒(试验中硫磺粉细度—75 μm>94%)。添加到磷酸中的硫磺粉在乳化泵强力剪切乳化以及浓磷酸本身具有的粘度条件下可以实现均匀分布^[27]。

1.1.2 化合硫

磷铵中化合硫的添加, 主要以硫酸、硫酸铵作为原料(图4)。磷石膏作为磷矿副产物, 含有较高的硫酸盐, 近些年也被开发利用生产含硫磷铵。

(1) 硫酸 硫酸与液氨(或氨气)、磷酸在管式反应器或预中和反应器中发生反应, 最终氨化的硫酸以硫酸铵的形式存在于磷铵产品中^[33]。

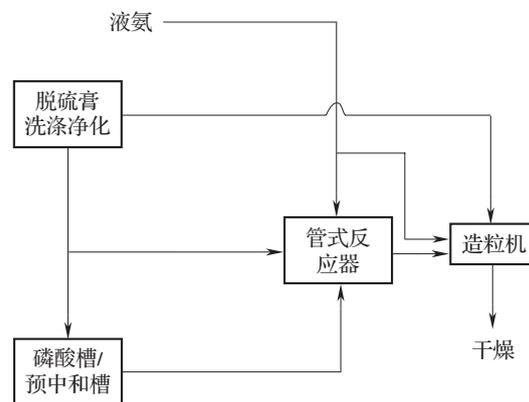


图3 熔融硫制含硫磷铵工艺路线

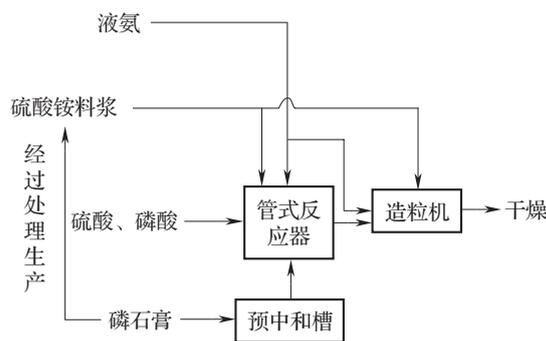
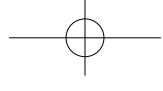


图4 化合硫制含硫磷铵工艺路线

工业生产上, 单独使用硫酸来生产硫磷铵时, 每生产 1 t 硫磷铵肥料就需要 370 t 浓硫酸^[34]。硫酸的大量添加会导致磷铵中磷养分大幅降低, 在对磷酸二铵的一项试验表明, 管式反应器中添加 23.6 kg 的硫酸使得 1 t 磷酸二铵产品中氮质量分数提升 0.1 个百分点, 而磷质量分数却降低了 1.22 个百分点^[35]。因此, 需要严格控制硫酸添加量, 避免磷养分的大幅降低。

(2) 硫酸铵 硫酸属于管控化工产品, 另外硫酸剧烈的放热反应与强腐蚀性导致产品生产对设备要求较高。因此, 一些肥料企业选择直接添加硫酸铵^[36]。由于硫酸铵溶液的添加, 所以生产过程中还需要考虑水平衡、热平衡等因素的变化。直接添加硫酸铵, 虽然工艺简单, 设备要求低, 但是需要购置硫酸铵原料, 会进一步加大企业生产成本。

(3) 磷石膏 磷石膏是湿法磷酸工艺中产生的固体废弃物^[37], 平均每生产 1 t 磷酸就会产生 5 t 的磷石膏^[38]。磷铵生产中可直接将处理后的磷石膏, 在预中和槽中与磷铵料浆混合^[39]。另外磷石膏中磷含量会影响反应中 SO_4^{2-} 转化率降低, 所以还需要降低磷石膏的含磷量, 控制在 0.75% 以内^[40]。



1.2 磷铵中添加不同形态硫的农学效果

单质硫需要氧化为硫酸盐才能被植物吸收^[41], 该氧化过程主要通过硫杆菌等硫氧化微生物实现^[42], 过程中产生的氢离子, 可以降低土壤 pH^[43], 从而降低土壤氧化还原电位, 提高土壤磷、锌、铁等养分的有效性^[44]。同时, 磷是硫氧化微生物的关键营养物质, 磷、硫混合施用会提高单质硫的氧化速率^[45]。所以硫、磷在土壤中是相互促进的关系, 基于此, 将单质硫添加进磷铵中以实现磷肥产品增效。Caldwell 等^[46]将含单质硫的磷铵产品与普通磷铵对比, 发现含单质硫的磷铵产品能显著提高大豆植株磷含量增幅 13.9%, 有效提高了磷肥的利用效率。

但是, 也有研究表明, 磷铵中添加单质硫难以在当季发挥效果^[47], 大部分单质硫在土壤中未发生氧化。为此提高磷铵中单质硫的氧化速率是关键。有研究者提出将硫磺微粉化至 100 μm 以下^[48], 增加单质硫与土壤的接触面积, 可以提高单质硫的氧化速率^[49]。João 等^[50]研究结果表明, 磷铵中添加微粉硫 (40 μm) 可以提高当季大豆和小麦的产量。Cisse 等^[51]在美国、加纳和马里的 6 个地点进行了田间试验, 研究发现, 微粉化处理的硫磺 (平均粒径 20 μm) 能够达到硫酸铵处理相似的玉米产量。

然而, 也有研究认为对单质硫进行微粉化处理, 仍然不能在当季发挥作用^[52]。这可能与 Friesen^[53]提出的“负局部效应”有关。作者对该效应的成因有 2 个推测: ①微粉硫由于疏水特性会逐渐聚集形成更大的聚集体, 导致微粉硫与土壤接触面积减小; ②微粉硫在肥料微域快速氧化, 短期释放大量 H^+ , 快速酸化超过土壤缓冲范围, 导致土壤微生物量和酶活性降低。

为了进一步提高磷铵中单质硫的氧化, 有研究者将氧化硫硫杆菌 (FG-01) 与单质硫联合添加进磷铵中, 结果显示该产品在肥际微域形成局部酸化, 42 d 时单质硫的转化率达到 70%, 同时土壤中铁、锌等微量元素也得到了显著提高^[54]。另外, Guimares 等^[55]通过将单质硫低温挤压制备含硫基质, 并将黑曲霉植入基质, 制备了复合材料。研究结果显示, 与对照 (磷矿) 相比, 新材料对磷的增溶增加了 3.4 倍, 其中硫的氧化效率比普通硫磺提高了 4.8 倍。

磷铵中添加单质硫, 通过元素互作增效的方式

实现磷肥产品增效, 值得注意的是, 如何保证单质硫的添加发挥效果较为关键, 现有研究将其微粉化以提高与土壤的接触面积, 或者添加硫氧化细菌直接将其氧化均取得了较好的效果, 也可以考虑将小分子碳源与单质硫联合添加, 以为土壤硫氧化微生物提供能量, 进而实现产品中单质硫的转化^[56-57]。

化合硫作为速效硫营养可以直接被作物吸收利用。在多项试验中, 研究人员将含单质硫的磷铵产品与含化合硫的磷铵产品进行比较, 均发现化合硫的添加表现出较好的效果^[58-60], 例如, Kroeker^[47]研究发现, 在磷酸一铵中添加硫酸铵相比添加单质硫, 干物质积累提高了 20.5%, 硫回收率提高了 185.7%。Casteel 等^[61]评估了硫酸铵与含硫磷铵的农艺效果, 该研究发现化合硫源相较单质硫源在作物生长季能有效提供硫营养。同时, 也指出在该项实验中肥料中单质硫部分在作物生长季几乎没有提供硫养分。

然而, 化合硫在土壤中容易被淋溶, 导致养分损失^[62]。Riley 等^[63]通过淋溶试验, 记录了化合硫源: 硫酸铵, 单质硫源: 硫磺粉末、膨润土-硫磺, 3 种硫肥在砂壤土中硫酸盐的淋滤率, 结果表明硫酸铵的浸出率较高, 达到 72%, 硫磺粉末与膨润土-硫磺的浸出率分别为 26% 与 7%。Flavel 等^[64]研究发现, 在作物收获第一茬, 过磷酸钙在作物产量、硫回收率等方面显著好于添加单质硫的磷铵, 但是在作物收获的后两茬发现含硫磷铵取得了更好的农艺效果。作者提到这可能是因为当年雨水冲刷导致硫酸盐被大量淋溶。Degryse 等^[65]的研究也得到类似结果, 在暴雨的影响下, 含单质硫的磷铵比只含有化合硫的过磷酸钙表现出更高的硫素可用性。此外, Degryse 等^[66]在阿根廷、巴西、加拿大 3 个地点开展试验, 三地气候条件不同, 结果表明: 单质硫更适合在温暖潮湿的气候条件, 而化合硫更适合在较冷的气候条件下使用。并且, 农艺措施也会影响硫源的有效性。Chien 等^[67]和 Degryse 等^[68]发现含单质硫磷铵产品更适合在表面适用, 在降雨的条件下, 可以较好地分散产品中单质硫, 促进其氧化。

所以, 需要根据不同作物、土壤类型和气候条件综合考虑施用含单质硫磷铵还是含化合硫磷铵, 亦或者将 2 种硫形态以一定比例均添加进磷铵中, 同时需要匹配合理的农艺配套方案, 最大限度实现含硫磷铵产品的有效性。

2 磷铵生产工艺中硫添加方式及其应用效果

2.1 磷铵生产工艺中硫添加方式

由于化合硫添加主要以硫酸铵料浆或者硫酸形式在磷铵中进行添加,因此添加方式比较固定。该部分主要对单质硫源形态下,硫磺的外包裹和均匀添加两项技术进行整理(表2),分析不同技术下产品特点及实际应用效果,以提供参考。

表2 磷铵生产工艺中硫添加方式的比较

添加方式	优点	缺点
外包裹	技术相对成熟,且外包裹的硫磺壳膜对肥料具有缓释功能,提高肥料利用率	硫磺壳膜具有脆性,易破损;硫磺集中成块氧化时间较长
均匀添加	硫磺分布均匀,与氮磷养分结合紧密,充分发挥硫与氮磷协同作用	技术要求更高,需要改造现有生产线,成本较高;需要依靠肥料颗粒崩解或溶解实现硫磺分散,作用效果不稳定

2.1.1 外包裹

硫磺外包裹技术工艺成熟,于20世纪60年代由美国田纳西流域管理局国家肥料发展中心研制。该工艺下首先将肥料颗粒置于流化床内加温至70℃左右,之后转移到转鼓造粒机,在10 MPa压力,将熔融硫以气雾喷洒的方式喷于肥料颗粒之上^[16]。由于该过程中部分肥料表面涂层较薄或者出现不连续的涂层,因此还需要进行二次包裹^[69]。

然而,熔融硫冷却后形成的膜壳结构具有脆性,在运输过程中,肥料颗粒之间的挤压可能导致硫磺膜壳破损。因此,国内外近期发表的硫包衣优化专利主要通过硫磺与聚合物材料结合进行开发,如聚己内酯、异氰酸酯等,以提高硫包裹肥料的抗冲击性^[70-71]。

2.1.2 均匀添加

由于硫的憎水性,硫与磷铵的亲合力较低,所以使用常规方法直接混合难以实现磷铵中硫的均匀分布。目前,磷铵中均匀添加的实现主要通过将硫磺高温熔融后通过高压微孔喷嘴,将熔融硫雾化喷于磷铵料浆或者磷酸中,形成微粉硫($<75\ \mu\text{m}$),并在高速剪切乳化机的作用下,实现硫粉末的分散^[23]。另外,也有通过添加非离子表面活性剂的方式,实现硫在磷铵中的均匀分布。通过将微粉硫($<100\ \mu\text{m}$)或熔融硫与非离子表面活性剂混合,

制备硫磺悬浮液或熔融硫混合液,并将该液体添加于磷酸或者磷铵料浆,经过搅拌处理后实现均匀添加^[72]。

2.2 磷铵中硫不同添加方式的农学效果

均匀分布与外包裹工艺下制备的含硫磷铵,在对作物增产提质上均取得较好的效果。有研究表明,均匀添加工艺下生产的磷酸一铵相较普通磷酸一铵,对玉米干物质积累提高26.47%^[73]。这可能是因为均匀添加条件下硫与磷接触密切,产生的互作效果可以提高肥料利用效率^[46]。但也有研究发现,硫磺均匀添加会导致硫磺微粒与土壤接触表面积减少,降低了硫的可用性^[53]。

对于外包裹添加工艺的磷铵,研究表明,在2种不同环境(淹水和非淹水)和2种施用方式(地表施用和深层施用)下,硫磺外包裹磷铵处理的水稻干物质质量相对于普通磷铵提高了98%,根系干重提高了11.4%^[74]。在另一项玉米试验中,相较于普通磷铵,硫包裹的磷铵提高了33.3%的干物质质量,肥料表观硫回收率达到23.9%^[75]。但是,硫磺外包裹能否在当季提供有效的硫营养仍存在争议。Janzen等^[76]的一项研究表明,试验土壤中几乎没有发现来自硫包衣的硫酸盐。这可能是因为硫磺壳膜作为一个整体,其颗粒大小和颗粒分散程度较低,导致硫氧化缓慢。

基于农艺效果对均匀添加和硫磺外包裹进行比较发现,硫磺均匀添加的磷铵取得更大的干物质产量,同时观察到硫回收率相较硫磺外包裹磷铵提高15.62%^[75]。Matamwa等^[77]也发现,相较硫磺外包裹,均匀添加时硫回收率与干物质产量更高,但差异均不显著。

有限的文献参考难以系统评价均匀添加与硫磺外包裹工艺的优劣,但是可以结合硫源形态与养分释放情况分析,预见这2种生产工艺下产品的适用场景。均匀添加工艺下含硫磷铵,由于更好的崩解特性,可以更为快速释放养分,为作物提供营养。硫磺外包裹工艺下的磷铵产品,更着重于肥料缓释效果,在肥料易淋溶,或者水田环境下,能够提供更为长效的养分供应。

3 含硫磷铵产品发展现状

分析国外主要肥料企业的含硫磷铵产品发现(表3),国外市场上的含硫磷铵产品呈现出多样化的趋势。这种多样化体现在磷铵产品的化合硫添

加、单质硫添加以及单质硫与化合硫混合添加等方面。相比之下,国内的含硫磷铵产品主要以化合硫添加为主,少数企业尝试单质硫的添加。

表3 国外主要肥料企业含硫磷铵产品

企业名称	养分含量	添加成分	硫添加形态
Office chérifien des phosphates	12-45-0	5SO ₄	化合硫
	12-46-0	7SO ₄	
	12-48-0	5SO ₄	
	19-38-0	7SO ₄	
Nutrien Ltd.	11-52-0	5.5S	化合硫
	9-43-0	18S	单质硫
Phosagro France	16-20-0	12SO ₄	化合硫
	20-20-0	14SO ₄	
	14-40-0	7S	单质硫
The Mosaic Company	12-40-0	5SO ₄ ; 5S	单质硫与化合硫
	13-33-0	15SO ₄	化合硫
	12-40-0	10SO ₄	化合硫
Coromandel International Limited	16-20-0	13SO ₄	化合硫
	20-20-0	13SO ₄	化合硫
	20-20-0	6.5S; 6.5SO ₄	单质硫与化合硫
ICL Group Ltd.	24-24-0	4S; 4SO ₄	单质硫与化合硫
	7-5-0	38SO ₄	化合硫
	7-21-0	30SO ₄	化合硫
Pacific Fertiliser Pty Ltd.	12-44-0	5SO ₄	化合硫
	9-20-0	11S	单质硫
	16-18-0	11S	单质硫
	11-18-0	5SO ₄ ; 7S	单质硫与化合硫

从含硫磷铵产品中养分情况角度分析,国内含硫磷铵产品中单质硫添加量在4%~10%之间,化合硫最高添加量为24%。而国外产品中单质硫添加量范围在4%~18%之间,化合硫添加量最高可达38%,单质硫与化合硫混合添加的产品总含硫量控制在15%以下,单质硫与化合硫的比例大多为1:1。由于,磷铵中补充硫养分会导致原有氮、磷养分含量发生变化。理论上,每添加1%的单质硫会使磷铵氮养分下降约0.1%,磷养分下降约0.45%。每添加1%的化合硫,磷铵磷含量约下降0.78%,而氮含量则略微提高约0.2%。为协调含硫磷铵产品养分,国外部分肥料企业通过合理配比与技术调控,减弱了硫添加后其余养分减少的趋势。

比如,在18%硫添加量下,将氮养分控制在9%,磷养分控制在43%。

在技术层面上,相较国外丰富的技术支持。国内由于技术的匮乏,只有少数几家企业能够实现磷铵的单质硫添加工艺。一方面,国内硫磺对外依存度超过50%^[78],且已有近60%被消耗于磷复肥工业^[79],肥料企业进一步加大硫磺消耗,势必会受到价格制约。再加上国内肥料消费主要集中在小农户,他们对磷铵中氮磷养分含量非常敏感,对硫营养的了解和接受度较低,缺乏主动购买的意愿,这也是当前限制含硫磷铵产品发展的主要因素。

综上所述,国内含硫磷铵发展面临着技术缺乏、市场接受度低、原料受限等问题。对于国内含硫磷铵产品的发展,需要企业、政府和社会界的共同努力。

4 展望

国家在“十二五”“十三五”期间陆续出台政策,调整肥料产业结构,肥料行业过去粗犷的发展模式也迎来了绿色转型。作为主导产品的磷铵,正面临着升级换代的紧迫需求。在我国耕地日益严重的硫缺乏背景下,向磷铵中添加硫元素能够满足作物对硫养分的需求,提高肥料中氮磷的利用效率,激活土壤中的微量元素,促进作物的品质和产量提升,具有极高的可行性。

基于国内技术缺乏,产品空白的现状,本文对国内含硫磷铵产品的发展提出以下建议:

(1) 开展肥料设备升级改造,促进技术落地。加大相关技术研究,突破国外专利壁垒,加强科研机构与企业的合作,共同开展技术攻关和创新,探索适合国内实际情况的技术路线。实现国内自主的加硫技术研发,从根本上解决企业加硫难的问题。

(2) 加强对单质硫高效利用技术的研发,实现产品创新。以提高单质硫氧化速率作为突破口,从材料改性、外源增效物质等方面,挖掘提高硫氧化速率的新途径。在材料改性方面,可以通过微粒处理等手段,增加单质硫与土壤之间的接触面积,提高氧化速率。也可引入外源增效物质如微生物分泌物、生物炭等生物资源,提高单质硫的氧化速率,从而实现对单质硫的高效利用。同时,应该从基础出发,深入研究硫氧化的机理和规律,探索硫氧化反应的影响因素和调控机制,为提高单质硫氧化速率提供更深入的理论支持和技术指导。

(3) 产品匹配作物硫需求, 发挥硫增效功能, 强化产品工农融合。产品实现以化合硫作为速效硫营养供应作物早期硫需要, 单质硫的缓释提供作物后期需求, 达到作物全周期硫养分供应; 发挥硫添加增效功能, 单质硫氧化时机匹配作物养分需求最大时期, 促进肥料养分高效释放、土壤养分高效活化, 强化植株根系吸收。从而实现肥料-土壤-作物三者间的协调、高效。

参考文献:

- [1] Kopriva S, Malagoli M, Takahashi H. Sulfur nutrition: impacts on plant development, metabolism, and stress responses [J]. *Journal of Experimental Botany*, 2019, 70 (16): 4069-4073.
- [2] Narayan O P, Kumar P, Yadav B, et al. Sulfur nutrition and its role in plant growth and development [J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2022, 47 (2): 296-313.
- [3] Tabatabai M A. Roles and requirements of sulfur in plant nutrition [M]. Massachusetts: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, 2015.
- [4] Castellari M P, Poffenbarger H J, David A, et al. Sulfur fertilization effects on protein concentration and yield of wheat: a meta-analysis [J]. *Field Crops Research*, 2023, 302: 109061.
- [5] Reis A F D B, Rosso L H M, Davidson D, et al. Sulfur fertilization in soybean: a meta-analysis on yield and seed composition [J]. *European Journal of Agronomy*, 2021, 127: 126285.
- [6] Hatfield J L, Sauer T J. Nutrient cycling in soils: sulfur [M]. Massachusetts: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 2011.
- [7] Blair G J. Sulphur fertilizers: a global perspective [C] // *Proceedings-international fertilizer society No.498*, 1-36. Cambridge, UK: The International Fertilizer Society, 2002: 16-17.
- [8] 刘崇群. 硫肥的重要性和我国对硫肥的需求趋势 [J]. *硫酸工业*, 1995 (5): 20-23.
- [9] Zhao F J, Hawkesford M J, McGrath S P, et al. Sulphur assimilation and effects on yield and quality of wheat [J]. *Journal of Cereal Science*, 1999, 30: 1-17.
- [10] Chien S H, Prochnow L I, Cantarella H. Recent developments of fertilizer production and use to increase nutrient efficiency and minimize environmental impacts [J]. *Advances in Agronomy*, 2009, 102: 261-316.
- [11] Xu C K, Hu Z Y, Cai Z C, et al. Atmospheric sulfur deposition for a red soil broad-leaf forest in southern China [J]. *Pedosphere*, 2004, 14 (3): 323-330.
- [12] 王利, 高祥照, 马文奇, 等. 中国农业中硫的消费现状、问题与发展趋势 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2008, 14 (6): 1219-1226.
- [13] Haneklaus S, Bloem E, Schnug E. History of sulfur deficiency in crops [M]. Massachusetts: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, 2008.
- [14] Fan M X, Tan J W. Global sulfur requirement and sulfur fertilizers [C]. *The 1st Sino-German Workshop on Aspects of Sulfur Nutrition*, 2004: 97-104.
- [15] Duggan T, Melgar, Rodriguez, et al. Sulfur fertilization technology in the Argentine Pampas region: a review [J]. *Agronomía & Ambiente*, 2012, 32 (1-2): 61-73.
- [16] Blouin G M, Rindt D W. Method of making sulfur-coated fertilizer pellet having a controlled dissolution rate: US 3295950A [P]. 1967-01-03.
- [17] Peacock L A S, Shirley A R S. Sulfur-containing fertilizer composition and method for preparing same: WO 2001087803A1 [P]. 2001-05-02.
- [18] Janzen H H, Bettany J R. Measurement of sulfur oxidation in soils [J]. *Soil Science*, 1987, 143 (6): 444-452.
- [19] Germida J J, Janzen H H. Factors affecting the oxidation of elemental sulfur in soils [J]. *Fertilizer Research*, 1993, 35: 101-114.
- [20] Chien S H, Guertala B, Gearhart M M. A review on the oxidation of granular fertilisers containing elemental sulphur with or without ammonium sulphate in soils [J]. *Malaysian Journal of Soil Science*, 2017, 21: 1-11.
- [21] 樊明宪, Messick D L, de Brey C, 等. 世界硫需求及硫肥状况 [J]. *磷肥与复肥*, 2005, 20 (6): 9-13.
- [22] 上海硫酸厂. 硫磷铵氮磷复合肥料初步试验简报 [J]. *上海化工*, 1974 (3): 2-3.
- [23] 明大增, 杨婉玲, 张应虎, 等. 一种含硫磷酸二铵肥料及其生产方法: CN 101302122A [P]. 2008-06-13.
- [24] 张红映, 徐春, 刘显波, 等. 用磷酸二铵装置加硫磺粉生产硫肥的方法: CN 101768026A [P]. 2009-12-28.
- [25] 操素芬, 王仁宗. 一种采用硫磺生产高硫磷铵肥料的方法: CN 104788161A [P]. 2015-04-17.
- [26] 廖吉星, 朱飞武, 韩朝应, 等. 一种含硫磷铵缓释肥及其制备方法: CN 105218242A [P]. 2015-10-16.
- [27] 韩喜超, 薛河南, 舒仕涛, 等. 一种含硫磷肥生产装置及含硫磷铵生产装置: CN 112457090A [P]. 2021-03-09.
- [28] 吴有丽, 项双龙, 廖吉星, 等. 一种含硫磷铵的制备工艺: CN 108794153A [P]. 2018-11-13.
- [29] 范健强, 白建平, 赵一妹, 等. 硫磺粉尘爆炸特性影响因素试验研究 [J]. *中国安全科学学报*, 2018 (2): 81-86.
- [30] 师永林, 张应虎, 匡家灵, 等. 一种含硫磷铵的制备方法: CN 105800574A [P]. 2016-07-27.
- [31] 罗焕虎, 曾祥钦, 陈前林. 一种单质硫在磷铵中的均匀添加方式: CN 104529625A [P]. 2015-04-22.
- [32] 念吉红. 用于硫磷铵生产的含硫料浆制备 [J]. *磷肥与复肥*, 2018, 33 (9): 23-24.
- [33] 念吉红. 磷铵装置生产粒状磷酸一铵控制参数的优化 [J].

- 硫磷设计与粉体工程, 2018, 7 (5): 42-45.
- [34] 王兴孟. 利用磷酸二铵装置氨酸法生产硫磷铵肥料的方法探讨 [J]. 化工设计通讯, 2017, 43 (8): 4-17.
- [35] 刘伟. 传统法磷酸二铵生产中添加硫酸提高铵态氮含量的应用分析 [J]. 磷肥与复肥, 2015, 30 (10): 8-11.
- [36] 魏天荣, 方超, 肖林波, 等. 一种硫磷铵生产装置: CN 211896725U [P]. 2020-11-10.
- [37] Zhao J, Song X, Sun Y, et al. Study on crystallization of calcium carbonate from calcium sulfate and ammonium carbonate in the presence of magnesium ions [J]. *Crystal Research & Technology*, 2015, 50 (4): 277-283.
- [38] 杨兆娟, 向兰. 磷石膏综合利用现状评述 [J]. 无机盐工业, 2007, 39 (1): 8-10.
- [39] 赵建国, 莫宾, 张俊, 等. 一种聚晶法转化磷石膏制备硫酸铵的方法: CN 102303874A [P]. 2012-01-04.
- [40] 王程, 李宇琴, 龙刚, 等. 一种磷石膏制硫酸铵净化磷石膏的方法: CN 103395804A [P]. 2013-11-20.
- [41] 刘勤, 曹志洪. 作物硫素营养与产品品质研究进展 [J]. 土壤, 2000, 32 (3): 151-154, 164.
- [42] Starkey R. Oxidation and reduction of sulfur compounds in soils [J]. *Soil Science*, 1996, 101 (6): 297-305.
- [43] Wainwright M. Sulfur oxidation in soils [J]. *Advances in Agronomy*, 1984, 37: 349-396.
- [44] 郑诗樟. 硫肥对土壤性质、重金属形态和作物生长的影响 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2012.
- [45] Bloomfield C. Effect of some phosphate fertilizers on the oxidation of elemental sulphur in soil [J]. *Soil Science*, 1967, 103 (3): 219-223.
- [46] Caldwell M, Nelson K A, Nathan M. Co-granulated and blended zinc fertilizer comparison for corn and soybean [J]. *Journal of Agricultural Science*, 2016, 8 (12): 9-26.
- [47] Kroeker M P. Agronomic evaluation of a homogenous nitrogen-phosphorus-sulphur fertilizer in southern Manitoba [D]. Winnipeg: University of Manitoba, 2005.
- [48] Degryse F, Ajiboye B, Baird R, et al. Oxidation of elemental sulfur in granular fertilizers depends on the soil-exposed surface area [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2016, 80 (2): 294-305.
- [49] Dunn J P, Koppula P R, Stenger H G, et al. Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 19 (2): 103-117.
- [50] João D, Gomes D, Junior S, et al. Evaluation of sulphur enhanced fertilizers in a soybean-wheat rotation grown in a Brazilian Cerrado Oxisol [J]. *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium*, 2010, 49 (5): 2231-2234.
- [51] Cissé B, Sampson A B, Raphael A G, et al. Improving agronomic effectiveness of elemental sulfur to increase productivity in sulfur-deficient soils [J]. *Agronomy Journal*, 2023, 115 (6): 3131-3143.
- [52] Chien S H, Gearhart M M, Villagarcía S. Comparison of ammonium sulfate with other nitrogen and sulfur fertilizers in increasing crop production and minimizing environmental impact: a review [J]. *Soil Science*, 2011, 176 (7): 327-335.
- [53] Friesen D K. Influence of co-granulated nutrients and granule size on plant responses to elemental sulfur in compound fertilizers [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1996, 46 (1): 81-90.
- [54] Vinícius F, Majaron Silva M G D, Bortoletto-Santos R, et al. Bioactive material with microorganisms can enhance the micronutrients solubilization and sulfate availability from low reactive sources: insight for application as coating fertilizer granules [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 30: 2602-2613.
- [55] Guimares G G F, Rodrigo K, Soares G A, et al. Smart fertilization based on sulfur-phosphate composites: synergy among materials in a structure with multiple fertilization roles [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6 (9): 12187-12196.
- [56] Cifuentes F R, Lindemann W C. Organic matter stimulation of elemental sulfur oxidation in a calcareous soil [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 57 (3): 727-731.
- [57] Tabatabai M A, Hagstrom G R. Fertilizer sources of sulfur and their use [J]. *Agricultural and Food Sciences*, 1986, 27: 567-581.
- [58] Degryse F, Baird R, Andelkovic I, et al. Long-term fate of fertilizer sulfate-and elemental S in co-granulated fertilizers [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2021, 120: 31-48.
- [59] Sawyer J, Lang B, Barker D, et al. Sulfur fertilization response in Iowa corn production [J]. *Better Crops Plant Food*, 2011, 95: 8-10.
- [60] Malhi S S, Schoenau J J, Grant C A, et al. A review of sulphur fertilizer management for optimum yield and quality of canola in the Canadian Great Plains [J]. *Canadian Journal of Plant Science*, 2005, 85 (2): 297-307.
- [61] Casteel S N, Chien S H, Gearhart M M. Field evaluation of ammonium sulfate versus two fertilizer products containing ammonium sulfate and elemental sulfur on soybeans [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2019, 50 (22): 2941-2947.
- [62] 李书田, 林葆, 周卫. 土壤硫素形态及其转化研究进展 [J]. 土壤通报, 2001, 32 (3): 132-135.
- [63] Riley N G, Zhao F J, McGrath S P. Leaching losses of sulfur from different forms of sulfur fertilizers: a field lysimeter study [J]. *Soil Use and Management*, 2002, 18 (2): 120-126.
- [64] Flavel R, Guppy C, Blair G. Pasture fertilization with sulfur enhanced fertilizer [C]// *Proceedings of 19th world congress of soil science, soil solution for a changing world*. Brisbane: The Australian Society of Soil Science Incorporated, 2010: 180-183.
- [65] Degryse F, Ajiboye B, Baird R, et al. Availability of fertiliser



- sulphate and elemental sulphur to canola in two consecutive crops [J]. *Plant and Soil*, 2016, 398: 313–325.
- [66] Degryse F, Baird R, Silva R C D, et al. Sulfur uptake from fertilizer fortified with sulfate and elemental S in three contrasting climatic zones [J]. *Agronomy*, 2020, 10 (7): 1035.
- [67] Chien S H, Prochnow L I, Cantarella H. Chapter 8 recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts [J]. *Advances in Agronomy*, 2009, 102 (9): 267–322.
- [68] Degryse F, Silva R C, Baird R, et al. Uptake of elemental or sulfate-S from fall-or spring-applied co-granulated fertilizer by corn—A stable isotope and modeling study [J]. *Field Crop Research*, 2018, 221: 322–332.
- [69] Li J. Sulfur-coated urea slow-release fertilizer and preparation method therefor: CN 2013088952 [P]. 2015–05–21.
- [70] P L H · 万纳伊斯, S T K · 锡斯特曼斯, A M G · 莫拉, 等. 具有聚合物涂层的硫包衣肥料: CN 202280010567 [P]. 2023–10–27.
- [71] 杨相东, 王亚静, 李娟. 一种硫磺 / 聚氨酯复合包膜肥料的制备方法: CN 117586073A [P]. 2024–02–23.
- [72] 罗焕虎, 曾祥钦, 陈前林. 一种单质硫在磷铵中的均匀添加方式: CN 20141076629 [P]. 2015–04–22.
- [73] Lefroy R, Dana M, Blair G. A glasshouse evaluation of sulfur fertilizer sources for crops and pastures. III. Soluble and non-soluble sulfur and phosphorus sources for pastures [J]. *Australian Journal of Agricultural Research*, 1994, 45 (7): 1525.
- [74] Yasmin N, Blair G, Till R. Effect of elemental sulfur, gypsum, and elemental sulfur coated fertilizers, on the availability of sulfur to rice [J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2007, 30 (1): 79–91.
- [75] Blair G, Matamwa W, Yunusa I, et al. Adding sulfur to finished fertilizers: inside or outside? [M] // 17th Australian agronomy conference. Hobart: Australian Society of Agronomy, 2015.
- [76] Janzen H H, Brttany J R. Release of available sulfur from fertilizers [J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1986, 66 (1): 91–103.
- [77] Matamwa W, Guppy C, Yunusa I. Plant availability of sulfur added to finished fertilizers [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2018, 49 (4): 433–443.
- [78] 汪金钟. 国内硫磺市场现状分析与展望 [J]. *石油化工管理干部学院学报*, 2019, 21 (3): 44–49.
- [79] 张卫峰, 易俊杰, 张福锁. 中国肥料发展研究报告 2016 [M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2017.

Current status, agronomic effect and future prospect of sulfur addition process in ammonium phosphate

LIU Qing-lin^{1, 2}, FENG Zhi-song³, LU Zhen-ya³, HUANG Cheng-dong³, SUN Yu-cui¹, FENG Rui¹, ZHAO Wei-li¹, SHI Yong-lin^{1*} (1. Yunnan Yuntianhua Co. Ltd., Kunming Yunnan 650228; 2. College of Agriculture, Yunnan University, Kunming Yunnan 650091; 3. College of Resources and Environment, China Agricultural University, Beijing 100193)

Abstract: As the paramount phosphate fertilizer commodity in China, ammonium phosphate holds significant importance in safeguarding national food security. To enhance the efficacy of ammonium phosphate and address the escalating deficiency of sulfur nutrients in the soil, sulfur-containing ammonium phosphate products have emerged. The article succinctly outlined the current sulfur supplementation in ammonium phosphate, covering both elemental sulfur sources and sulphate sources, from the perspectives of sulfur addition form and sulfur addition mode, along with the corresponding process flow under different sulfur sources. Through comparative analysis of agronomic effects, the current shortcomings in the utilization of elemental sulfur sources and sulphate were elucidated, while also introducing the latest advancements in sulfur source addition. The sulfur addition process within sulfur-containing ammonium phosphate was expounded through two techniques: sulfur coated and uniform distribution of sulfur sources. Application outcomes of products created by these techniques were compared, and the application scenarios of these products were analyzed. A concise analysis of the current development status of sulfur-containing ammonium phosphate products in China was provided, summarizing the existing challenges in their development. Finally, a prospective outlook on the future development of sulfur-containing ammonium phosphate in China was presented.

Key words: sulfur-containing ammonium phosphate; sulfur form; additive process; agronomic effect