

# 含硫黄肥料产品的制备技术进展

杨振军, 焦士杰, 吴沿博, 王海川, 郭利

(中国-阿拉伯化肥有限公司, 河北 秦皇岛 066001)

**[摘要]** 肥料中的硫黄具有缓慢提供硫营养、提高磷吸收率、中微量养分协同增效、土壤改良等作用。介绍硫黄与膨润土、氮磷复合肥、尿素、过磷酸钙等市场上常见肥料耦合的含硫黄肥料产品和特性, 分析含硫黄肥料面临的静电积聚引起的硫黄粉尘爆炸难题与应对措施, 综述国内企业近年围绕硫黄粉尘爆炸难题开展的硫黄强化氮磷复合肥料生产技术攻关。对国内外含硫黄肥料的专利技术情况分析归类总结, 并展望该类技术未来可能的发展方向。

**[关键词]** 含硫黄肥料; 硫黄; 制备; 技术进展

**[中图分类号]** TQ445.9 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 05-0057-05

## Technical progress of sulfur-containing fertilizer products preparation

YANG Zhenjun, JIAO Shijie, WU Yanbo, WANG Haichuan, GUO Li

(Sino-Arab Chemical Fertilizer Co., Ltd., Qinhuangdao 066001, China)

**Abstract:** Sulfur in fertilizer can provide sulfur nutrition slowly, increase phosphorus absorption rate, and has synergistic effect of medium and micro nutrients, soil improvement and so on. Sulfur-containing fertilizer products and their characteristics produced by sulfur-coupled bentonite, nitrogen-phosphate compound fertilizer, urea, calcium superphosphate and other fertilizers in the market, the problem of sulfur dust explosion caused by electrostatic accumulation of sulfur-containing fertilizers and countermeasures are analyzed, and the research on the production technology of sulfur-fortified nitrogen and phosphate compound fertilizer of domestic enterprises in recent years is summarized. The patent technology of sulfur-containing fertilizer at home and abroad is analyzed, classified and summarized, and the possible development direction of this kind of technology in the future is prospected.

**Key words:** sulfur-containing fertilizers; sulfur; preparation; technological progress

## 0 引言

硫黄具有杀菌防病、虫害防控、硫素营养补给、土壤理化性质改良、养分协同增效及产品品质提升六大功能体系, 在农业生产中可实现植保防控、土壤肥力提升与提质增产的价值。

1) 杀菌防病 硫黄及其制剂(如石硫合剂和波尔多液等)通过释放活性硫成分,可以有效抑制病原菌的发生和危害。硫黄制成的杀菌剂已广泛用于防治病害。

2) 防虫杀虫 硫黄对农作物上的害虫和虫卵具有毒副作用,能阻止害虫的繁殖和入侵危害。

3) 硫元素营养补充 硫黄在土壤中被土壤微生物氧化成 $\text{SO}_4^{2-}$ 后被农作物吸收利用,促进植物的光合作用和营养吸收,改善植物的生长发育。据统计,在我国施用硫肥可提高二十多种农作物产量,施硫后产量增幅可达4.5%~40.0%<sup>[1]</sup>。在我国已有

18个省报道了硫肥的增产效应,涉及粮食作物、油料作物、蔬菜等20多种农作物。

4) 土壤改良 硫黄在土壤中转化成硫酸根,硫酸根与土壤中的钙、镁等碱性离子结合,形成不易溶解的硫酸钙和硫酸镁等化合物,降低土壤的碱性度,从而改善碱性土壤的质地。吴曦等<sup>[2]</sup>在碱性土壤施硫黄的试验结果表明,播后12 d时施硫土壤的pH开始下降,24 d表层土壤pH达到最低点。

5) 协同增效 硫不但提高了磷在土壤中的扩散及其有效性进而促进磷的吸收,还可增加镁、

**[收稿日期]** 2025-02-18

**[作者简介]** 杨振军(1979-),男,河北秦皇岛人,高级工程师,副总经理,从事复合肥生产管理和技术研发管理工作。

**[通信作者]** 焦士杰(1981-),高级工程师,从事复合肥生产技术、研发、管理工作。

锌、锰、铁等元素活性。同时，硫的氧化物和硫酸根离子能有效抑制脲酶与硝化菌活性，提高氮的利用率。吴曦等<sup>[2]</sup>在碱性土壤施硫黄的试验结果表明，表层土壤有效磷的含量随着硫黄用量的增加而增加，施用硫黄对土壤中的微量元素Zn、Mn、Fe有一定的活化作用，可提高其在土壤溶液中的浓度，从而提高了植物的有效性。于天富等<sup>[3]</sup>的试验结果表明，石灰性土壤施用硫肥可使小麦增产，且能促进植物对磷的吸收。

6) 提高农产品品质 硫元素参与植物体内的氨基酸合成，进而影响植物的香味、色泽和口感。施用硫肥可以增加农作物的营养价值和口感，改善农作物的品质。

## 1 市场常见含硫黄肥料产品及特性

### 1.1 可分散性高效硫黄膨润土肥料产品

硫黄膨润土肥料肥效机制<sup>[4]</sup>：当它被施入土壤后，其中的膨润土或其他添加成分吸收土壤中的水分，使硫黄肥料颗粒膨胀并最终分解成能被快速氧化的小颗粒，提升了硫转化为 $\text{SO}_4^{2-}$ 的速度。硫黄膨润土肥料可应用于谷物、油籽、水果蔬菜等作物领域。硫黄膨润土肥料重点生产企业有美国的Tiger-Sul、Inc.，印度的Aries (Amarak Chemicals)和卡塔尔的National Sulfur Fertilizer。该类产品中添加5%~10%膨胀性黏土，欧洲和北美洲广泛使用，其中加拿大市场上的产品中 $w(\text{硫黄})$  60%、 $w(\text{膨润土})$  10%、 $w(\text{硫酸根})$  8%、 $w(\text{氮})$  7%，分析可能的原料质量分数：硫酸铵 10.5%，膨润土 10.0%，硫黄 60.0%，尿素 10.5%，其他 9.0%。

### 1.2 硫强化氮磷复合肥料

该类产品作用机制是肥料中氮、磷等元素对硫氧化微生物的生长有促进作用，同时肥料颗粒周围的水、pH条件更为适用，因此比单独施用硫黄时氧化速度快。该类产品 $w(\text{硫})$ 为5%~20%。北美洲<sup>[4]</sup>开发的在磷酸一铵肥料中添加硫酸盐和硫黄的新肥料品种，该产品 $w(\text{硫})$  15%，并且含有氮和磷养分，其中的硫有50%为硫黄，有50%为硫酸盐形式的硫，分析原料质量分数：硫黄 7.5%，硫酸铵 31.0%，MAP 61.5%。云南云天化云峰化工有限公司生产的硫磷铵肥，其中10-40-0-12 (S)规格产品原料质量分数为MAP (10-50) 80%，硫酸铵 10%，硫黄 10%；硫磷铵肥 14-40-0-10 (S)规格产品原料质量分数为MAP (10-50) 80%，硫酸铵 10%，硫黄 10%。该产品可用于掺混肥原料和直接施用。

### 1.3 硫黄尿素产品

该类产品作用机制是在尿素颗粒表面涂上一层相对难溶性的硫黄达到控制养分逐渐释放的目的。硫衣尿素特别适合于生育期长，整个生长期需多次施用水溶性氮的农作物，如甘蔗、牧草、水稻等。20世纪80年代加拿大生产均匀硫黄尿素颗粒肥，产品典型规格为36-0-0-20 (S)，原料质量分数为硫黄 20%，尿素 80%。

### 1.4 硫强化过磷酸钙

该类产品作用机制是硫强化过磷酸钙中既有速效硫又有长效硫，较原来含的 $\text{CaSO}_4$ 的肥效长。它可减少 $\text{SO}_4^{2-}$ 的淋溶损失，并且能在农作物整个生长期向农作物提供满足农作物需求可被农作物吸收的 $\text{SO}_4^{2-}$ 。硫强化过磷酸钙中 $w(\text{硫})$ 可达18%~35%。

## 2 含硫黄肥料面临的困难与应对措施

### 2.1 面临的困难

硫黄的易燃易爆特性是制约其广泛应用的难题。硫为黄色晶体，分子式为S，俗称硫黄，质脆，易研成粉末。硫黄既有氧化性又有还原性，在反应中既可作氧化剂又可作还原剂。硫黄是易燃易爆的化学品，特殊的化学性质决定了生产和使用过程中存在很大的燃烧爆炸危险<sup>[5]</sup>。硫黄的颗粒越细，硫的氧化率越高，施入土壤后越能迅速被氧化生成 $\text{SO}_4^{2-}$ ，它对植物的养分协同增效、补充植物可吸收硫元素、土壤改良等作用越明显。硫黄粒度越小，硫黄粉的燃烧爆炸危险性越大，且更容易被点燃<sup>[6]</sup>。硫黄在研磨过程、输送过程、包装过程都容易产生静电，由静电积聚引起的粉尘爆炸问题一直是亟待解决的行业难题。目前，国内外生产制造硫黄粉大都采用机械破碎的方法<sup>[7]</sup>，硫黄颗粒在这个过程中会带上电荷，粉体堆积了大量的静电，加之硫黄易燃易爆特殊的化学性质，导致了生产和使用过程中存在很大的燃烧爆炸危险<sup>[8-10]</sup>。此外，静电还容易导致收集器中硫黄粉的堵塞，使粉体停滞或堆积，增大爆炸的危险性<sup>[11]</sup>。目前用于粉碎易燃易爆物料的设备还没有较好的办法解决危险物料粉碎中遇到的问题<sup>[12]</sup>。

### 2.2 应对措施

制备硫黄粉过程中通常采用导除静电与防爆设计结合来降低燃烧爆炸风险，具体来说，采用加湿/静电接地等措施及时导走静电能，采用保护气氛、防爆电气和泄压装置等防爆设计工程技术措施减缓燃烧爆炸后果。含硫黄肥料产品的制备同样面临硫黄制备使用安全风险，肥料相关技术人员围绕

上述内容进行了研究探索。

### 3 近年国内硫黄强化氮磷复合肥料生产技术

云南三环中化化肥有限公司<sup>[13]</sup>2016年完成液硫加入造粒机内通过新增液硫喷头实现硫黄均匀喷洒参与造粒,或加入管式反应器(GPR)内与反应料浆混合后参与造粒。其添加流程示意图见图1。

云南云天化股份有限公司下属云峰化工有限公司<sup>[14]</sup>,将100 kt/a磷酸二铵(DAP)装置洗涤液和硫黄颗粒一起进行湿磨,过筛后输送至磷铵生产装置的反应器或输送至储槽和湿法磷酸混合后再输送至反应器与磷酸、硫酸、液氨反应,经过造粒、干燥得硫磷铵产品,其制备工艺流程见图2。生产了硫磷铵肥10-40-0-12(S)产品2700 t、硫磷铵肥14-40-0-10(S)产品2900 t。

云南云天化股份有限公司下属云南磷化集团海口磷业有限公司<sup>[15]</sup>2018年4月经技术改造,建成了一套20万 t/a增硫磷铵装置,生产出新型增硫磷铵产品—“满天星”增硫磷铵。液体硫黄与洗涤塔

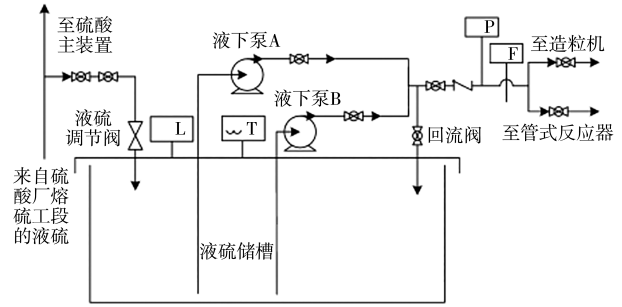


图1 含硫黄肥料液硫添加系统

Fig. 1 Liquid sulfur addition system of sulfur-containing fertilizer

磷酸通过高速分散机、乳化机制得含硫黄微粒磷酸料液,料液与浓硫酸混合后输送至磷铵生产装置的反应槽与磷酸、硫酸、液氨反应,经过造粒、干燥得产品,其生产工艺流程见图3。该技术随后在云南三环中化化肥有限公司、云南天安化工有限公司、云南云天化云峰化工有限公司获得了推广应用,已累计产销近百万吨增硫磷铵产品。

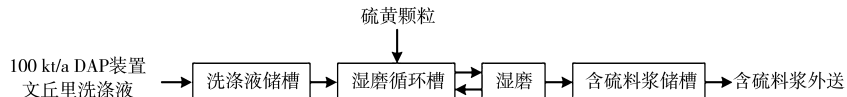


图2 硫磷铵生产中含硫料浆制备工艺流程

Fig. 2 Production process of sulfur-containing slurry in the production of ammonium sulphate phosphate

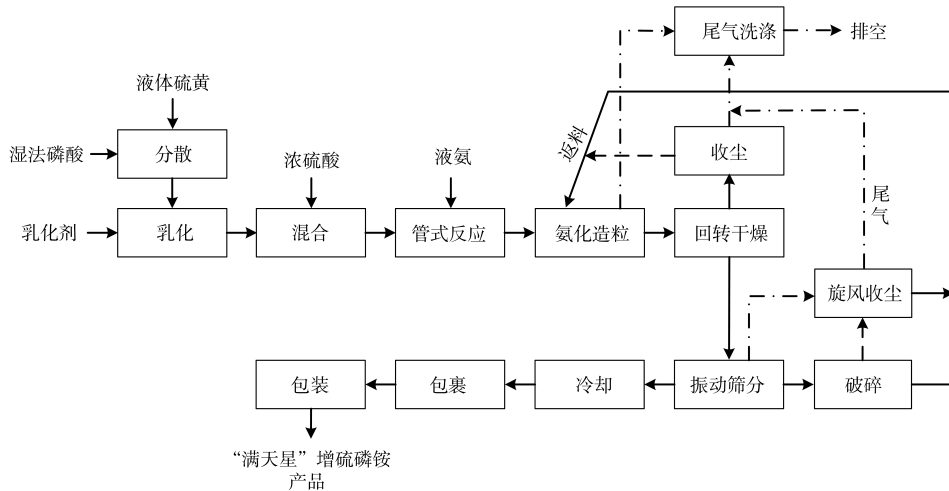


图3 增硫磷铵生产工艺流程

Fig. 3 Production process of sulfurized ammonium phosphate

### 4 含硫黄肥料的专利技术情况

#### 4.1 国外技术

国外硫黄肥料专利申请较早,该类专利技术进步历程主要有熔融硫涂覆肥料颗粒、硫粉混合挤压成粒、硫黄融化在颗粒表面涂层、熔融硫作为原料参与造粒、改进硫黄与物料的配伍性等。

1) 熔融硫涂覆磷酸铵颗粒技术 通过将磷酸铵颗粒与熔融硫或多硫化铵溶液接触,磷酸铵颗粒在加入硫的单独的涂覆单元中被涂覆。随后,将涂覆后的颗粒干燥。此外氨和磷酸反应形成磷酸铵进到制粒机中,制粒机磷铵料浆与尿素和干硫混合制得颗粒,颗粒在干燥器中干燥,硫黄贯穿分散在颗

粒中<sup>[16]</sup>。

2) 硫粉混合挤压成粒技术 将硫粉、占总物料质量 $\geq 3\%$ 的惰性物质(黏土、膨润土、高岭土)、占总物料质量 $\geq 0.5\%$ 的润湿剂(木质素磺酸盐等)混合,并进行湿式挤出,随后干燥得到用于农业的硫基化学土壤中和物粒料<sup>[17]</sup>。

3) 硫磺融化在颗粒表面涂层技术 将含有肥料颗粒的基质加热到高于硫熔点的温度并与硫混合,利用肥料颗粒提供的热量将硫融化,从而在肥料颗粒上形成均匀硫涂层<sup>[18]</sup>。

4) 熔融硫作为原料参与磷酸铵造粒技术 首先将氨、水和磷酸反应形成磷酸铵,磷酸铵与水的混合物与熔融硫混合后在制粒机内制粒<sup>[19]</sup>。

5) 改进硫磺与物料的配伍性技术 液体硫和膨润土、微量元素、木质素磺酸盐等混合制粒,其特征在木质素磺酸盐引入硫肥料分子中,粒料容易分散与土壤水分接触成为尺寸小很多的硫分子<sup>[20]</sup>。

#### 4.2 国内技术

国内硫磺肥料专利申请相对较晚,该类专利的技术进步历程主要有熔融硫作为原料参与造粒技术、硫磺粉在肥料颗粒内部均匀分布技术、硫磺粉加入系统后风险降低技术、硫磺粉加入环节风险降低技术。

1) 熔融硫作为原料参与复合肥造粒技术 通过将熔融硫通入反应器中和磷铵/硫铵料浆混合后再固化粒化<sup>[21]</sup>。用熔化形式的硫磺低压喷雾形成硫薄片晶,在制粒机内磷铵料浆与硫薄片晶、硝酸盐、尿素、碳酸钾等制成肥料颗粒,硫片晶被包埋在肥料中<sup>[22-23]</sup>。硫磺以浆液或熔融态与氨、磷酸在十字头反应器或预平衡反应器内反应形成料浆,通过管道进入造粒机内造粒<sup>[24]</sup>。

2) 硫磺粉在复合肥料颗粒内部均匀分布技术 将硫磺磨成硫磺粉与硫酸进入给料槽搅拌,混合物料通过泵加入管式反应器,与氨、磷酸反应喷出来的料浆和返料一起在造粒机内造粒,制得硫肥<sup>[25]</sup>。

3) 降低硫磺粉加入磷酸铵系统后风险技术 磷酸盐基肥料物质的浆液、表面活性剂与单质熔融硫混合后进入制粒单元获得肥料颗粒。表面活性剂为脂族胺的环氧乙烷或环氧丙烷加合物以及阴离子型表面活性剂木质素磺酸盐,可减少生产期间产生的工艺粉尘中硫磺的含量<sup>[26-27]</sup>。

4) 降低硫磺粉在磷酸铵系统加入环节风险技术 将磷酸二铵装置洗涤液和硫磺颗粒一起进行湿磨,过筛后输送至磷酸生产装置的反应槽与磷酸、

硫酸、液氨反应,经过造粒干燥得产品<sup>[28]</sup>。将硫磺以悬浮液的形式加到磷酸二铵生产工艺中制备含硫磷铵,使用表面活性剂、水、乳化硅油、硫磺粉制成均匀的悬浮液,悬浮液与磷酸混合送到反应器中与气氨反应得到含硫磷铵料浆,在造粒机内造粒;或是悬浮液与洗涤液混合后部分进入反应器中与磷铵料浆反应得到含硫磷铵料浆,另一部分剩余的混合料浆送到造粒机料床上,两部分料浆在造粒机内得到颗粒肥,该肥硫元素分布均匀<sup>[29]</sup>。硫磺、氧化锌、氧化铁通过圆盘给料机进入预混槽,与磷酸进行混合搅拌,使用磨乳化泵、转子泵进行研磨和乳化。乳化后的料浆与喷浆槽内磷酸混合物进行二次混合后输送到管式反应器反应,反应料浆进入造粒机内造粒<sup>[30]</sup>。

#### 5 总结与展望

含硫磺肥料产品具有缓慢提供硫营养、提高磷吸收率、中微量养分协同增效、土壤改良等作用。含硫磺肥料产品面临静电积聚引起的硫磺粉尘爆炸问题,此类已有专利主要集中在硫磺与氮肥、磷酸铵、复合肥料的结合方面,技术研究集中在硫磺分散度均质均相提升技术、硫磺加工制粉风险降低技术、硫磺加入系统后风险降低技术等、硫磺加入过程风险降低技术。笔者认为此类技术除在已有的技术方向上进行迭代并与肥料制造全过程的任意工序节点耦合方便制造使用外,硫磺还将与氮肥、钾肥的制造过程工序耦合发展均质均相、安全控制等技术,另外还会朝着硫磺与中微量营养元素强化肥料、大量元素水溶肥、药肥、液体肥料等功能性肥料耦合复配的趋势发展,同时提升硫磺颗粒细度技术和硫磺加入技术使其更贴近生产实际。

#### [参考文献]

- [1] 刘崇群,曹淑卿,陈国安,等.中国南方农业中的硫[J].土壤学报,1990(4):398-404.  
LIU C Q, CAO S Q, CHEN G A, et al. Sulfur in the agricultural f southern China [J]. Acta Pedologica Sinca, 1990 (4): 398-404.
- [2] 吴曦,陈明昌,杨治平.碱性土壤施硫磺对油菜生长、土壤pH和有效磷含量的影响[J].植物营养与肥料学报,2007(4):671-677.  
WU X, CHEN M C, YANG Z P. Effects of sulfur application on the growth of cole, soil pH and available P in alkaline soil [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2007 (4): 671-677.
- [3] 于天富,杨红霞,杨蕊梅.石灰性土壤施用硫肥的效果[J].山西农业科学,2002(3):35-37.  
YU T F, YANG H X, YANG R M. Study on the Application of Sulphur Fertilizer in Datong Area [J]. Journal of Shanxi

- Agricultural Sciences, 2002(3): 35-37.
- [4] 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.  
FAN M X, MESSICK D L, DE BREY C, et al. Global sulfur requirement and sulfur fertilizers [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2005, 20(6): 9-13.
- [5] 李志红. 硫磺制酸生产危险性及安全对策措施分析[J]. 中国公共安全(学术版), 2013(3): 33-36.  
LI Z H. Analysis on the Risk in Sulfuric Acid Production with Sulfur and Safety Measures [J]. China Public Security (Academy Edition), 2013(3): 33-36.
- [6] 代濠源, 樊建春, 刘迪, 等. 粒径对硫磺燃烧爆炸特性影响的试验研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2015, 11(2): 120-124.  
DAI H Y, FAN J C, LIU D, et al. Experimental study on influence of particle size to combustion and explosion characteristics of sulfur [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2015, 11(2): 120-124.
- [7] 孙可平, 俞大忠, 范莘耕. 硫磺破碎过程中的静电灾害及其防治技术的研究[J]. 上海海运学院学报, 1985(2): 75-82.  
S K P, YU D Z, FAN X G. A Study Electrostatic Hazards during the Breaking of Sulphur and Methods of Prevention [J]. Journal of Shanghai Maritime University, 1985(2): 75-82.
- [8] 王振刚, 张帆, 赵琳, 等. 硫磺粉尘燃爆危险性研究[J]. 无机盐工业, 2015, 47(2): 56-59.  
WANG Z G, ZHANG F, ZHAO L, et al. Study on sulphur dust explosive hazard [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(2): 56-59.
- [9] NIFUKU M, KATOH H. A study on the static electrification of powders during pneumatic transportation and the ignition of dust clouds [J]. Powder Technology, 2003, 135-136: 234-242.
- [10] OHSAWA A. Computer simulation for assessment of electrostatic hazards in filling operations with powder [J]. Powder Technology, 2003, 135-136: 216-222.
- [11] 于海波, 何明俊, 吴秀敏, 等. 硫磺粉体包装过程中静电灾害治理措施的技术研究[C]//中国物理学会静电专业委员会. 中国物理学会第十八届全国静电学术会议会议论文集——高压放电: 从灾害防护到新技术应用. 大连: 中国石油集团安全技术研究院大连分院, 2013: 290-297.  
YU H B, HE M J, WU X M, et al. Technical Study on Electrostatic Hazards Protection Measure During Sulfur Powder Packaging Process [C]// Chinese Physical Society Electrostatics Professional Committee. Proceedings of the 18th National Conference on Electrostatics of the Chinese Physical Society-High Voltage Discharge: From Disaster Prevention to New Technology Application. Dalian: China Petroleum Group Safety and Environmental Protection Technology Research Institute Dalian Branch, 2013: 290-297.
- [12] 蔡广贝, 张明星, 林龙沅, 等. 硫磺研磨起电特性的研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2011, 7(3): 26-30.  
CAI G B, ZHANG M X, LIN L Y, et al. Research on the grinding electrification characteristics of sulfur powder [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2011, 7(3): 26-30.
- [13] 龙文恒, 马航, 郭旭东, 等. 大型磷铵装置生产含硫磷铵产品技术开发[J]. 磷肥与复肥, 2020, 35(10): 15-18.  
LONG W H, MA H, GUO X D, et al. Technology development of producing sulfur-containing ammonium phosphate in large-scale ammonium phosphate plant [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(10): 15-18.
- [14] 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.  
NIAN J H. Preparation of slurry containing sulfur for ammonium sulfate phosphate production [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2018, 33(9): 23-24.
- [15] 师永林, 薛河南, 鲁振亚. 新型增硫磷铵产品技术开发及产业化[J]. 磷肥与复肥, 2024, 39(5): 6-10.  
SHI Y L, XUE H N, LU Z Y. Technological development and industrialization of new type sulfur enhanced monoammonium phosphate products [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2024, 39(5): 6-10.
- [16] DAVIS C H, BURNS W L. Discrete fertilizer granule containing a urea compound, sulfur and a phosphate plant food: US 3333939A [P]. 1967-08-01.
- [17] F.P.S. ITALIANA-FINANCES PRODUCTS SERVICES S.R.L. ZANUCCOLI, Pietro. Sulfur-Based Chemical Soil-Corrective in the form of Pellets for Agricultural Use: WO1990003350A1 [P]. 1990-04-05.
- [18] Rotem Amfert Negev Ltd. Process for the manufacture of sulfur-containing fertilizers: USA, US5653782A [P]. 1997-08-05.
- [19] Cominco Ltd. Sulfur-based fertilizer and process for production thereof: US5571303A [P]. 2000-10-17.
- [20] ZAKLADY CHEMICZNE 'SIARKOPOL' TARNOBRZEG SP Z O.O. PELCZARSKI, Zygmunt TURBIARZ, Henryk KRAWCZYK, Boguslaw. Sulphur Fertilizer and Granulated Sulphur Fertilizer Manufacturing Method: WO2008024007A2 [P]. 2008-02-28.
- [21] 阿格里姆有限公司. 含硫肥料及其制备方法: CN1072193C [P]. 2001-10-03.
- [22] 美盛公司. 含硫肥料组合物及其制备方法: CN1990434 [P]. 2007-07-04.
- [23] 美盛公司. 含硫肥料组合物及其制备方法: CN100434399C [P]. 2008-11-19.
- [24] 国际壳牌研究有限公司. 含硫磷铵肥料的生产方法: CN1329347C [P]. 2007-08-01.
- [25] 瓮福(集团)有限责任公司. 用磷酸二铵装置加硫磺粉生产硫肥的方法: CN101768026A [P]. 2010-07-07.
- [26] 国际壳牌研究有限公司. 含硫肥料及其制备方法: CN1072193C [P]. 2001-10-03.
- [27] 国际壳牌研究有限公司. 含硫肥料及其制备方法: CN102300835A [P]. 2011-12-28.
- [28] 云南云天化股份有限公司. 一种含硫磷铵的制备方法: CN105800574A [P]. 2016-07-27.
- [29] 贵阳开磷化肥有限公司, 贵州开磷集团股份有限公司, 贵州大学. 一种含硫磷铵的制备工艺: CN108794153A [P]. 2018-11-13.
- [30] 贵阳开磷化肥有限公司. 一种含硫锌铜磷酸二铵产品的生产方法: CN118496013A [P]. 2024-08-16.