

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02124833.8

[51] Int. Cl.

C05G 1/00 (2006.01)

C05G 3/00 (2006.01)

C05G 5/00 (2006.01)

C05F 11/02 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

C05C 9/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年4月19日

[11] 授权公告号 CN 1252004C

[22] 申请日 2002.6.20 [21] 申请号 02124833.8

[71] 专利权人 秦皇岛燕大东群生物有机肥有限公司

地址 066000 河北省秦皇岛市港城大街  
264号

[72] 发明人 张志明 李建华 李荣华

审查员 余爱丽

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司  
代理人 汤保平

权利要求书1页 说明书9页

## [54] 发明名称

有机无机复混硒肥及其制备方法

## [57] 摘要

一种有机无机复混硒肥及其制备方法，其成分按重量比计，腐殖酸等有机肥含量为10-20%，氮磷钾等无机肥含量为25-32%（其中氮磷钾之间的比例为 $N:K_2O:P_2O_5 = 12-20\%:5-12\%:4-10\%$ ），硒肥含量为0.1-0.4%。无机肥中的磷肥以不含硫基为佳，钾肥多用氯基，有利于植物对硒肥的吸收。为了提高氮肥利用率，延长肥效期，提高产量和减少施肥量，由普通尿素改造成缓效或长效尿素。其生产工艺用机械造粒法将所有供试原料一次性加入混合均匀后，进行造粒烘干。控制水分和温度，防止结块、粘壁和形成缩二脲。也可以先生产出含硒、含磷、含钾有机复混肥，再与长效尿素进行均匀混配，形成长效有机无机复混硒肥。

5 1、一种有机无机复混硒肥料，其特征在于：按重量比计算，腐植酸含量 10%-20%，硒肥含量 0.1-0.4%，氮磷钾无机养分含量 25-32%，其中，氮磷钾之间的比例为  $N:K_2O:P_2O_5=12-20:5-12:4-10$ 。

2、按照权利要求 1 所述的有机无机复混硒肥，其特征在于，所述硒肥为硒酸钠、亚硒酸钠或其它的硒酸盐和亚硒酸盐。

10 3、按照权利要求 1 所述的有机无机复混硒肥，其特征在于，所述磷选用磷酸一铵；所述钾选用氯化钾；所述氮选用尿素；所述腐植酸选用褐煤粉或草炭粉。

4、按照权利要求 3 所述的有机无机复混硒肥，其特征在于，所述尿素选用缓效尿素或长效尿素。

15 5、按照权利要求 4 所述的有机无机复混硒肥，其特征在于，所述缓效尿素的基本原料及配比为：尿素：氨稳定剂或/和脲酶抑制剂：腐植酸：轻烧镁粉 = 100:0.5-1.5:3-6:5-8。

6、按照权利要求 5 所述的有机无机复混硒肥，其特征在于，所述氨稳定剂选用氰基胍；所述脲酶抑制剂选用对苯二酚；两者混用时的比例为 4-8:1-6。

20 7、一种制备权利要求 1 所述的有机无机复混硒肥的方法为：

按权利要求 1 所述的成份按比例混配均匀，粉碎，经过造粒，再经过烘干机、冷却机、分筛机后生产出粒径为 2-4 毫米的颗粒状有机无机复混硒肥，制备过程中烘干机的温度为 80-140℃。

## 有机无机复混硒肥及其制备方法

5

## 技术领域

本发明提供了一种复混硒肥，具体地说提供了一种有机无机复混硒肥。  
本发明还提供了上述复混硒肥的制备方法。

## 10 背景技术

硒是作物非必需营养元素，但人类和动物要缺少这种元素，就会出现地方病，损害人类和动物的健康。

## 1、硒元素与人类的健康

通过世界各国地方病专家的多年研究认为，缺硒遍于亚洲、欧洲、非洲、南美洲、北美洲等 40 多个国家和地区。目前已知与缺硒有关的人类疾病有：克山病、高血压、冠心病、扩张性心肌病、胃癌、结肠癌、肝癌、胰腺癌、溶血性贫血等几十种。动物缺硒病遍及世界许多国家，已经成为世界畜牧业发展的灾难。主要缺硒类型有：白肌病（肌肉营养不良），可发现于多种动物；禽类的胰脏纤维变性；猪的营养性肝病；羊和牛缺硒引起的生长迟缓，繁殖力低下；马、驴驹拉稀病；动物免疫功能下降等等。目前世界上有 40 余种动物患 20 余种不同类型的缺硒病，补充硒后对其疾病的防治十分有效。在国外以硒为主的微量元素添加剂已广泛用于畜牧业生产，并收到了预期的效果。在人类和动物感到缺硒的地区，给植物正常施硒肥，即不抑制作物的生长，却可医治动物缺硒的病症。通过试验得知，在硫元素存在的条件下，供给作物适量的硒肥，而硒肥就会伴随硫元素进入作物体内，不仅能刺激作物的生长，而且能增加作物的干物质重量，所以硒肥是一种提高环境质量，有益于人类和动物健康的生态型肥料。用硒肥生产出的粮食，水果和蔬菜可称得上名符其实的保健食品，发展含硒食品是促进人类健康的一种有效途径。

## 30 2、硒元素的研究进展

我国的科学研究和地方病普查结果表明，已知有 22 个省、直辖市的部分或大部分地区缺硒，分布人口大约有 2.5 亿人。几十年来中国科学院、卫生部、环保局和地质部等组织许多专家进行全国性地方病普查和防治研究，取得了重大成果。对于严重缺硒地区通过增补硒元素途径进行防病或一般缺硒地区通过施用硒肥来增加人类和动物的身体健康的研究已经取得一些进展。施用硒肥的目的是使牧草或其它饲料中含有适量的硒来满足牲畜的需要，或者对粮食、水果和蔬菜中增加硒的含量，以满足增强人们体质和预防疾病的需要。

### 3、植物吸收硒与富硒植物

植物的根系能够吸收硒酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ ) 和亚硒酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) 等硒肥，根系吸收硒酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ ) 是一个主动过程，而根系对亚硒酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) 的吸收机制较为复杂，除主动过程外，还有扩散作用。植物体内能从土壤肥料中吸收大量的硒，除了少部分能依气体硒化物释放出外，大部分都累积在植物体内，而有些植物累积量特别高，例如中草药黄芪属就是富硒植物，研究表明富硒植物在体内能合成含硒氨基酸，对人体健康治病很有功效。富硒蔬菜有卷心菜、洋葱、芥菜和十字花科作物等，上述作物如果配合施用硒肥都可吸收较高量的硒，人类和动物能多吃上述的蔬菜、油料和粮食就可防止缺硒地方病的发生。玉米、水稻和小麦等农作物对富硒和缺硒土壤的吸收量差异很大，富硒土壤作物体内的硒含量可以提高到缺硒土壤的十倍至数十倍，所以施用硒肥对提高大田作物的硒含量很容易达到目的。茶叶的硒含量将成为营养茶的重要指标，名茶中硒含量为 0.06-0.12 毫克 / 千克以上时，可作为治病、防病保健茶。在低等植物中，蘑菇的含硒量较高，为高等植物的 10-1000 倍，所以蘑菇是一种缺硒地区的治病、防病食品。目前在医药上利用灵芝粉来治癌和防癌很有效，其主要功能是因为灵芝含有高量的硒元素所致。

### 4、硒元素的丰缺临界值

硒含量的丰缺标准。低硒区土壤中的硒含量和植物体内硒浓度 < 0.04 毫克 / 千克；一般区土壤硒含量为 0.5-5.0 毫克 / 千克，植物体内硒浓度为 0.1-1 毫克 / 千克；富硒区土壤全硒含量为 1-100 毫克 / 千克，植物体内的硒浓度 > 50 毫克 / 千克，所以生产硒蛋的鸡饲料硒含量要超过 10 毫克 / 千克左

右。人畜体内硒的正常含量为 0.12 毫克/千克，初步提出以下判别标准：  
>5 毫克/千克为人体中毒量；>1.2 毫克/千克为富硒，含量为 1.2 毫克/  
5 千克左右为正常，<0.12 毫克/千克为缺乏。人类食物中硒的日摄入量差  
别很大，正常区为 0.116 毫克/千克，富硒区为 1.218 毫克/千克，而用硒肥  
调节，可以增加人类对硒的摄入量，增强人体健康，减少和预防癌病的发  
生，在某种程度上可以通过食物链来治疗人类的疫病。

### 5、硒肥的种类与配置

我国土壤中硒量变化较大，一般土壤含量 0.1-2 毫克/千克。发育在火  
成岩的土壤含硒量很少，往往易发生缺硒；而富硒地区为高硒煤层所致，  
10 如陕西紫阳县双安乡土壤含硒量高达 15.7 毫克 / 千克。土壤硒的形态有  
如几种：

(1) 元素硒：主要在土壤中存在的亚硒酸盐，在土壤中存在的数量  
很少；

(2) 硒化物：主要分布在半干旱地区的黄铁矿，不能被植物直接吸  
15 收，只有在风化过程中才能提供一些可溶性硒；

(3) 硒酸盐：在干旱地区土壤中常有硒酸盐和硫酸盐共同存在，水  
溶后易产生硒毒植被；

(4) 有机结合硒是由含硒植物的腐烂分解而释放出的含硒有机化合  
物。可用作硒肥的化工产品主要有亚硒酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) 和硒酸钠  
20 ( $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ )。在酸性土壤中，由于 pH 较低，土壤中三氧化物解离与硒  
盐形成络合物，能降低硒的有效性，所以在酸性土壤中施用石灰能提高硒  
肥的利用率。

硒肥的配置量一般设计为每年每公顷 70-280 克硒为宜，选用的硒肥  
为硒酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ ) 和亚硒酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ )。上述硒肥的剂量可以保证  
25 植株体内硒含量为 0.05-1.0 毫克/千克。

硫肥能抑制硒肥的吸收，由于  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{SeO}_4^{2-}$  离子结构相似，可以产  
生吸收竞争，所以在肥料合成过程中不要使用石膏 ( $\text{MgSO}_4$ ) 作贴合剂，也  
要适量减少硫酸铵的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  用量。

磷肥能促进硒肥的吸收，由于  $(\text{PO}_4^{3-})$  同  $(\text{SeO}_4^{2-})$  的竞争吸附位置  
30 相同，适量增加磷肥能促进  $(\text{SeO}_4^{2-})$  的吸附而有效性能提高；同时磷肥

能促进植物根系的生长，也有利于对硒的吸收。但过磷酸钙中含有 $(\text{SO}_4^{-2})$ ，可能抑制植物对硒的吸收。

在有机无机复混肥配置过程中，由于加入适量的腐殖酸（草酸或褐煤粉），有利于刺激作物的根系发育，也可促进作物对硒肥的吸收。

5

#### 发明内容

本发明的目的在于提供一种复混硒肥，该肥料施入土壤后，植物体内硒浓度能达到 0.1-1 毫克/千克，人畜体内硒含量能达到 0.12 毫克/千克以上的需要量。由于硒元素的摄入量能够防止缺硒地区的发病率，增进人体健康。

10

本发明的另一目的在于提供上述复混硒肥的制备方法。

为实现上述目的，本发明提供的该复混硒肥为有机无机复混硒肥，按重量比计算，腐植酸含量 10%-20%；氮磷钾等无机养分含量 25-32%，其中，氮磷钾之间的比例为  $\text{N}:\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5=12-20\%:5-12\%:4-10\%$ ；硒肥含量

15

0.1-0.4%。  
所述硒肥为硒酸钠 $(\text{Na}_2\text{SeO}_4)$ 和亚硒酸钠 $(\text{Na}_2\text{SeO}_3)$ 或其它的硒酸盐和亚硒酸盐等。

所述磷肥选择磷酸一铵为佳。

所述钾肥选择氯化钾。

20

所述氮素肥料为尿素，选用缓效尿素或直接购置缓效（长效）尿素。

所述缓效尿素的基本原料及配比为：尿素：氨稳定剂和/或脲酶抑制剂：腐植酸：轻烧镁粉 = 100:0.5-1.5:3-6:5-8。

所述氨稳定剂选用氰基胍（DCD），脲酶抑制剂选用对苯二酚（HQ），混用时两者的比例为 4-8:1-6。

25

所述腐植酸选用褐煤粉或草炭粉为主料，加入粪肥或秸秆肥。

上述复混硒肥的制备方法为：

30

将有机、无机母体肥料和各种辅料按前述比例混配均匀，粉碎，经过造粒，再经过烘干机、冷却机、分筛机后生产出粒径为 2-4 毫米的颗粒状有机、无机复混肥。制备过程中烘干机的温度不能超过 140℃，以防尿素转化生成缩二脲对作物根系有危害。由于腐植酸一般含水量较高，所以造

粒时要严格控制加水量，以防水量过大在烘干炉中贴壁。

本发明的制备方法中，还可以将上述有机无机复混硒肥与大颗粒长效尿素混配而制成有机无机复混硒肥。而所采用的大颗粒长效尿素的制备为：购置现有的大颗粒尿素，用机械包裹的方法在其外表首先包裹一层腐殖酸，形成腐殖酸尿素，然后再包裹一层脲酶抑制剂或氨稳定剂，形成缓效（或长效）尿素，为防止尿素吸水和与其它肥料结成大块，再包裹一层轻烧镁粉。

或者将氨稳定剂或脲酶抑制剂直接加入到尿素生产系统中，制备出共结晶型长效尿素，再包裹一层腐植酸。

本发明的制备方法中还可以将有机无机复混硒肥与大缓效尿素混配而制成有机无机复混硒肥。具体制法是首先将含腐植酸的褐煤粉（或添加其它有机物料）通过辅料和贴合剂造成有机颗粒肥，再购置大颗粒三料复混肥将硒肥包裹在三料复混肥表面，为防止结快可用滑石粉涂在外层。最后再与大颗粒长效尿素均匀混配而成有机无机复混硒肥。

15

### 具体实施方式

下面以具体实施例对本发明作进一步的说明。

有机无机复混硒肥的配置实例：

#### 1、大田作物专用肥配方举例（氮:磷:钾=18:6:6）

20	长效尿素	360 Kg
	磷酸一铵	130 Kg
	氯化钾	100 Kg
	过磷酸钙	50 Kg
	褐煤粉	350 Kg
25	硅藻土	50 Kg
	硒肥	0.1-0.3 Kg

#### 2、蔬菜专用肥配方举例（氮:磷:钾=16:5:9）

30	长效尿素	330 Kg
	磷酸一铵	120 Kg

	硫酸钾	100 K g
	氯化钾	60 K g
	过磷酸钙	50 K g
	褐煤粉	350 K g
5	硅藻土	30 K g
	硒肥	0.2-0.4 K g

### 3、果树专用肥配方举例（氮:磷:钾=12:6:12）

	长效尿素	240 K g
10	磷酸一铵	130 K g
	硫酸钾	150 K g
	氯化钾	70 K g
	过磷酸钙	50 K g
	褐煤粉	350 K g
15	硅藻土	50 K g
	硒肥	0.3-0.4 K g

本发明中有机无机复混硒肥的物料选择

有机物料的主要选择种类:以褐煤粉和草炭粉为主料,也可加入腐熟的粪肥和秸秆肥。一般褐煤的腐植酸含量为 30-60%,所生产的成品肥料中含有腐植酸 10-20%。腐植酸能净化土壤环境提高肥料的生态效益,它能促进植物根系的发育,有利于对硒肥的吸收,腐植酸本身就是一种脲酶抑制剂,可以提高氮素利用率和增加土壤的缓冲性质。

磷肥的选择:磷酸一铵含磷量高,又不含游离的硫酸,对硒肥的吸收有促进作用和保护作用,所以在含硒肥料的合成过程中,应首先将硒肥吸附在磷酸一铵肥料上为好。适量的选用一些过磷酸钙生产复混肥,除了造粒作为粘合剂外,主要它含有一定量的有效硅、钙、镁及多种微量元素。

钾肥的选择:为大田作物配制的肥料,可选用氯化钾,因为氯根不影响硒肥的吸收,而硫基会抑制硒的吸收。但为了改善蔬菜和果品的质量和适口性,可将两种钾肥按比例配合使用。氯根对减少玉米的大斑病有明显的作



氮肥的选择:

1、在有机无机复混肥中要选用高氮肥。目前市场销售的氮磷钾各 15% 的复混肥，其氮量显得不足，作物生长中后期还要追肥，上述配方提高了氮素含量，更接近于作物的实际需要。

5        2、在采购无机复混肥中要选择缓释（或长效）尿素

一般尿素的利用率为 34%左右，而长效尿素的氮素利用率可达到 45%左右。通过氮肥的长效化可以节省 25-30%的氮肥用量，从而可以实现加入大量有机物料的目的，使用长效尿素可减少氧化亚氮和亚硝态氮形成量，是环境友好肥料。

10       有机无机复混硒肥的生产工艺

一次成型复混造粒法

该生产工艺的特点是:将有机、无机母体肥料和各种辅料按严格比例混配均匀，粉碎后，经过造粒，再经过烘干机、冷却机、分筛机后生产出粒径为 2-4 毫米的颗粒有机、无机复混肥。该工艺的难点是，加入尿素高氮复混肥的生产技术，关键是要严格控制温度和水份，由于腐殖酸一般含水量较高，所以造粒时要严格控制加水量，以防水量过大在烘干炉中贴壁。另外也要控制炉堂的温度不能超过 140℃，以防尿素转化生成缩二脲对作物根系有危害。

15       二次成型复混造粒法

20       首先将硒肥、磷钾肥、各种有机肥料及贴合剂和各种辅料用机械方法进行复混造粒。这种造粒比较容易，将各种物料粉碎后，控制比例进入造粒机，经烘干冷却筛分制成 2~4 毫米的含硒肥和磷钾肥的有机复混肥料。

再购置大颗粒尿素，用机械包裹的方法在其外表首先包裹一层腐殖酸，形成腐殖酸尿素，然后再包裹一层脲酶抑制剂或氨稳定剂，形成缓效或长效尿素，为防止尿素吸水和与其它肥料结成大块，再包裹一层烧镁粉。最后将大颗粒长效尿素与含硒磷钾的颗粒肥按科学比例混配而成有机无机复混硒肥。

25       三次成型复混造粒法

30       首先将含腐植酸的褐煤粉（或添加其它有机物料）通过辅料和贴合剂造成有机颗粒肥。再购置大颗粒三料复混肥将硒肥包裹在三料复混肥表

面,为防止结快可用滑石粉涂在外层。最后再与大颗粒长效尿素均匀混配而成有机无机复混硒肥。

有机无机复混硒肥的主要设备基本为化肥厂通用的公知设备,包括有:

5 破碎设备:复混肥料生产的原料和造粒干燥后的半成品肥料的大粒、大块,均需破碎达到合格粒度指标。有机无机物料粉碎粒度在 20-60 目为宜。破碎机可选用链式和笼式等。

混合设备:可选用立式和无重力混合机为好。

10 造粒设备:有机物料可选用转盘造粒机为宜。有机无机物料混合造粒选择转鼓造粒为好。

干燥设备:一般用旋转式干燥机,在筒壁上装有若干不同型式的抄料板,增加与热烟道气的接触面积,提高干燥效率,但温度不能超过 140℃,防止尿素分解产生缩二脲。

15 冷却设备:用旋转式冷却机,冷却温度要控制在 45℃以下,有利于包装和贮运。

分筛设备:一般选用双层振箱式筛分机。

包涂设备:为保持颗粒复混肥的稳定性,减少成品结快,在经冷却和筛分后,在计量包装前,要增加包涂工序。包涂材料有封面剂、涂粉剂(轻烧镁粉、滑石粉、硅藻土等)。

20 计量包装设备:可选用电子称自动定量包装机。

本发明提供的有机无机复混硒肥的优点

25 1、该肥料可以增加蔬菜、果品和粮食中硒元素的含量,从而可以改善人类和动物的健康情况,减少心血管病和癌症的发病率,增强地主病地区的人畜的体质,通过生物链的途径来解决人畜缺硒的地方病问题;

2、该肥料属于有机无机肥料,对保护生态环境,生产无公害食品有着广阔的市场前景,可为我国建设出口的蔬菜、水果和食品基地服务。

3、由于该肥料选用了缓效(长效)尿素技术,可延长肥效期 90-120 天,提高氮素利用率 10 个百分点,有明显的节肥增产效果。

30 4、该肥料本身是环境友好肥料,可以减少氧化亚氮和亚硝态氮的形成量。

### 有机无机复混硒肥的应用效果

通过多年的硒肥试验，在硫肥存在的条件下，给作物施用硒肥，不仅能刺激作物的生长，而且能增加作物的干物质重。通过陕西省富县低硒的克山病地区，作物施硒肥后能增加作物产量 5.5-16.7%。在人类和动物缺硒地区给植物正常施用硒肥，既不抑制作物生长，也无毒付作用，确可医治人类和动物的缺硒病症。

5、该肥料由于采用了长效尿素技术，在同等施肥条件下,可以使农作物增产 15%以上，并可明显改善作物的品质和适口性。通过 2001 年在大连南官岭农场作含腐殖酸长效尿素试验，结果表明在玉米作物上比普通尿素的增产量可达 10%以上。在水稻和甜菜上试验长效尿素也取得了明显的增产效果，增补幅度在 13%-19%。详见下面实例。

#### 农田试验实施例 1（玉米）

处理	产量 (kg/亩)	增产率(%)
CK	593	0
普通复混肥	799	34.7
本发明	885	49.3

#### 农田试验实施例 2（水稻）

处理	产量 (kg/亩)	增产率(%)
CK	444	0
普通复混肥	844	73.1
本发明	954	95.6