◆提质增效产品创制技术◆

饲料级磷酸二氢钙造粒工艺研究

许　磊[1]，符义忠[1]，赵凤婷[1,2]，朱桂华[1,2]，杨文娟[1,2]

（1. 云南磷化集团有限公司，云南 昆明　650600；2. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心，云南 昆明　650600）

［摘　要］研究以高浓度湿法磷酸与碳酸钙为原料，生产具有理想颗粒强度（≥15 N）和堆密度（1.13 g/cm^3）的粒状饲料级磷酸二氢钙（MCP）产品的造粒工艺。重点探讨原料磷酸品质及返料温度对粒状MCP造粒工艺的影响。研究发现，磷酸中金属离子含量较高，物料黏性增加，直接影响造粒过程中物料的流动性和混合均匀性。Mg^{2+}的络合能力虽比Al^{3+}弱，但Mg^{2+}与PO_4^{3-}形成不溶性盐影响造粒过程中颗粒的形成及颗粒稳定性。SO_4^{2-}在磷酸中可能通过离子间的相互作用影响溶液的离子强度，从而改变黏度。造粒过程中返料温度控制在50～70 ℃，粒状MCP颗粒更稳定。与粉状MCP相比，粒状MCP颗粒强度、溶失率、流动性更好，产品加工效率和环境兼容性更优。

［关键词］粒状饲料级磷酸二氢钙；造粒工艺；产品指标

［中图分类号］TQ126.3$^+$5　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）01-0060-06

Study on granulation process of feed grade calcium dihydrogen phosphate

XU Lei[1], FU Yizhong[1], ZHAO Fengting[1,2], ZHU Guihua[1,2], YANG Wenjuan[1,2]

(1. *Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming* 650600, *China*; 2. *National Engineering and Technology Research Center for the Development & Utilization of Phosphorus Resources, Kunming* 650600, *China*)

Abstract: The granulation process is studied for producing granular feed grade calcium dihydrogen phosphate (MCP) with ideal particle strength (≥15 N) and bulk density (1.13 g/cm^3), using high concentration wet-process phosphoric acid and calcium carbonate as raw materials. The effects of phosphoric acid quality and return material temperature on the granulation process of granular feed grade MCP are discussed. The results show that the higher content of metal ions in phosphoric acid increases the viscosity of the material, which directly affects the fluidity and uniformity of the material in the granulation process. Compared with Al^{3+}, Mg^{2+} has a weak complexing ability. However, the formation of insoluble salt between Mg^{2+} and PO_4^{3-} affects the formation and stability of particles in the granulation process. In phosphoric acid, SO_4^{2-} may affect the ionic strength of the solution through the interaction between ions, thus changing the viscosity. In the process of granulation, the return material temperature is controlled at 50 - 70 ℃, and the granular MCP particles are more stable. Compared with powdered MCP, granular MCP has better particle strength, dissolution rate and flow ability, as well as better processing efficiency and environmental compatibility.

Key words: granular feed grade calcium dihydrogen phosphate(MCP); granulation process; product indicators

0　引言

在畜牧业集约化及饲料标准化驱动下，据可查数据显示，全球饲料级磷酸钙盐产业规模持续增加，2023年产量约1 200万t，年增长率4.2%[1]。我国饲料级磷酸钙盐产能占全球的35%以上，但面临磷矿资源品位低、环保压力大等挑战。随着中国生猪规模化养殖率达65%，以及东南亚水产养殖率不断增长，亚洲市场对饲料级磷酸钙盐需求量占比超过50%[2]。目前，饲料级磷酸钙盐生产主要包括湿法磷酸工艺、热法工艺[3]。多数生产企业采用湿法磷酸工艺生产，占比70%。湿法磷酸工艺原料适应性强，生产成本低，但副产的磷石膏堆积成为环境治理难点[4]；热法工艺产品纯度高，可用于特种饲料添加剂，但因能耗高受限[5]。因此，在高需求量下，亟

收稿日期：2025-05-21

作者简介：许　磊（1989—　），男，四川南充人，助理工程师，主要从事磷化工工艺技术研究。

通信作者：杨文娟（1995—　），女，甘肃靖远人，硕士，工程师，主要从事磷化工工艺技术研究。

基金项目：云南省磷化工节能与新材料重点实验室（2019）

须突破磷资源短缺等瓶颈，聚焦饲料级磷酸钙盐清洁生产进一步实现技术创新。

饲料级磷酸钙盐主要包括磷酸氢钙（DCP）、磷酸一二钙（MDCP）和磷酸二氢钙（MCP）[6]，是我国重要的精细磷化工产品，是家禽、家畜及水产动物饲料中的磷、钙补充剂。DCP生产中磷收率≤75%，副产大量对环境污染严重的高磷高氟高重金属白肥，且DCP的生物学效价（RBV）低，是落后产品[7]。MDCP和MCP的磷含量高、水溶性好、RBV（相对生物学效价）高，是先进的环境友好型产品，已逐渐替代DCP。MCP又包括粒状和粉状，粉状MCP易吸潮结块[8]，混合均匀度差，导致饲料营养配比失衡，且粉尘逸散率高，不仅造成资源浪费，还易引发呼吸道职业危害。粉状MCP磷释放速率过快，难以被动物肠道有效吸收，导致MCP表观消化率不足70%。针对MCP造粒工艺展开讨论，以期解决粉状MCP存在的问题。MCP造粒工艺相对传统粉状MCP工艺的优势在于，干燥工序效率提升；封闭式造粒，粉尘逸散率降低，原料损耗降低。同时，粒状MCP产品性能相较于传统粉状MCP强度优，用于水产饲料时磷利用率高。本文研究的MCP造粒工艺优化主要技术创新点为：采用低温返料控温，避免$Ca(H_2PO_4)_2$热分解；采用粒度与强度协同作用实现颗粒堆密度增加。粒状MCP工艺的优化打通了“资源高效利用—清洁生产—动物精准营养”链条的关键技术突破，标志着饲料级磷酸钙盐从基础补充剂向功能化添加剂的转型，推动畜牧业的可持续发展。

1　粒状MCP造粒工艺

1.1　原料与设备

磷酸（$w(P_2O_5)$ 48%～50%），工业级，云南磷化集团有限公司磷化工事业部；碳酸钙乳液（$w(CaCO_3)$ 64%～66%），工业级，玉溪宝鑫商贸有限公司；黏结剂，工业级，河南金丹乳酸科技有限公司；磷酸（$w(P_2O_5)$ 61.6%），分析纯，上海泰坦科技股份有限公司；硝酸铝（$Al(NO_3)_3·9H_2O$），分析纯，西陇科学股份有限公司；硝酸镁（$Mg(NO_3)_2·6H_2O$），分析纯，西陇科学股份有限公司。

1.2　工艺流程

粒状MCP产品以磷酸、碳酸钙乳液为主要原材料，经预反应混合均匀后进入反应造粒机继续反应，物料反应、造粒后进一步干燥、筛分，粒径合格（0.5～1.2 mm）的物料经冷却后进行成品包装，大粒径（＞1.2 mm）物料经破碎后与小粒径（＜0.5 mm）物料继续与预反应后的料浆混合造粒（见图1）。为了保证产品质量，粒状MCP干燥过程中需控制尾气温度，温度过高MCP易失去结晶水或生成高磷、高钙、低水溶磷的焦磷酸钙产品。

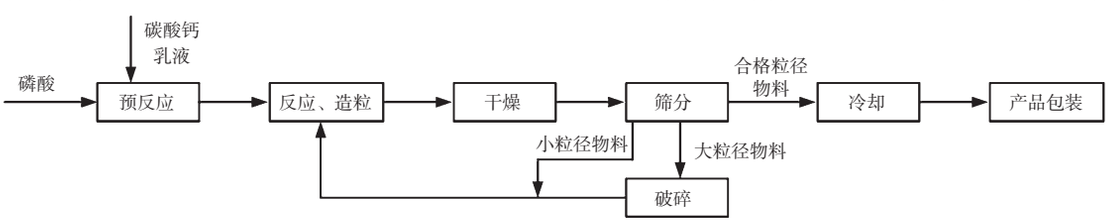


图1　粒状MCP生产工艺流程

Fig. 1　Process flow of granular MCP production

1.3　工艺优化

1.3.1　原料预反应

在固–液临界反应机制的基础上，通过对粒状MCP反应过程机制进行深入研究，厘清了反应过程中原料固液分散、物质输运、反应产物生成、CO_2气体逸出、产物结晶水得失及热量转移等反应过程。

磷酸与碳酸钙乳液预反应过程中，磷酸电离以一级电离为主，氢离子参与反应，提供整个化学反应的传质动力，化学反应方程式如下：

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-; \quad (1)$$

$$2H^+ + 2H_2PO_4^- + CaCO_3 \rightleftharpoons Ca(H_2PO_4)_2·H_2O + CO_2\uparrow。 \quad (2)$$

同时磷酸中铁、镁、铝等杂质会发生副反应，消耗磷酸电离出的氢离子，使得反应活性下降。

$$MgSO_4 + CaCO_3 + H_3PO_4 + 2H_2O \longrightarrow MgHPO_4·3H_2O\downarrow + CO_2\uparrow + CaSO_4; \quad (3)$$

$$FeH_3(PO_4)_2 + CaCO_3 \longrightarrow FePO_4\downarrow + CaHPO_4 + CO_2\uparrow + H_2O; \quad (4)$$

$$AlH_3(PO_4)_2 + CaCO_3 \longrightarrow AlPO_4\downarrow + CaHPO_4 + CO_2\uparrow + H_2O。 \quad (5)$$

通过测试氢离子活度的变化，以及对微观过程的观测与分析，发现影响反应过程的因素是多方面的，但主要来自生成的固形物覆盖了碳酸钙表面的活性点，阻塞了物质输运的通道，增大了扩散阻力。反应过程物质输运机制如图2所示。

详细化学反应过程如下：（1）反应物（$H_2PO_4^-$和H^+）从液相主体透过液膜向$CaCO_3$颗粒表面内扩散，并逐渐透过$CaCO_3$固体膜；（2）反应物（$H_2PO_4^-$和H^+）与$CaCO_3$在有效表面发生反应；

（3）生成的部分低水溶性产物（包含部分磷酸杂质反应生成的产物）使固体膜增厚形成包裹，CO_2及部分水溶性产物通过固体膜向外扩散；（4）生成的反应产物 MCP 及 CO_2通过液膜扩散到液相主体中。

反应过程中，外扩散是在固体表层液膜中的扩散，内扩散是在固体颗粒内的扩散，其中穿过固体膜的内扩散过程相对较慢，为 MCP 反应的控制步骤，影响反应进度。体系温度、液相主体的黏度、搅拌及物料流动性都会影响分散及反应速度，影响 MCP 料浆的反应完全度。

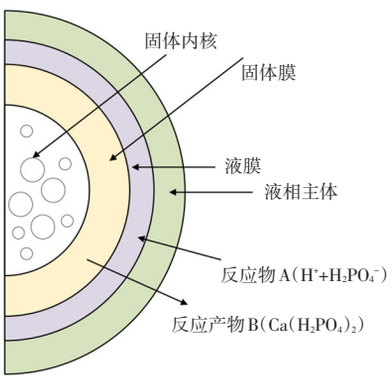


图 2　粒状 MCP 反应物质输运机制示意

Fig. 2　Schematic of granular MCP reaction substance transport mechanism

1.3.2　造粒工艺

磷酸与碳酸钙粉反应，通过蒸汽直接加热改善反应条件与物性，优化反应槽结构及搅拌形式使物料充分混合，均匀分散，再适度延长物料接触时间，使反应尽量完全，提高物料反应速度和反应完全度，得到优质高物性的高浓度饲料级磷酸钙盐料浆（进入造粒工艺）。

造粒工艺一般分为成型加工法和粒径增长法[9]，成型加工法通过不同设备和方法将粉状物料处理成特定形状、尺寸和密度的团块物料，包括湿法造粒、压力成型法（如模压法和挤压法）、喷雾法、分散弥雾法以及热熔融成型法等。成型加工工艺相对复杂，生产能力较低，成本较高。粒径增长法主要是将细粉末团聚成较大的颗粒。该方法工艺简单，容易操作，生产能力高，成本较低，适用于对颗粒形状和密度要求较低的产品。具体方法包括滚动造粒、流化造粒、喷雾造粒等[10]。

MCP 生产工艺造粒过程采用滚动造粒，通过黏结、包裹、自成粒 3 种形式实现粒径增长。搅拌桨叶转动将物料抛洒，与料浆充分结合并通过桨叶向出料端滚动，从而实现成粒。原料磷酸品质及温度是造粒工艺的主要影响因素。

1.3.2.1　磷酸品质的影响

1）　金属离子（Al^{3+}、Mg^{2+}）的影响

以粒状 MCP 颗粒强度为考核指标，考察磷酸中 Al^{3+}、Mg^{2+}含量的影响。用分析纯磷酸配制 $w(P_2O_5)$ 50%的磷酸溶液，分别设计磷酸溶液中 Al^{3+}质量分数为 0.1% ~ 1.1%，Mg^{2+}质量分数为 0.12% ~ 1.32%。原料磷酸中 Al^{3+}、Mg^{2+}含量对粒状 MCP 颗粒强度的影响见图 3。

由图 3a.可知，当 $w(Al^{3+}) < 0.5\%$时，粒状 MCP 颗粒强度均高于 15 N，随着 Al^{3+}质量分数升高，粒状 MCP 颗粒强度显著降低。主要原因是 Al^{3+}易与 PO_4^{3-}结合形成稳定的络合物（如 $AlPO_4$胶体等），显著提升液相黏度，导致物料流动性下降，造粒时混合均匀度降低。同时，高黏度液相体系阻碍物料均匀挤出，颗粒内部易形成气孔或裂纹，进一步降低颗粒强度。

由图 3b.可知，当 Mg^{2+}质量分数由 0.12%增加

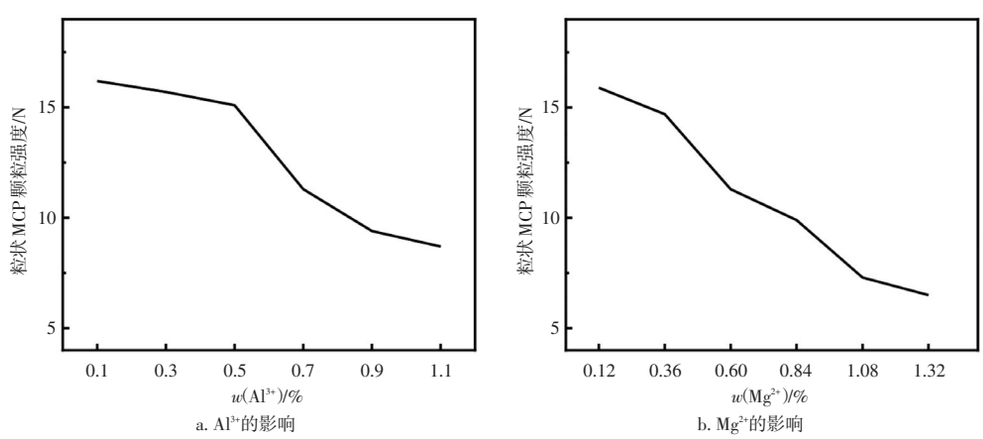


图 3　磷酸中 Al^{3+}、Mg^{2+}含量对粒状 MCP 颗粒强度的影响

Fig. 3　Effect of Al^{3+} and Mg^{2+} content on particle strength of granular MCP

至1.32%时，粒状MCP颗粒强度趋于直线下降，当Mg^{2+}质量分数为0.60%，粒状MCP颗粒强度快速降低至12 N以下。主要原因是Mg^{2+}易与PO_4^{3-}反应生成磷酸镁（$Mg_3(PO_4)_2$，K_{sp}=2.07×10^{-28}），形成微米级不溶颗粒，影响粒状MCP造粒的连续性；另外，不溶盐$Mg_3(PO_4)_2$嵌入MCP颗粒中，阻碍了$Ca(H_2PO_4)_2$晶体生长，导致颗粒疏松、强度下降，同时Mg^{2+}质量分数的增加使得粒状MCP内部结构不均，遇水快速溶解，无法满足水产饲料营养缓释的要求。

2）　SO_4^{2-}的影响

磷酸溶液中SO_4^{2-}作为高价阴离子，通过离子静电作用与流体动力学耦合，增强离子效应。用分析纯磷酸配制$w(P_2O_5)$ 50%的磷酸溶液，考察原料中SO_4^{2-}质量分数为0～3%时，磷酸溶液中SO_4^{2-}质量分数对MCP物料黏度的影响，结果见图4。由图4可知，当SO_4^{2-}质量分数增加时，溶液中离子强度呈线性增加，伴随着MCP物料黏度呈指数型增加。主要原因是SO_4^{2-}的高电荷密度吸引周围阳离子（如H^+、Ca^{2+}）形成更厚的离子氛，增大了流体阻力；另外，SO_4^{2-}与H^+生成HSO_4^-离子缔合体，SO_4^{2-}浓度增加，离子缔合体浓度进一步增加，溶液水合体积增大，进一步使得溶液黏度增加。当黏度＞0.25 Pa·s时，物料在造粒机中呈层流状态，导致物料混合不均匀，同时当黏度较高时，挤压压力分布不均，颗粒产生裂纹，使得颗粒存在成型缺陷，直接影响造粒工艺。

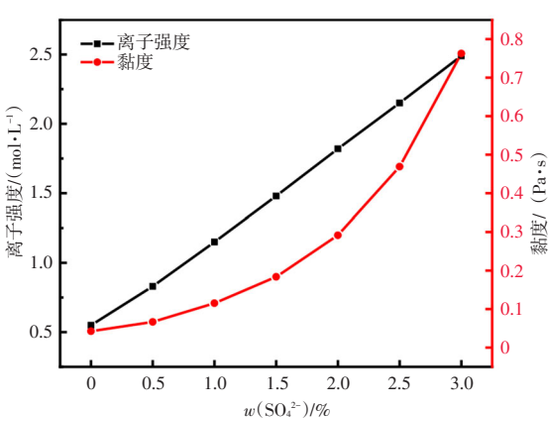


图4　磷酸中SO_4^{2-}含量与溶液离子强度及MCP物料黏度的关系

Fig. 4　Relationship between SO_4^{2-} content in phosphoric acid and solution ionic strength, MCP material viscosity

为了进一步验证磷酸品质对产品质量的影响，本文选取5种不同品质的磷酸生产粒状MCP，结果见表1。由表1中数据可知，磷酸中$w(Al^{3+})$≥0.69%、$w(Mg^{2+})$≥0.66%、$w(SO_4^{2-})$≥2%时，物料黏性增加，产品颗粒粒径分布Span值（颗粒最大粒径与最小粒径的比值）增加，对造粒工艺影响逐渐提升，进一步使得烘干效率降低，产品水分增加，工艺筛分效率下降。根据单因素分析，主要原因是饲料级磷酸中Al^{3+}在溶液中可能形成络合物或胶体，增加溶液的黏度，从而在造粒过程中影响物料的流动性和混合均匀性。Mg^{2+}增加溶液的黏度，但相较于Al^{3+}，Mg^{2+}的络合能力较弱。但Mg^{2+}易与PO_4^{3-}形成不溶性盐，导致溶液中有沉淀生成，不仅改变黏度，还影响造粒过程中颗粒的形成和稳定性。显然，Al^{3+}、Mg^{2+}共存时，胶体与沉淀复合物加剧体系不稳定，溶液黏度与沉淀量均升高，颗粒合格率明显下降。SO_4^{2-}在磷酸中可能通过离子间的相互作用影响溶液的离子强度，从而改变黏度。高浓度的SO_4^{2-}导致溶液黏度升高，同时硫酸根可能与钙离子等结合形成硫酸钙沉淀[11]，造粒过程中使颗粒硬度增加，影响造粒工艺的连续性。

表1　磷酸品质对造粒工艺的影响

Table 1　Effect of phosphoric acid quality on granulation process

序号	磷酸指标			料浆黏度/(Pa·s)	产品粒径分布(Span值)
	$w(Al^{3+})$/%	$w(Mg^{2+})$/%	$w(SO_4^{2-})$/%		
1	0.58	0.66	2	0.243	1.05
2	0.69	0.66	2	0.325	1.20
3	0.69	0.90	2	0.386	1.35
4	0.74	0.90	3	0.479	1.49
5	0.74	1.08	3	0.546	1.57

1.3.2.2　返料温度的影响

造粒工艺中未成形或粒度细小的物料返料重新进入造粒系统，该物料被称为返料，返料温度直接影响物料的流动性、黏结剂活性及颗粒结构稳定性。粒状MCP成品粒度主要分布在0.8～1.0 mm范围内，粒度小于0.8 mm对造粒过程成粒要求苛刻。成粒过程主要包含自成粒、涂布、黏结成粒，自成粒和涂布成粒对进入造粒机的物料温度要求较高。因此，本文以粒状MCP颗粒破碎率和溶失率为考核指标，研究了不同返料温度对颗粒稳定性的影响。以表1中1号磷酸为原料制备粒状MCP，通过设计返料温度梯度35～75 ℃，模拟运输振动，测定破碎率。利用水浸泡30 min后测定溶失率，结果见图5。

由图5可知，当返料温度为35 ℃时，粒状MCP平均破碎率高达19.5%，溶失率达9.8%。主要原因是返料温度过低导致物料中游离水未充分蒸发，干

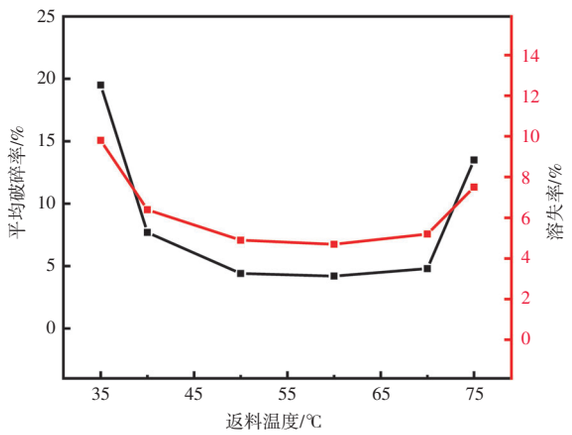


图 5　不同返料温度下粒状 MCP 颗粒稳定性变化

Fig. 5　Variation of particle stability of granular MCP at different return material temperatures

燥后收缩应力增大，使得粒状 MCP 颗粒裂纹率增加，进一步导致颗粒抗碎强度降低，表面粗糙度升高。当返料温度为 40 ℃时，平均破碎率为 7.7%，溶失率为 6.4%，相较返料温度 35 ℃时显著降低。当返料温度在 50 ~ 70 ℃时，平均破碎率保持在 4.4% ~ 4.8%，溶失率在 4.9% ~ 5.2%，主要原因是在该温度范围内原料磷酸体系黏度降低，物料流动性增加，且该温度下水分以蒸汽形式均匀扩散，避免了局部应力。当返料温度 > 70 ℃，粒状 MCP 平均破碎率及溶失率均呈上升趋势，经分析后发现，在返料温度 > 70 ℃时 MCP 开始失去结晶水，晶体结构疏松，导致破碎率显著增加，同时，高温导致 MCP 颗粒表面快速干燥硬化，颗粒内部蒸汽无法逸出形成微孔。因此，造粒过程中最优返料温度范围为 50 ~ 70 ℃。

2　粒状 MCP 产品指标评价

2.1　物理指标评价

对粒状 MCP 物理指标进行系统评价是确保产品满足饲料工业实际需求的关键环节。颗粒强度、溶失率、流动性这些指标不仅直接影响加工性能、储存稳定性，还与动物摄食效率、营养利用率及环境友好性密切相关。本文以粉状 MCP 为对照，开展粒状 MCP 颗粒强度、溶失率、流动性指标考察。

2.1.1　试验设计

通过分析量化颗粒强度、溶失率及流动性等物理指标，为工艺优化提供科学依据，并推动饲料工业向高效、环保、智能化方向发展。

1）　颗粒强度测试

随机选取 300 颗粒状 MCP 颗粒，平均分为 3 组，利用颗粒强度测定仪测试直至颗粒破碎，记录平均强度及破碎率。

2）　溶失率测试

称取 10 g 粒状 MCP 颗粒（质量记为 m_1），置于 200 目（0.075 mm）滤网中，浸入恒温水浴槽，在 25 ℃静置 30 min，模拟水产饲料浸泡，取出后 105 ℃烘干至恒质量（m_2），计算溶失率（溶失率=(m_1–m_2)×100%/m_1）。采用同样的方法测试 3 组。

3）　流动性测试

随机选取一定质量的粒状 MCP，通过漏斗自由堆积至水平台面，通过休止角测定仪测量颗粒堆底部直径（D）和高度（H），计算休止角 θ（θ=arctan(2H/D)）。采用同样的方法测定 3 组。

2.1.2　结果与讨论

MCP 产品颗粒强度、溶失率及流动性指标分析结果如表 2 所示。

表 2　MCP 产品颗粒强度、溶失率及流动性指标分析结果

Table 2　Analysis results of particle strength，dissolution rate and flow ability indications of MCP product

MCP 产品	颗粒强度指标		溶失率指标		流动性指标		
	平均强度/N	破碎率/%	溶失率/%	溶失速率/(mg·min^{-1})	休止角/(°)	堆密度/(g·cm^{-3})	与饲料混合均匀度/%
粉状	8.2	23.0	15.2	50.7	52.3	0.85	8.5
粒状	15.8	4.8	4.7	16.2	32.1	1.13	4.2

分析表 2 中数据可知，粒状 MCP 颗粒强度大于 15 N，模拟运输振动测试后破碎率小于 6%，相较于粉状 MCP 颗粒强度显著提升，主要原因是粒状 MCP 成粒过程中添加的黏结剂形成氢键增强颗粒内聚力。高强度粒状 MCP 更有利于长途运输，且生产过程降低了生产车间粉尘污染，更符合职业健康标准。由表 2 中溶失率数据可知，粒状 MCP 溶失率相对于粉状 MCP 降低 69%，可能原因是粒状 MCP 添加黏结剂后形成疏水膜延缓溶解。粒状 MCP 溶失速率为 16.2 mg/min，满足水产饲料溶失速率 < 20 mg/min 要求。由表 2 中数据可知，粒状 MCP 休止角为 32.1°，堆密度为 1.13 g/cm^3，相对于粉状 MCP 休止角降低 38%，堆密度提升 24.8%。粒状减少了颗粒间摩擦阻力，流动性增强，满足饲养过程

中自动喂料机要求的休止角小于35°要求，减少人工成本。与饲料混合均匀度提高了50%，进一步减少了饲料分层问题。

综上所述，粒状MCP颗粒强度、溶失率及流动性等物理指标均优于粉状MCP，该指标直接影响了产品加工效率和环境兼容性。

2.2　化学指标评价

依据CB 22548—2017《饲料添加剂　磷酸二氢钙》化学分析检测生产的粒状MCP：w（总磷）22.30%，w（水溶性磷）21.40%，w（Ca）15.30%，w(F) 1 042 mg/kg，w(As) 1.44%，w(Pb) 1.8 mg/kg，w(Cd) 0.39 mg/kg，w(Cr) 23.35 mg/kg，w(游离水) 0.54%。各项指标均满足标准GB 22548—2017《饲料添加剂　磷酸二氢钙》要求。

3　结论

本研究采用高浓度磷酸与碳酸钙中和造粒工艺，成功制备出颗粒强度≥15 N、堆密度1.13 g/cm^{3}的粒状饲料级磷酸二氢钙（MCP）。重点揭示了原料品质与返料温度对造粒的影响，磷酸中高含量金属离子（如Al^{3+}、Mg^{2+}）显著增强了物料黏性，降低了流动性及混合均匀性；Al^{3+}因强络合作用加剧团聚，而Mg^{2+}易与磷酸根生成难溶盐，阻碍颗粒稳定性形成；SO_4^{2-}通过改变离子强度调控溶液黏度。返料温度优化至50～70 ℃时，颗粒结构稳定性最佳。与粉状MCP相比，粒状产品物理性能优势显著，颗粒强度提升（破碎率<5%），溶失率降低至4.7%，休止角优化至32.1°。同时，粒状MCP粉尘逸散率低，颗粒表面形成的致密层，使得磷释放周期延长，环保经济性显著。近年来随着饲料级磷酸钙盐需求量逐渐增大，开发类型丰富的饲料级磷酸钙盐成为行业趋势。MCP产品是顺应市场变化的良好结果，且根据市场需求不同，客户可针对性地选择磷酸二氢钙粒度，替换部分粉状MCP产品，有效降低原料成本。粒状MCP兼具缓释特性和自动化适配性，该技术为饲料工业提供高效环保的磷源解决方案，对节约资源，保护环境都有重大意义。

［参考文献］

［1］ 胡敏.我国磷化工产业发展现状及趋势[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(1):1-7.
HU M. Development status and trends of phosphorus chemical industry in China[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2025,40(1):1-7.

［2］ 郭勇庆,屠焰,张乃锋,等.中国饲料磷推荐水平及磷酸盐应用现状和优化分析[J].中国农业科学,2018,51(3):581-592.
GUO Y Q, TU Y, ZHANG N F, et al. Current Situation and Optimization Strategy of Phosphorus Recommendation Level and Phosphate Application of Feed in China[J]. Scientia Agricultura Sinica,2018,51(3):581-592.

［3］ 黄平.盐酸生产氯化钙和饲料级磷酸氢钙技术经济分析[J].硫磷设计与粉体工程,2022(3):11-14.
HUANG P. Technical and Economic Analysis of Calcium Chloride and Feed Grade Calcium Hydrogen Phosphate Production from Hydrochloric Acid [J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering,2022(3):11-14.

［4］ 罗谦.结晶法生产MCP经济效益分析与思考——以贵州福海公司10万吨/年饲料级磷酸二氢钙项目为例[J].现代经济信息,2017(18):341,343.

［5］ 吴文彪,覃伟宁.含磷废物制备饲料级磷酸氢钙的结晶工艺研究[J].磷肥与复肥,2023,38(7):12-16,20.
WU W B, QIN W N. Crystallization process of feed-grade calcium hydrogen phosphate prepared from phosphorus containing waste [J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2023,38(7):12-16,20.

［6］ 何宾宾,傅英,姜威,等.饲料级磷酸钙盐生产技术综述[J].磷肥与复肥,2020,35(12):24-26.
HE B B, FU Y, JIANG W, et al. Review on production technology of feed-grade calcium phosphate [J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2020,35(12):24-26.

［7］ 卢群,赵定,林泽梅.湿法磷酸净化副产萃余酸制饲料级磷酸氢钙工艺研究[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(10):18-20,54.
LU Q, ZHAO D, LIN Z M.Research on production process of feed grade dicalcium phosphate with by-product residual acid from WPA purification[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2024,39(10):18-20,54.

［8］ ANARBAYEV A, KABYLBEKOVA B, KHUSSANOV Z, et al. Research of the Process of Obtaining Monocalcium Phosphate from Unconditional Phosphate Raw Materials [J]. ChemEngineering, 2025, 9(2): 39.

［9］ 陈书科,谢春敏,刘熹.化学结晶造粒流化床软化造纸废水的试验研究[J].轻工科技,2025,41(3):128-131.
CHEN S K, XIE C M, LIU X. Experimental Study on Softening Papermaking Wastewater by Chemical Crystallization Granulation Fluidized Bed[J]. Light Industry Science and Technology, 2025, 41(3):128-131.

［10］ 夏文柏,张洪绪,朱胜.硫酸铵喷浆造粒工艺优化[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(4):62-66.
XIA W B, ZHANG H X, ZHU S.Optimization of ammonium sulfate spray granulation process [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2025,40(4):62-66.

［11］ 姜威,涂忠兵,龚丽,等.采用碳酸钙粉脱除饲料级浓磷酸中硫酸根技术研究[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(4):79-83.
JIANG W, TU Z B, GONG L, et al.Research on technology of removing sulfate ions from feed grade concentrated phosphoric acid[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025,40(4):79-83.