

◆提质增效产品创制技术◆

降低饲料级磷酸钙盐产品游离酸和残余钙的研究及
生产应用

曹 剑, 侯屹东, 沈海龙, 宋正飞, 汪 涛, 温 波, 陈跃能, 李仕波

(云南磷化集团有限公司 磷化工事业部 饲料厂, 云南 昆明 650608)

[摘 要] 饲料级磷酸钙盐作为重要绿色饲料添加剂, 其磷、钙元素可满足畜禽生长需求, 提升饲料消化利用率。但饲料级磷酸钙盐(尤其是磷酸二氢钙, MDCP)生产中, 普遍存在游离酸、残余钙含量偏高问题, 部分批次还伴随含水量超标。这会导致产品吸潮结块、破坏饲料配方稳定、影响动物营养吸收, 还会造成设备内壁结料, 增加管道堵塞、电机烧毁等安全风险, 制约生产连续性与效率。为解决该问题, 探究磷酸浓度、碳酸钙粉粒度及钙磷比对产品游离酸、残余钙含量的影响。结果显示, 控制饲料级磷酸质量浓度在1.59~1.61 g/mL、碳酸钙粉粒度为0.038 mm, 可显著促进原料反应完全, 降低游离酸与残余钙含量; 二者协同使用效果更优, 能将残余钙质量分数控制在1.42%以下, 游离酸质量分数控制在1.06%以下; 而钙磷比对游离酸和残余钙无直接调控作用。基于实验结论, 进一步提出生产优化方案, 为磷酸钙盐行业产品质量管控与生产效率提升提供理论依据和实践参考。

[关键词] 饲料级磷酸钙盐; 游离酸; 残余钙; 磷酸浓度; 碳酸钙粒度; 生产优化

[中图分类号] TQ126.3*5 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 2097-4566 (2026) 03-0040-08

**Research and production application of reducing free acid and residual calcium content
in feed-grade calcium phosphate salts**

CAO Jian, HOU Yidong, SHEN Hailong, SONG Zhengfei, WANG Tao, WEN Bo, CHEN Yueneng, LI Shibo

(Feed Calcium Plant, Phosphorus Chemical Division, Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming 650608, China)

Abstract: Feed-grade calcium phosphate salts, as important green feed additives, can meet the growth requirements of livestock and poultry by providing phosphorus and calcium elements, thereby improving feed digestibility and utilization rate. However, in the production of feed-grade calcium phosphate salts (especially calcium dihydrogen phosphate, MDCP), issues such as excessive free acid and residual calcium content are commonly encountered, with some batches also exhibiting moisture content exceeding standards. These problems lead to product moisture absorption and caking, destabilize feed formulations, impair animal nutrient absorption, and cause material buildup on equipment inner walls, increasing safety risks like pipeline blockages and motor burnout, which constrain production continuity and efficiency. To address these issues, the effects of phosphoric acid concentration, calcium carbonate powder particle size, and calcium-to-phosphorus ratio on free acid and residual calcium content are studied through laboratory experiments. The results show that maintaining a feed-grade phosphoric acid concentration of 1.59 - 1.61 g/mL and using 0.038 mm calcium carbonate powder significantly promotes complete reaction of raw material, reducing free acid and residual calcium content. Combining these two measures yield even better results, enabling residual calcium and free acid content to be controlled below 1.42% and 1.06%. However, the calcium-to-phosphorus ratio has no direct regulatory effect. Based on the experimental findings, the production optimization strategies are proposed, providing theoretical support and practical references for product quality control and efficiency improvement in the feed-grade calcium phosphate salt industry.

Key words: feed-grade calcium phosphate salts; free acid; residual calcium; phosphoric acid concentration; calcium carbonate particle size; production optimization

收稿日期: 2025-07-04

作者简介: 曹 剑(1984—), 男, 云南禄劝人, 工程师, 研究方向为精细磷化工领域。

基金项目: 云南省科技厅重点研发计划“氧化钙直接制备高品质饲料级磷酸钙盐关键技术研究”(202503AT100003-02)

0 引言

在现代畜禽养殖中,饲料品质直接影响养殖效率与动物产品质量。饲料级磷酸钙盐作为核心矿物质饲料添加剂,凭优异营养特性成为饲料配方必需部分^[1-2]。其含有的磷、钙元素是畜禽骨骼发育、肌肉生长及新陈代谢的关键,能在动物胃酸中良好溶解并被肠道快速吸收,参与体内激素、酶及维生素合成,维持骨骼磷钙平衡,保障动物健康。按饲料行业标准,其在配方饲料中添加量通常为1%~3%,占比虽低,但对饲料营养价值与养殖效益影响显著。

随着消费市场对动物产品安全与品质要求提升,饲料行业对磷酸钙盐质量标准要求更严格。饲料级磷酸二氢钙(MDCP)生产中要求产品中 $w(\text{游离酸}) \leq 1.5\%$ 、 $w(\text{残余钙})$ (以碳酸钙形式存在) $\leq 3.0\%$;GB 22548—2017《饲料添加剂 磷酸二氢钙》要求, $w(\text{H}_2\text{O}) \leq 4.0\%$ ^[3]。但国内多数企业饲料级MDCP生产中,常出现游离酸与残余钙超标,部分批次游离酸质量分数达4.3%,残余钙质量分数超过5.1%,还伴随水含量超标。这会引发连锁问题:如产品吸湿性增强,储存、运输过程中易结块,破坏饲料均匀性,降低动物对磷、钙的吸收效率;未完全反应的原料在设备表面形成坚硬结料,增加清理频次与人工成本,还可能堵塞管道、加重电机负荷,引发安全事故,影响生产连续性^[4-5]。

经调研与溯源分析,游离酸与残余钙超标的核心原因是生产原料(饲料级磷酸与碳酸钙乳液)反应不完全。理想状态下,二者按化学计量比充分反应生成磷酸钙盐与水,但实际生产过程中受原料特性、工艺参数及设备条件等制约,反应无法达到理论完全程度。目前行业解决思路主要有3个:一是提高原料纯度,通过精细化提纯降杂质,但我国磷矿石含氟、铁、铝等难分离杂质,饲料级磷酸纯度接近经济提纯上限,外购高纯度磷酸会使成本提高30%以上^[6];二是提高反应温度,升温虽加快反应,但会加速水分蒸发,导致未反应原料结晶结料,缩短清理周期,部分企业升温后清理周期从15 d缩至7 d,效率下降^[7];三是延长反应时间,延长反应时间需改造装置,周期2~3个月,还会降低产能,效率降低15%左右,难满足连续生产要求。

为兼顾产品质量、经济效益与生产效率,云南磷化集团有限公司磷化工事业部伺钙厂探索低成本、易实施的技术方案。研究发现,改变磷酸浓度

与碳酸钙粉粒度这两个关键参数,对促进原料反应完全、降低产品游离酸与残余钙含量效果显著,且无需大规模改造装置,改造成本低,有工业化应用潜力。基于此,本研究通过实验室实验,深入分析磷酸浓度、碳酸钙粉粒度及钙磷比对产品指标的影响机制,明确最佳工艺参数范围,结合实际生产提出可落地的优化策略,为行业解决相关超标问题提供新路径。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用原料均与工业生产实际保持一致,确保实验结果具有良好的工业化转化价值,具体原料规格与参数如下。

饲料级磷酸:由云南磷化集团有限公司磷酸厂提供, $w(\text{P}_2\text{O}_5) \geq 50\%$, $w(\text{氟}) \leq 0.15\%$, $w(\text{Fe}) \leq 0.05\%$, $w(\text{Al}) \leq 0.05\%$ 。实验中根据需求,通过添加工艺水调节磷酸浓度,配制不同密度(1.59~1.64 g/mL)的磷酸溶液,覆盖实际生产中可能出现的浓度波动范围。

碳酸钙粉:选用市售工业级碳酸钙粉,纯度 $\geq 98\%$,分别选用0.058~0.075 mm(200~250目)与0.038 mm(400目)2个常用粒度规格,两种规格碳酸钙粉均确保粒度均匀,无明显团聚现象。

工艺水:采用企业生产用工艺水,用于配制磷酸溶液与碳酸钙乳液。

1.2 实验设备

为模拟实际生产中的反应条件,确保实验数据的准确性与可靠性,本实验选用的设备均为工业级小型化设备或实验室标准仪器,具体设备清单与参数如下。

恒温水浴锅:控温范围为室温至100℃,控温精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$,容积为6 L,用于维持反应体系温度稳定,模拟工业生产中的恒温反应环境。

恒温磁力搅拌油浴锅:控温范围为室温至300℃,控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$,搅拌转速0~2 000 r/min,用于在加热过程中对物料进行搅拌,模拟工业反应槽的搅拌效果。

电子天平:最大称量值为1 000 g,精度为0.1 g,用于精确称量磷酸、碳酸钙粉及工艺水的质量,确保原料配比准确。

玻璃器皿:1 000 mL玻璃烧杯、250 mL玻璃烧杯、玻璃棒及具塞锥形瓶,所有玻璃器皿均避免杂质污染。

pH计:测量范围为0~14,精度为 ± 0.01 。

1.3 实验操作步骤

1.3.1 碳酸钙乳液配制

选取2种粒径规格的碳酸钙粉,在1 000 mL玻璃烧杯中,按 $m(\text{碳酸钙粉}):m(\text{工艺水})=7:3$ 加入对应质量的碳酸钙粉与工艺水。将烧杯置于恒温磁力搅拌油浴锅中,充分搅拌,确保碳酸钙粉充分分散,形成均匀稳定的碳酸钙乳液,乳液密度控制为1.74~1.75 g/mL。若发现乳液存在团聚现象,适当延长搅拌时间或提高搅拌转速,直至乳液均匀无分层。

1.3.2 磷酸溶液配制

在250 mL玻璃烧杯中,加入一定量的饲料级磷酸,根据目标质量浓度(1.59、1.60、1.61、1.62、1.63、1.64 g/mL)缓慢加入工艺水,边加边用玻璃棒搅拌,避免局部浓度过高。

1.3.3 反应过程控制

(1) 预热。将配制好的碳酸钙乳液与磷酸溶液分别置于恒温水浴锅中,设定温度为70℃,预热15 min,使两种物料温度稳定在目标范围,减少反应初期温度波动对反应的影响。

(2) 投料与搅拌。根据设定的钙磷摩尔比(简称钙磷比)(0.51、0.56、0.59),计算所需磷酸溶液与碳酸钙乳液的体积,在搅拌条件下(转速1 000 r/min),将磷酸溶液缓慢加入碳酸钙乳液中,控制投料时间为1 min,避免因投料过快导致局部反应剧烈、温度骤升。

(3) 反应。投料完成后,继续保持搅拌,同时将恒温水浴锅温度保持在80~90℃(模拟工业生产反应温度),保温反应2 min,确保反应充分进行。反应过程中,用pH计实时监测体系pH值变化。

1.3.4 样品后处理与检测

反应结束后,立即停止加热与搅拌,将反应产物取出,均匀分散在洁净的托上,置于恒温箱内进行干燥,干燥温度稳定控制在75~80℃,烘干完成后,将样品粉碎、过筛(去除粗颗粒,确保粒径 ≤ 0.15 mm),然后取样装袋,标记编号(注明原料磷酸浓度、碳酸钙粉粒度、钙磷比等参数),送质检中心检测游离酸、残余钙及游离水含量。

1.4 分析测试方法

游离酸含量:采用酸碱滴定法测定。准确称取样品5.000 g,置于250 mL锥形瓶中,加入无二氧化碳蒸馏水50 mL,充分振荡溶解后,加入2滴酚酞指示剂,用0.1 mol/L氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色且30 s内不褪色,记录消耗氢氧

化钠标准滴定溶液的体积,并计算游离酸含量(以 H_3PO_4 计)。

残余钙含量:参照GB/T 19281—2014《碳酸钙分析方法》,采用EDTA络合滴定法检测^[8]。

游离水含量:参照GB/T 6284—2006《化工产品中水分测定的通用方法 干燥减量法》,采用烘干减量法检测^[9]。

总磷、总钙含量:参照GB 22548—2017《饲料添加剂 磷酸二氢钙》中的方法检测^[3]。

所有检测项目均进行平行实验($n=3$),取平均值作为最终检测结果,相对标准偏差(RSD)控制在2%以内,确保数据可靠性。

2 结果与分析

2.1 不同磷酸浓度、钙磷比对反应的影响

为探究磷酸浓度与钙磷比对产品游离酸、残余钙及游离水含量的影响,设置A、B、C 3套平行实验装置,控制反应温度92~95℃、碳酸钙乳液质量浓度1.74~1.75 g/mL、反应时间2 min,选用粒度0.058~0.075 mm的碳酸钙粉,调整磷酸质量浓度(1.609~1.645 g/mL)与钙磷比(0.53、0.58、0.61),实验结果如表1所示。

表1 不同磷酸浓度、钙磷比下产品指标

Table 1 Product indicators at different phosphoric acid concentrations and calcium-to-phosphorus ratios

装置	序号	磷酸质量浓度/ (g·mL ⁻¹)	钙磷 比	w(游离 酸)/%	w(残余 钙)/%	w(游离 水)/%
A	1	1.627	0.61	0.39	3.59	1.63
	2	1.631	0.61	0.53	3.30	0.45
	3	1.645	0.61	1.79	3.84	0.28
B	4	1.621	0.58	0.84	2.40	0.48
	5	1.634	0.58	1.44	2.50	1.28
	6	1.641	0.58	1.68	3.07	0.75
C	7	1.609	0.53	1.14	3.02	1.34
	8	1.619	0.53	1.54	3.42	1.16
	9	1.626	0.53	1.81	3.84	1.55

1) 磷酸浓度对产品指标的影响

从表1数据可以看出,在钙磷比固定的条件下,产品游离酸与残余钙含量随磷酸浓度升高呈现明显上升趋势。以A装置(钙磷比0.61)为例,当磷酸质量浓度从1.627 g/mL升至1.645 g/mL时,产品游离酸质量分数从0.39%升至1.79%,增幅达359%;产品残余钙质量分数从3.59%升至3.84%,增幅达7%。这一现象的核心原因在于磷酸质量浓度与磷酸中杂质含量存在正相关关系:随着磷酸质量浓度升高,其内部氧化物固体含量及MER值(金属杂质含量,主要为铁、铝离子)同步增加^[10]。

这些杂质会在碳酸钙颗粒表面形成一层致密的包覆层,阻碍磷酸分子与碳酸钙分子的接触,增大传质阻力,导致部分碳酸钙无法与磷酸充分反应,未反应的碳酸钙以残余钙形式存在于产品中;同时,未反应的磷酸则以游离酸形式残留,最终导致两项指标同步升高。反之,降低磷酸浓度可有效减少产品中游离酸与残余钙含量。表 1 中序号 1 产品 w (游离酸)最低,仅为 0.39%,序号 4 的产品 w (残余钙)最低,为 2.40%,均满足要求的 w (游离酸) $\leq 1.5\%$ 、 w (残余钙) $\leq 3.0\%$ 。这是因为低浓度磷酸中的杂质含量较低,磷酸与碳酸钙能够充分接触,反应更彻底。此外,低浓度磷酸的黏度较低,流动性更好,在搅拌作用下能够与碳酸钙乳液更均匀混合,进一步促进反应完全。

2) 钙磷比对产品指标的影响

钙磷比是磷酸钙盐生产中的重要工艺参数,理论上应根据产品化学计量比设定(MDCP的理论钙磷比约为 0.51)。为探究钙磷比对产品指标的影响,对比了序号 1(磷酸质量浓度 1.627 g/mL、钙磷比 0.61)、序号 4(磷酸质量浓度 1.621 g/mL、钙磷比 0.58)与序号 9(磷酸质量浓度 1.626 g/mL、钙磷比 0.53)的数据。可以发现,当磷酸质量浓度接近 1.62 g/mL 时,随着钙磷比从 0.61 降至 0.53(实质是增加磷酸投料量、减少碳酸钙投料量),产品游离酸质量分数从 0.39% 升至 1.81%,残余钙含量变化无明显规律。这表明钙磷比对产品游离酸、残余钙含量无直接调控作用,游离酸含量升高仅因磷酸投料量增加导致未反应酸量增多,而非钙磷比本身对反应过程产生影响。

进一步分析可知,钙磷比的调整主要影响产品的总钙与总磷含量,而非游离酸与残余钙含量。因此,钙磷比应根据产品化学计量比与原料纯度设定,不宜作为调控游离酸与残余钙的主要手段。

3) 游离水含量的变化规律

从表 1 数据来看,各实验组的产品 w (游离水)在 0.28% ~ 1.63%,无明显规律。这表明磷酸浓度与钙磷比均不会对产品游离水含量产生显著影响,游离水含量主要取决于反应后的干燥工艺参数(如干燥温度、干燥时间、风速等)^[11]。在后续生产优化中,需通过调整干燥工艺而非反应参数来控制游离水含量,确保产品水分达标。

2.2 碳酸钙粉粒度对产品指标的影响

碳酸钙粉的粒度直接决定其比表面积,而比表面积是影响固液反应速率的关键因素之一。为探究

碳酸钙粉粒度对产品指标的影响,控制反应温度 92 ~ 95 ℃、磷酸质量浓度 1.63 g/mL、碳酸钙乳液质量浓度 1.74 ~ 1.75 g/mL、反应时间 2 min,实验结果如表 2 所示。

表 2 不同粒度碳酸钙粉下产品指标

Table 2 Product indicators under different particle sizes of calcium carbonate powder

序 号	钙磷 比	不同粒度(mm)下产品 w (游离酸)/%		不同粒度(mm)下产品 w (残余钙)/%	
		0.058 ~ 0.075	0.038	0.058 ~ 0.075	0.038
1	0.51	1.62	1.40	2.88	1.42
2	0.56	1.90	1.54	2.62	2.51
3	0.59	2.40	1.97	2.69	0.90

从表 2 数据可以看出,在相同钙磷比条件下,使用粒度 0.038 mm 碳酸钙粉制备的产品,其游离酸与残余钙含量均显著低于粒度 0.058 ~ 0.075 mm 碳酸钙粉。粒度 0.038 mm 碳酸钙粉的比表面积约为 0.8 m²/g,是粒度 0.058 ~ 0.075 mm 碳酸钙粉(0.3 m²/g)的 2.67 倍。更大的比表面积意味着碳酸钙粉颗粒与磷酸接触的反应位点更多,传质距离更短,能够有效减少传质阻力,加快反应速率,使反应更彻底,从而降低游离酸与残余钙含量。尤其在钙磷比 0.59(高钙投料)条件下,粒度 0.038 mm 碳酸钙粉的优势更为明显,产品 w (残余钙)仅为 0.90%,远低于粒度 0.058 ~ 0.075 mm 组的 2.69%,充分证明细粒度碳酸钙粉对高钙投料场景下反应完全性的提升作用。

2.3 不同磷酸浓度、细粒度碳酸钙粉对反应的影响

基于上述结论,降低磷酸浓度与使用细粒度碳酸钙粉均能有效降低产品游离酸与残余钙含量。为探究二者协同作用的效果,控制反应温度 92 ~ 95 ℃、钙磷比 0.56(兼顾产品总钙、总磷指标与生产容错率)、粒度 0.038 mm 碳酸钙乳液质量浓度 1.74 ~ 1.75 g/mL、反应时间 2 min,调整磷酸质量浓度(1.59 ~ 1.64 g/mL),结果如表 3 所示。

表 3 不同磷酸浓度与粒度 0.038 mm 碳酸钙粉组合下产品指标

Table 3 Product indicators under different phosphoric acid concentrations and 0.038 mm calcium carbonate powder combinations

序号	磷酸质量浓度/(g·mL ⁻¹)	w (游离酸)/%	w (残余钙)/%
1	1.59	0.74	0.91
2	1.60	1.06	1.05
3	1.61	1.01	0.81
4	1.62	1.34	1.41
5	1.63	2.11	1.21
6	1.64	2.11	1.42

从表3数据可以看出,粒度0.038 mm细粒度碳酸钙粉与低浓度磷酸协同作用时,产品游离酸与残余钙含量均达到较低水平。

游离酸含量:在磷酸质量浓度1.59~1.61 g/mL时,游离酸质量分数为0.74%~1.06%,均满足 $w(\text{游离酸}) \leq 1.5\%$ 要求;当磷酸质量浓度超过1.62 g/mL后,游离酸质量分数升至1.34%以上,其中磷酸质量浓度为1.63~1.64 g/mL时游离酸质量分数达2.11%, $w(\text{游离酸})$ 过高。

残余钙含量:所有实验组的残余钙质量分数均控制在1.42%以下,其中磷酸质量浓度1.61 g/mL时最低,仅为0.81%;即使在磷酸质量浓度1.64 g/mL时,残余钙质量分数也仅为1.42%,远低于粒度0.058~0.075 mm碳酸钙粉与高浓度磷酸组合的指标(如表1中最高3.84%)。这一协同效应的作用机制可概括为:低浓度磷酸降低了磷酸中杂质含量(氧化物固体与金属离子),避免在碳酸钙颗粒表面形成包覆层;而细粒度碳酸钙粉增大了比表面积,提供更多反应位点,二者结合显著减少了传质阻力,加快了反应速率,使磷酸与碳酸钙分子碰撞概率大幅度增加,反应更彻底。尤其对于残余钙含量,协同作用的效果更为突出,为实际生产中应对磷酸浓度小幅度波动提供了一定的容错空间。

2.4 最佳磷酸浓度范围确定

结合表3数据与实际生产需求,可确定最佳磷酸质量浓度控制范围为1.59~1.61 g/mL。下限1.59 g/mL:此时游离酸质量分数最低(0.74%),残余钙质量分数较低(0.91%),反应完全性最佳;但需注意,磷酸浓度过低会降低单位体积内有效反应基团数量,可能导致反应速率略有下降,需通过适当延长反应时间或提高搅拌转速来弥补。磷酸质量浓度上限1.61 g/mL:此时游离酸质量分数为1.01%,残余钙质量分数最低(0.81%),不仅指标优异,还能保证一定的反应速率,避免因浓度过低导致生产效率下降。因此,在实际生产中,将磷酸质量浓度控制在1.59~1.61 g/mL,同时配合粒度0.038 mm碳酸钙粉,可实现产品游离酸与残余钙含量的最优控制,兼顾质量与生产效率。

3 生产应用优化方案

基于实验室实验结论,结合云南磷化集团有限公司饲钙装置的实际生产条件,从原料调控、设备改造与工艺优化3个维度,提出降低磷酸钙盐产品游离酸与残余钙的生产应用方案,确保技术成果能够高效转化为实际生产效益。

3.1 磷酸浓度精准调控系统

磷酸浓度是影响产品指标的核心参数,需建立实时、精准的调控系统,解决传统人工调节精度低、滞后性强的问题。

3.1.1 系统构成

在线检测模块:在磷酸储罐出口管道上安装高精度在线密度计(型号:E+HDeltapilot FMB50),其测量范围为0~2 g/mL,精度 ± 0.001 g/mL,能够实时检测磷酸质量浓度。数据更新频率为1次/s,替代传统实验室离线检测(滞后2 h),满足即时调控需求。同时,在密度计旁设置取样口,每日定时取样送质检中心进行离线检测,与在线数据对比,偏差超过 ± 0.02 g/mL时及时校准密度计,确保检测精度。

自动调控模块:在磷酸主管道与工艺水旁路管道的交汇处设置电动变频调节阀(型号:Fisher V150),其调节精度为 $\pm 0.5\%$,响应时间 ≤ 1 s。根据在线密度计反馈的浓度数据,PLC系统自动计算所需补水量或高浓度磷酸补充量:当磷酸质量浓度 > 1.61 g/mL时,开启工艺水旁路调节阀,计算补水量,将磷酸稀释至质量浓度1.59~1.61 g/mL;当磷酸质量浓度 < 1.59 g/mL时,开启高质量浓度磷酸(1.65 g/mL)旁路调节阀,补充高质量浓度磷酸,直至磷酸质量浓度达标。为避免调节过度,设置阶梯式调节逻辑,每次调节幅度不超过0.01 g/mL,确保浓度稳定过渡。

安全保护模块:在系统中设置多重安全保护措施,包括:磷酸质量浓度超过1.65 g/mL或低于1.55 g/mL时,触发声光报警并自动停止磷酸进料,防止极端浓度对后续反应造成影响;工艺水管道与高浓度磷酸管道上分别设置止回阀,避免物料倒流;PLC系统配置备用电源,停电时自动关闭所有调节阀,防止物料泄漏。

3.1.2 应用效果

该系统在工厂1# MDCP生产线(产能5万 t/a)安装调试完成后,进行了72 h连续运行测试。结果显示:磷酸质量浓度波动范围从改造前的1.58~1.64 g/mL缩小至1.59~1.61 g/mL,稳定性大幅度提升;产品游离酸超标率从改造前的40%降至5%以下, $w(\text{残余钙})$ 稳定在1.2%左右,产品合格率提升至95%以上,为后续反应完全性提供了稳定的原料基础。

3.2 碳酸钙粉粉碎与制乳工艺优化

碳酸钙粉的粒度与乳液均匀性直接影响反应效

果,需从粉碎、制乳及输送全流程进行优化,确保碳酸钙粉粒度达标且乳液稳定。

3.2.1 粉碎环节改造

将原有雷蒙磨^[12]更换为超细冲击式粉碎机(型号:HC1700),配备孔径0.038 mm分级筛与在线激光粒度分析仪(型号:Sympatec HELOS)。粉碎机的粉碎转速可在2 000~4 000 r/min内调节,通过改变粉碎机转速控制碳酸钙粉粒度:当在线粒度分析仪检测到碳酸钙粉粒度大于0.038 mm时,PLC系统自动将粉碎机转速从3 000 r/min提升至3 500 r/min,增加粉碎强度;当粒度小于0.038 mm时,适当降低粉碎机转速,避免过粉碎导致的粉尘飞扬。同时,在粉碎机出口加装旋风分离器与脉冲袋式除尘器,粉尘回收率 $\geq 95\%$,不仅减少原料损耗,还降低了粉尘对车间环境的污染。为验证粉碎效果,连续7 d对成品碳酸钙粉进行粒度检测,结果显示:粒度0.038 mm碳酸钙粉的合格率从改造前的60%提升至98%,粒度分布均匀, d_{50} (中位粒径)稳定在38~42 μm ,满足要求。此外,过粉碎率(粒度 $< 30 \mu\text{m}$)控制在3%以下,避免了细粉团聚问题。

3.2.2 制乳工艺优化

制乳过程的核心是确保碳酸钙粉充分分散,形成均匀稳定的乳液,避免团聚现象。具体优化措施如下。

1) 配比调整。将碳酸钙粉与工艺水的质量比从传统的1.0:1.2优化为1.0:1.1,在保证乳液流动性的前提下,提高乳液质量浓度至1.74~1.75 g/mL,增加单位体积内碳酸钙粉含量,提升反应效率。

2) 搅拌优化。将制乳槽的搅拌器从桨式搅拌更换为高剪切乳化搅拌器(型号IKA Ultra-Turrax T50),搅拌转速从800 r/min提升至1 200 r/min,剪切速率达10 000 s^{-1} ,能够有效打破碳酸钙粉团聚体,使乳液均匀度(静置30 min无分层)从改造前的80%提升至95%以上。同时,在搅拌器底部设置导流板,优化槽内流场分布,避免局部死区导致的钙粉沉降。

3) 温度控制。在制乳槽外设置夹套,通入60 $^{\circ}\text{C}$ 热水保温,降低乳液黏度,提高碳酸钙粉分散性。结果表明,60 $^{\circ}\text{C}$ 下乳液黏度比室温(25 $^{\circ}\text{C}$)降低30%,流动性显著提升,有利于后续输送与反应。

3.2.3 应用效果

该优化方案在工厂2# MDCP生产线应用后,连续3个月跟踪检测显示:0.038 mm碳酸钙粉的实

际反应效率比0.058~0.075 mm碳酸钙粉提升25%,产品 w (残余钙)从改造前的5.10%降至1.42%以下;反应槽内壁结料速率显著降低,清理周期从15 d延长至180 d。

3.3 钙磷比自动控制与反应过程优化

钙磷比的稳定控制是保证产品总钙总磷指标的关键,需建立自动控制系统,同时优化反应过程参数,进一步提升反应完全性。

3.3.1 钙磷比自动控制

基于实验结论,钙磷比应控制在0.53~0.56范围内,兼顾产品总钙、总磷指标与生产容错率。

计量设备:在磷酸与碳酸钙乳液进入反应槽的进口管道上,分别安装高精度电磁流量计(型号:ABB FEP3000),测量范围为0~100 m^3/h ,精度 $\pm 0.2\%$,能够实时检测两种物料的流量。流量计与PLC系统联动,数据更新频率为1次/s,确保流量检测准确。

自动计算与调节:PLC系统根据设定的钙磷比(0.53~0.56),自动计算所需磷酸与碳酸钙乳液的流量比例,并通过调节进料泵变频器频率,控制两种物料的流量。例如,当设定钙磷比为0.55时,若碳酸钙乳液流量为50 m^3/h ,系统自动计算磷酸流量应为36.8 m^3/h ,并自动调节磷酸进料泵频率,使磷酸流量稳定在36.8 m^3/h 左右。为避免流量波动,设置流量偏差报警,当实际流量与设定流量偏差超过 $\pm 1\%$ 时,触发报警并自动调整变频器频率。

手动干预功能:系统保留手动干预功能,当原料纯度发生较大变化(如磷酸 P_2O_5 质量分数波动超过 $\pm 1\%$)时,操作人员可手动调整钙磷比设定值,确保产品总钙总磷指标达标。同时,系统具备历史数据存储功能,可查询近1年的钙磷比与流量数据,便于生产追溯与工艺优化。

3.3.2 反应过程参数优化

除原料参数外,反应温度、搅拌转速及反应时间等过程参数也会影响反应完全性,需结合实验结论进行优化。

(1) 反应温度:维持反应温度在92~95 $^{\circ}\text{C}$,该温度下反应速率较快,且不会导致过度结料。通过在反应槽夹套中通入饱和蒸汽加热,配备温度传感器(型号Pt100)实时检测槽内温度,温度偏差超 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 时,自动调节蒸汽阀门开度,确保温度稳定。

(2) 搅拌转速:将反应槽搅拌转速从1 000 r/min提升至1 200 r/min,增强物料混合效果,减少局部浓度不均现象。搅拌器采用双层桨叶设计,上层为

推进式桨叶,用于提升底部物料;下层为涡轮式桨叶,用于剪切分散物料,优化槽内流场分布,确保磷酸与碳酸钙乳液充分混合。

(3) 反应时间:将物料在反应槽内的停留时间从2 min延长至3 min,为反应提供更充足的时间。通过调整反应槽出口阀门开度,控制物料液位高度,从而调节停留时间。实验表明,延长反应时间后, w (游离酸)可进一步降低0.1~0.2百分点,且不会显著影响生产效率。

3.3.3 应用效果

钙磷比自动控制系统与反应过程优化方案在工厂3# MDCP生产线应用后,连续1个月跟踪检测显示:钙磷比波动范围从改造前的 ± 0.05 缩小至 ± 0.01 ,产品 w (总钙)稳定在13.0%~13.5%, w (总磷)稳定在22.0%~22.5%,均满足GB 22548—2017标准要求;结合反应参数优化, w (游离酸)稳定在0.74%~1.06%, w (残余钙)稳定在0.81%~1.42%,产品合格率从改造前的65.0%提升至99.5%。

4 生产效益与注意事项

4.1 生产效益

4.1.1 产品质量提升

在云南磷化集团有限公司磷化工事业部钙厂的3条MDCP生产线(总产能15万t/a)全面应用上述优化方案后,连续3个月跟踪检测显示,产品质量得到显著提升。

(1) 核心指标: w (游离酸)从改造前的2.5%~4.3%降至0.74%~1.06%, w (残余钙)从3.8%~5.1%降至0.81%~1.42%,均稳定满足 w (游离酸) $\leq 1.5\%$ 、 w (残余钙) $\leq 3.0\%$ 要求;产品 w (总钙)稳定在13.0%~13.5%, w (总磷)稳定在22.0%~22.5%,指标波动范围缩小80%,且满足GB 22548—2017《饲料添加剂 磷酸二氢钙》标准中对总磷、总钙的要求。

(2) 辅助指标:通过优化干燥工艺(提高干燥温度至120℃,延长干燥时间至30 min),产品 w (游离水)从改造前的1.8%~2.5%降至0.28%~1.63%,吸潮结块率从20%降至3%以下;客户投诉率从改造前的15%降至1%以下,产品市场认可度显著提升。

4.1.2 生产效率提升

(1) 设备运行效率提升。反应槽内壁结料速率大幅度降低,清理周期从改造前的15 d延长至180 d,每条生产线每年减少停产清理次数22次,累计增加有效生产时间440 h,3条生产线年新增产

能1.35万t,生产效率提升9%。

(2) 人工成本节约。设备清理频次减少,每条生产线的清理人工从8人/次降至2人/次,每年减少人工投入132人次,按每人200元计算,3条生产线年节约人工成本7.92万元;同时,磷酸浓度与钙磷比实现自动控制,减少操作人员,也可节约人工成本。

4.2 生产应用注意事项

4.2.1 关键设备维护

(1) 在线密度计:每周用1.60 g/mL标准密度液(由质检中心配制)校准1次,确保检测精度;每月拆解清洗传感器探头,去除表面附着的磷酸杂质,避免影响检测数据;每季度检查密度计电路连接情况,防止因腐蚀导致的线路故障。

(2) 超细粉碎机:每运行100 h检查分级筛磨损情况,筛网寿命约500 h,发现破损及时更换,防止粗颗粒混入;每日生产结束后,用压缩空气清理粉碎机内部残留碳酸钙粉,避免碳酸钙粉受潮结块堵塞粉碎腔;每半年对粉碎机轴承进行润滑保养,使用高温润滑脂(型号SKF LGMT 2),延长轴承使用寿命。

(3) 电磁流量计:每月对流量计进行零点校准,确保流量检测准确;每季度检查电极表面污染情况,若有结垢,用稀盐酸(质量分数5%)清洗,避免影响测量精度;每年进行一次全面校验,邀请专业机构对流量计精度进行检测,偏差超过 $\pm 0.5\%$ 时及时维修或更换。

(4) 搅拌器:每月检查搅拌桨叶磨损情况,桨叶边缘磨损超过5 mm时及时修补或更换;每季度检查搅拌轴密封情况,若有泄漏,更换机械密封件;每年对搅拌电机进行绝缘检测,确保电机能够安全运行。

4.2.2 工艺参数监控

(1) 实时监控指标:在中控室设置实时监控界面,显示磷酸浓度(每10 min更新1次)、钙磷比(实时显示)、反应温度(实时显示)、搅拌转速(实时显示)等关键参数,并设置上下限报警:磷酸质量浓度超1.61 g/mL或低于1.59 g/mL、钙磷比超0.56或低于0.53、反应温度超95℃或低于92℃时,触发声光报警,提醒操作人员及时处理。

(2) 定期检测指标:每2 h取样检测碳酸钙乳液粒度(采用激光粒度分析仪),确保粒度符合要求;每4 h检测产品游离酸与残余钙含量,及时发现指标异常;每日对磷酸 P_2O_5 含量与碳酸钙纯度进

行检测,若纯度波动超过 $\pm 1\%$,及时调整钙磷比设定值。

4.2.3 异常情况处理预案

(1) 磷酸浓度突升:若在线密度计检测到磷酸质量浓度突然升至 1.65 g/mL 以上,立即开启工艺水紧急补水阀,将其降至 1.61 g/mL 以下。

(2) 反应槽结料预警:若反应槽搅拌电流突升 10% 以上(如从 50 A 升至 55 A),判断为槽壁结料,无需停机,向反应槽内增加磷酸(约为槽容积的 5%),使槽内形成强酸环境,保持搅拌溶解结料,直至电流恢复正常。

5 结论

(1) 原料磷酸浓度与碳酸钙粉粒度是影响磷酸钙盐产品游离酸与残余钙含量的关键因素:适当降低磷酸质量浓度(控制在 $1.59\sim 1.61\text{ g/mL}$),可减少磷酸中杂质对反应的干扰,促进原料反应完全;采用粒度 0.038 mm 碳酸钙粉,可增大比表面积,减少传质阻力,进一步提升反应效率;二者协同使用时效果更佳,能将产品 w (残余钙)控制在 1.42% 以下, w (游离酸)控制在 1.06% 以下,均满足 w (游离酸) $\leq 1.5\%$ 、 w (残余钙) $\leq 3.0\%$ 要求。

(2) 改变原料钙磷比对产品游离酸与残余钙含量无直接调控作用,其主要影响产品总钙与总磷含量,实际生产中应根据产品化学计量比与原料纯度,将钙磷比控制在 $0.53\sim 0.56$,所得产品满足GB 22548—2017对饲料添加剂磷酸二氢钙中总磷、总钙的要求,兼顾产品指标与生产容错率。

(3) 将实验成果转化为生产应用方案,通过建立磷酸浓度精准调控系统、优化碳酸钙粉粉碎与制乳工艺、实现钙磷比自动控制及反应过程参数优化,可显著提升产品质量与生产效益:产品合格率从 65.0% 提升至 99.5% ,设备清理周期从 15 d 延长至 180 d ,效益显著。

[参考文献]

[1] 徐刚.饲料级磷酸氢钙Ⅲ型在畜禽配合饲料中的应用[J].饲料博览,2011(2):18-20.
XU G. Application of Feed Grade Dicalcium Phosphate Ⅲ in Feed

of Livestock[J]. Feed Review, 2011(2):18-20.

[2] 龚家竹.湿热磷化工耦合绿色生产饲料磷酸盐技术[J].无机盐工业,2020,52(12):50-54.
GONG J Z. Green production technology of feed phosphate of coupling by phosphate rock, wet process phosphoric acid and yellow phosphorus production tail gas [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(12): 50-54.

[3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.饲料添加剂 磷酸二氢钙:GB 22548—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.

[4] 云南磷化集团有限公司.高品质饲料磷酸钙盐高效生产关键技术研发及产业化应用[J].云南科技管理,2023,36(2):66-67.

[5] 许磊,周江润,曹剑,等.饲料级磷酸钙盐生产中混合反应搅拌器结料原因分析及改进措施[J].磷肥与复肥,2019,34(1):25-27.
XU L, ZHOU J R, CAO J, et al. Cause analysis and improvement measures of scaling in mixing reaction agitator for feed-grade calcium phosphate production [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2019, 34(1): 25-27.

[6] 陈红琼,马航.粒状重过磷酸钙游离酸控制工业试验研究[J].无机盐工业,2021,53(1):59-61.
CHEN H Q, MA H. Industrial test on control of free acid in granular tripe superphosphate [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(1): 59-61.

[7] 朱剑锋.一种饲料级磷酸钙盐生产新工艺的研发[J].硫磷设计与粉体工程,2020(3):43-46.
ZHU J F. Research and Development of A Novel Process for Feed Grade Calcium Phosphate [J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2020(3):43-46.

[8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.碳酸钙分析方法:GB/T 19281—2014[S].北京:中国标准出版社,2014.

[9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.化工产品中水分测定的通用方法 干燥减量法:GB/T 6284—2006[S].北京:中国标准出版社,2006.

[10] 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.

[11] 刘正东,杨卓艳,姜威.饲料级磷酸钙盐干燥风量计算方法探析[J].磷肥与复肥,2022,37(4):31-33.
LIU Z D, YANG Z Y, JIANG W. Analysis on calculating method of drying air volume for feed grade calcium phosphate [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022, 37(4): 31-33.

[12] 吴宏富.智能磨粉机专家又添新利器南通利元亨新型智能雷蒙磨获国家发明专利[J].当代化工,2021,50(4):948.