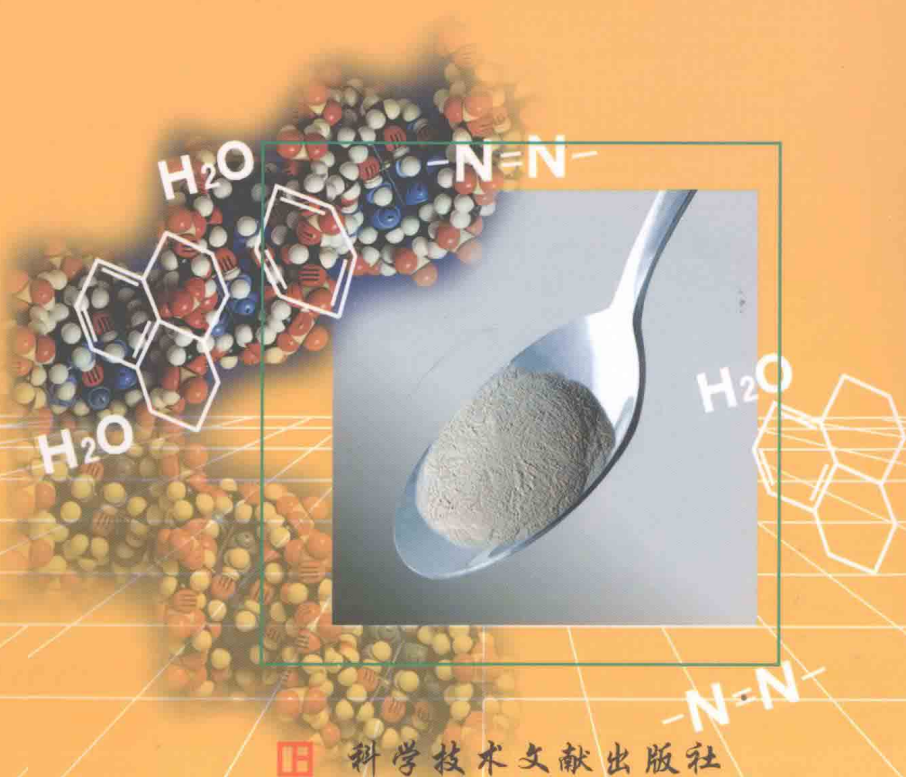


精细化工品实用生产技术手册

饲料添加剂 制造技术

SI LIAO TIAN JIA JI ZHI ZAO JI SHU

韩长日 吴伟雄 [主 编]



科学技术文献出版社

精细化工品实用生产技术手册

饲料添加剂制造技术

韩长日 吴伟雄 主 编

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北 京

图书在版编目(CIP)数据

饲料添加剂制造技术/韩长日,吴伟雄主编.-北京:科学技术文献出版社,2011.2

(精细化工品实用生产技术手册)

ISBN 978-7-5023-6747-3

I. ①饲… II. ①韩… ②吴… III. ①饲料添加剂-生产工艺-技术手册 IV. ①S816.7-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 182319 号

出 版 者 科学技术文献出版社

地 址 北京市复兴路 15 号(中央电视台西侧)/100038

图书编务部电话 (010)58882938,58882087(传真)

图书发行部电话 (010)58882866(传真)

邮 购 部 电 话 (010)58882873

网 址 <http://www.stdph.com>

E-mail:stdph@istic.ac.cn

策 划 编 辑 陈家显

责 任 编 辑 陈家显

责 任 校 对 唐 炜

责 任 出 版 王杰馨

发 行 者 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销

印 刷 者 北京国马印刷厂

版 (印) 次 2011 年 2 月第 1 版第 1 次印刷

开 本 850×1168 32 开

字 数 383 千

印 张 15.75

印 数 1~4000 册

定 价 32.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

本书介绍了 24 种饲料用氨基酸和维生素添加剂、19 种矿物质添加剂、13 种食欲增进剂、17 种抗菌剂、19 种驱虫剂、12 种饲料贮存添加剂、12 种其他饲料添加剂和 95 种复配型饲料添加剂的制造技术。对每个品种的产品性能、生产方法、生产配方、生产流程、生产工艺、产品标准、产品用途都做了全面系统的阐述。是一本内容丰富、资料翔实、实用性很强的技术操作工具书。

本书对从事精细化工品特别是饲料添加剂研制开发的科技人员、生产人员,以及高等院校应用化学、精细化工等专业的师生都具有参考价值。

科学技术文献出版社是国家科学技术部系统唯一一家中央级综合性科技出版机构,我们所有的努力都是为了使您增长知识和才干。

前言

《精细化工品实用生产技术手册》是一套有关精细化学品的技术性系列丛书。它包括有机化学品、无机化学品和复配型化学品,按照印染与橡塑助剂、日用化工品、涂料、药物、农药、香料与食品添加剂、染料、颜料与色料、电子化学品与信息化学品、胶粘剂、精细有机中间体、洗涤剂、表面活性剂和表面处理剂、皮革纺织及造纸化学品、建筑用化学品、化妆品、精细无机化学品、饲料添加剂、石油化学助剂与石油产品、农用化学品等分册出版。

本书为饲料添加剂分册,介绍了 24 种饲料用氨基酸和维生素添加剂、19 种矿物质添加剂、13 种食欲增进剂、17 种抗菌剂、19 种驱虫剂、12 种饲料贮存添加剂、12 种其他饲料添加剂和 95 种复配型饲料添加剂的制造技术。对每个品种的产品性能、生产方法、生产配方、生产流程、生产工艺、产品标准、产品用途都做了全面系统的阐述。本书在编写过程中,参阅和引用了大量国内外专利及技术资料,章末和书末列出了一些主要参考文献,以便读者进一步查阅。

应当强调的是,在进行饲料添加剂产品的开发生产

时,应当遵循先小试,再中试,然后进行工业性试产的原则,以便掌握足够的生产经验和控制参数。同时,要特别注意生产过程中的防火、防爆、防毒、防腐以及生态环境保护等相关问题,并采取相应有效的防范措施,以确保安全顺利地生产。

本书由韩长日、吴伟雄主编,参加本书编写的有韩长日、吴伟雄、宋小平、陈思浩、顾贫、陈光英、毕和平、虞俊等。

本书在编写过程中,得到了科学技术文献出版社、国家自然科学基金(20862005)、上海市高校知识创新工程建设项目(JZ0904)、海南师范大学、上海工程技术大学的大力支持,陈家显先生对全书的组稿进行了精心策划,在此,一并表示衷心感谢。

限于编者水平,疏漏和不妥之处,在所难免,恳请广大读者和同仁提出批评与建议。

编 者

目 录

第 1 章 氨基酸和维生素添加剂

.....	(1)
1.1 L-赖氨酸	(1)
1.2 甘氨酸	(7)
1.3 L-胱氨酸	(9)
1.4 DL-蛋氨酸	(14)
1.5 DL-色氨酸	(18)
1.6 DL-苏氨酸	(24)
1.7 维生素 A	(28)
1.8 维生素 B ₁	(33)
1.9 维生素 B ₂	(39)
1.10 维生素 B ₆	(44)
1.11 维生素 C	(47)
1.12 维生素 E	(51)
1.13 维生素 C 磷酸酯镁	(56)
1.14 维生素 B ₁₂	(58)
1.15 维生素 D ₃	(61)
1.16 维生素 K ₃	(64)
1.17 生物素	(67)
1.18 烟酸	(69)

1.19 叶酸	(74)
1.20 肌醇	(78)
1.21 烟酰胺	(83)
1.22 L-肉碱	(85)
1.23 氯化胆碱	(88)
1.24 泛酸钙	(91)

第 2 章 矿物质添加剂

2.1 磷酸氢二钠	(101)
2.2 磷酸二氢钠	(102)
2.3 氧化锌	(103)
2.4 硫酸锰	(107)
2.5 氯化钴	(109)
2.6 碳酸钙	(111)
2.7 葡萄糖酸锌	(114)
2.8 硫酸锌	(117)
2.9 葡萄糖酸亚铁	(122)
2.10 富马酸亚铁	(124)
2.11 碘化钾	(127)
2.12 磷酸二氢钾	(129)
2.13 硫酸镁	(131)
2.14 硫酸铜	(133)

2.15 葡萄糖酸铜	(136)	4.12 杆菌肽	(224)
2.16 亚硒酸钠	(140)	4.13 林肯霉素	(226)
2.17 硫酸亚铁	(141)	4.14 黄霉素	(230)
2.18 硫酸钴	(143)	4.15 北里霉素	(233)
2.19 碘酸钙	(145)	4.16 粘杆菌素	(235)
第3章 食欲增进剂	(149)	4.17 三甲氧苄氨嘧啶	(238)
3.1 乙酸乙酯	(149)	第5章 驱虫剂	(245)
3.2 丁酸乙酯	(152)	5.1 磺胺喹噁啉	(245)
3.3 香兰素	(154)	5.2 增产灵	(247)
3.4 日落黄	(159)	5.3 甲苯咪唑	(250)
3.5 胭脂红	(163)	5.4 甲硝咪唑	(255)
3.6 食用柠檬黄	(166)	5.5 盐霉素盐	(258)
3.7 苋菜红	(170)	5.6 海南霉素	(262)
3.8 β -胡萝卜素	(173)	5.7 马杜霉素铵盐	(264)
3.9 姜黄色素	(176)	5.8 盐酸氨吡啉	(266)
3.10 苹果酸	(180)	5.9 尼卡巴嗪	(270)
3.11 乳酸	(184)	5.10 呋喃唑酮	(274)
3.12 L-谷氨酸	(190)	5.11 氯羟吡啶	(276)
3.13 糖精	(194)	5.12 盐酸氯苯胍	(279)
第4章 抗菌剂	(201)	5.13 氢溴酸常山酮	(282)
4.1 饲用土霉素	(201)	5.14 氯硝柳胺	(289)
4.2 饲用金霉素	(202)	5.15 酒石酸锑钾	(291)
4.3 喹乙醇	(203)	5.16 吩噻嗪	(292)
4.4 磺胺喹噁啉	(205)	5.17 丙硫苯咪唑	(295)
4.5 磺胺二甲嘧啶	(208)	5.18 吡嗪酮	(297)
4.6 二甲氧苄氨嘧啶	(209)	5.19 球痢灵	(304)
4.7 肿酸苯胺	(211)	第6章 饲料贮存添加剂	(310)
4.8 洛克沙生	(214)	6.1 丁基羟基茴香醚	(310)
4.9 磺胺甲基异噁唑	(218)	6.2 D-异抗坏血酸钠	(315)
4.10 磺胺嘧啶	(220)		
4.11 泰乐霉素	(222)		

6.3 苯甲酸	(318)	8.5 鱼饲料添加剂	(382)
6.4 山梨酸	(322)	8.6 高蛋白鱼饲料	(383)
6.5 山梨酸钾	(323)	8.7 淡水鱼用饲料	(383)
6.6 没食子酸丙酯	(325)	8.8 草鱼出血病防治饲料	(384)
6.7 丙酸	(329)	8.9 草鱼混配饲料	(384)
6.8 脱氢醋酸	(332)	8.10 青鱼混合配饲料	(385)
6.9 丙酸钙	(334)	8.11 鲤科鱼类饲料	(386)
6.10 乙氧喹	(335)	8.12 幼仔鱼虾饲料	(388)
6.11 双乙酸钠	(337)	8.13 鳊鱼复配饲料	(389)
6.12 富马酸二甲酯	(340)	8.14 团头鲂复配饲料	(389)
第7章 其他饲料添加剂	(346)	8.15 金鱼复配饲料	(390)
7.1 胰酶	(346)	8.16 鱼饲料矿物质添加剂	(390)
7.2 胃蛋白酶	(350)	8.17 鱼饲料用维生素添加剂	(391)
7.3 淀粉酶	(353)	8.18 鳗用饲料	(393)
7.4 果胶酶	(357)	8.19 对虾喂养饲料	(395)
7.5 葡萄糖氧化酶	(360)	8.20 甲鱼人工饲料	(395)
7.6 植酸酶	(362)	8.21 蟹用复配饲料	(396)
7.7 水解蛋白粉	(363)	8.22 水产养殖增长剂	(396)
7.8 磷酸脲	(365)	8.23 蛋鸡饲料添加剂	(397)
7.9 缩二脲	(367)	8.24 肉鸡复合添加剂	(398)
7.10 饲料酵母	(368)	8.25 鸡用饲料添加剂	(399)
7.11 饲料酵母粉	(374)	8.26 鸡饲料矿物质添加剂	
7.12 硝呋烯腙	(375)		
第8章 复配型饲料添加剂	(378)		
8.1 鱼用饲料添加剂 ...	(378)		
8.2 非洲鲫鱼饲料	(379)		
8.3 非洲鲫鱼配合饲料	(380)		
8.4 多孔性鱼饲料	(381)		

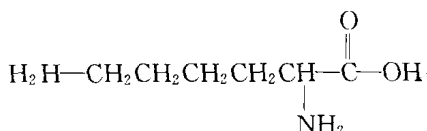
- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| (400) | 8.48 鸭饲料添加剂 (434) |
| 8.27 产蛋鸡饲料用矿物质 | 8.49 雏鹅复配饲料 (435) |
| 添加剂 (404) | 8.50 肉鹅复配饲料 (436) |
| 8.28 家禽饲料用矿物质 | 8.51 种鹅复配饲料 (436) |
| 添加剂 (405) | 8.52 产蛋鹅复配饲料 |
| 8.29 鸡用复合维生素 | (437) |
| 添加剂 (406) | 8.53 奶牛饲料添加剂 |
| 8.30 啤酒花鸡饲料 (414) | (437) |
| 8.31 促卵素 1 号 (415) | 8.54 乳牛饲料添加剂 |
| 8.32 鸡用药物添加剂 | (438) |
| (415) | 8.55 小牛饲料 (438) |
| 8.33 家禽用中药制剂 | 8.56 肉用犊牛人工乳 |
| (416) | 添加剂 (439) |
| 8.34 蛋壳粉饲料添加剂 | 8.57 哺乳期犊牛人工乳 |
| (418) | (440) |
| 8.35 肉用仔鸡配合饲料 | 8.58 牛用复配精饲料 |
| (418) | (441) |
| 8.36 产蛋鸡用饲料 (419) | 8.59 猪用维生素预混剂 |
| 8.37 雏鸡用饲料 (421) | (443) |
| 8.38 野鸡混合配饲料 | 8.60 猪用胆碱饲料添加剂 |
| (421) | (443) |
| 8.39 山鸡育肥饲料 (423) | 8.61 瘦肉型猪配合饲料 |
| 8.40 火鸡用复合维生素 | (444) |
| 添加剂 (425) | 8.62 母猪饲料预混剂 |
| 8.41 乌鸡复配饲料 (428) | (445) |
| 8.42 肉鸽复配饲料 (428) | 8.63 仔猪维生素预混剂 |
| 8.43 鹌鹑复配饲料 (429) | (446) |
| 8.44 笼鸟复配饲料 (430) | 8.64 肉猪饲料用预混剂 |
| 8.45 鸭饲料添加剂 (431) | (447) |
| 8.46 肉鸭混配饲料 (432) | 8.65 仔猪饲料添加剂 |
| 8.47 蛋鸭复配饲料 (433) | (448) |

8.66 猪饲料用维生素预混剂	(449)	8.81 猫用复合饲料	(473)
8.67 猪用维生素-微量元素添加剂	(450)	8.82 水貂用复合添加剂	(474)
8.68 猪用矿物质添加剂	(454)	8.83 水貂用复配饲料	(475)
8.69 仔猪人造乳	(458)	8.84 狐用复配饲料	(477)
8.70 猪用复配饲料	(459)	8.85 蟋蟀配饲料	(478)
8.71 绵羊饲料添加剂	(464)	8.86 凤蝶混配饲料	(479)
8.72 羊饲料添加剂	(464)	8.87 蚕用氨基酸添加剂	(479)
8.73 马饲料添加剂	(466)	8.88 桑蚕人工饲料添加剂	(480)
8.74 马饲料复配添加剂	(466)	8.89 人造养蚕饲料	(481)
8.75 白鼠用氨基酸添加剂	(467)	8.90 家畜寄生虫防治剂	(482)
8.76 白鼠饲料添加剂	(468)	8.91 中草药饲料添加剂	(482)
8.77 兔用氨基酸添加剂	(470)	8.92 松针粉饲料	(485)
8.78 兔用复配型精饲料	(471)	8.93 氯化胆碱饲料	(486)
8.79 狗用复配饲料	(472)	8.94 饲料防霉剂	(486)
8.80 猫用氨基酸添加剂		8.95 羽毛粉	(487)
		参考文献	(488)

第 1 章 氨基酸和维生素添加剂

1.1 L-赖氨酸

L-赖氨酸(L-Lysine)又称 L-己氨酸、L-2,6-二氨基己氨酸(L-2,6-Diamino hexanoic acid)、L- α , ϵ -二氨基己氨酸。分子式 $C_6H_{14}N_2O_2$, 分子量 146.19。结构式为:



【产品性能】 无色针状结晶。224 °C 分解, 在 210 °C 变黑。极易溶于水, 微溶于醇, 不溶于乙醚。在空气中吸收二氧化碳。比旋度 +14.6 (C=6.5), +25.9° (23 °C, 2% 6NH₄Cl 中)。本品是人类和动物生长必需的氨基酸。无毒。易潮解, 其盐酸盐较稳定。

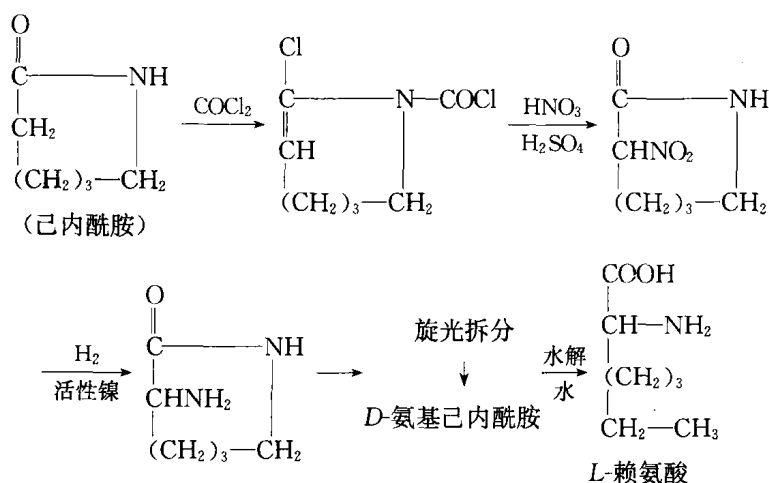
【生产方法】

(1) 蛋白质水解抽提法 一般以血粉为原料, 用 25% 硫酸水解, 水解液用石灰中和, 过滤去渣。滤液真空浓缩, 然后过滤除去不溶解的中性氨基酸, 在热滤液中加入苦味酸, 冷却至 5 °C, 保温 12~16 h, 析出 L-赖氨酸苦味酸盐结晶, 冷水洗涤后, 结晶用水重新溶解, 加盐酸生成赖氨酸盐酸盐, 滤去苦味酸, 滤液浓缩结晶, 得赖氨酸盐酸盐。

(2) 直接发酵法 这是目前赖氨酸工业生产的主要方法。该法利用微生物的代谢调节突变株、营养要求性突变株(突变株的 L-赖氨酸生物合成代谢调节部分或完全被解除), 以淀粉水解糖、糖蜜、醋酸、乙醇等原料直接发酵生成 L-赖氨酸。

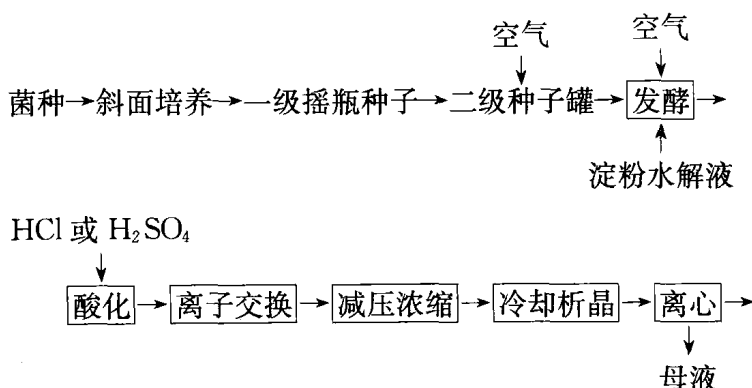
(3) 酶法 利用微生物产生的 *D*-氨基己内酰胺外消旋酶使 *D*型氨基己内酰胺转化为 *L*型氨基己内酰胺;再经 *L*-氨基己内酰胺水解酶作用生成 *L*-赖氨酸。*D*-氨基己内酰胺外消旋酶产生菌有奥贝无色杆菌、裂环无色杆菌、粪产碱杆菌等。具有 *L*-氨基己内酰胺水解酶的菌种有劳伦隐球酵母、土壤假丝酵母、丝孢酵母等。

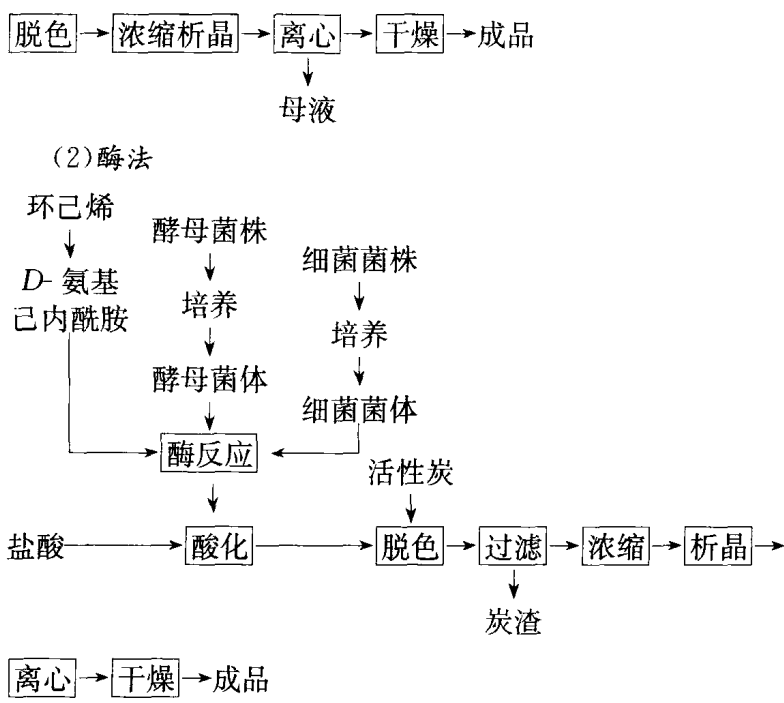
(4) 合成法 以己内酰胺为原料,得到外消旋赖氨酸,经拆分得 *L*-赖氨酸。



【生产流程】

(1) 直接发酵法





【生产工艺】 种子培养是逐级扩大的，一般分两级：一级摇瓶种子；二级种子罐、发酵罐。种子培养包括配料、灭菌、接种、培养、检查等步骤。

在赖氨酸发酵生产时，通过控制培养物中的生物素，L-苏氨酸和 L-甲硫氨酸的含量、温度、pH、溶解氧（通风量、搅拌速度）等条件保证 L-赖氨酸生产菌大量积累赖氨酸。赖氨酸发酵时间以 16~20 h 为界，分为前、后两个时期，前期为菌体生长期；后期为赖氨酸生成期。两个时期温度、pH、溶氧浓度的控制稍有差异：

	前期	后期
温度(℃)	一般 30~32	一般 32~34
pH	6.5~7.5	6.5~7.5
通风量和搅拌速度(V/V)		1 : 0.3
(10 m ³ 发酵罐, r/min)		170~180

从发酵液中提取 *L*-赖氨酸主要包括离子交换、真空浓缩、中和析晶、脱色重结晶、干燥等步骤。

发酵结束,将发酵液加热升温至 80 ℃,保温 10 min,灭菌体,冷却,加工业盐酸或工业硫酸调 pH 至 2.0。含赖氨酸量高的发酵液,需适当稀释。然后,上柱液带菌体从树脂下部进料至一定液面高度,为防止菌体堵塞,进行真空抖料(柱阀关闭,从顶上抽真空,急开下口,则柱内树脂向上翻动),待树脂充分扩散后,开始进行反交换,料液不断地从底部向上流动通过离子交换树脂层。在此过程中,使树脂保持松动。此操作称为倒上柱或反吸附。另一种上柱方式是将已灭活的发酵液用自动排渣高速离心机离心,除去菌体和固形物,清液调 pH 并适当稀释后从树脂柱上部进料,自上而下通过树脂层,即正上柱(或称正吸附)。发酵液不除菌体进行正吸附时,离子柱上部要加压,避免菌体堵塞树脂层。

吸附过程中,控制上柱液的流速,每分钟流出量约为树脂体积的 1/100,并随时测定流出液的 pH,当流出液 pH 降至 4.5,停止上柱,同时用茚三酮溶液检查流出液是否含有赖氨酸。

交换完毕,饱和树脂用水正、反冲洗排污,使树脂充分扩散,冲至流出液澄清透明,pH 呈中性为止。

先用 1 mol/L 氨水洗脱,当流出液 pH 达到 8.0 时改用 2 mol/L 氨水进行洗脱。洗脱过程是吸附的逆过程,在洗脱过程中,洗脱液流速要控制在每小时 1 倍树脂体积量。流速太快,往往洗脱高峰不集中,拖尾长,部分赖氨酸尚未洗脱下来,pH 就上升了,结果尾液中 *L*-赖氨酸含量较多。

洗脱时经常检查流出液的 pH 和浓度变化。按流出液的 pH 和赖氨酸含量分成 3 个流分,分段收集。

首先是 pH 低于 9.0 的流出液为前流分,其 *L*-赖氨酸含量低,供配下次洗脱用氨水。

其次是 pH9.5~13 的流出液,其赖氨酸含量高,平均含量为

6%~7%，高峰区流出液的赖氨酸含量可达16%~20%。此部分流出液为高流分，直接送下道工序进行真空浓缩。

第三部分是紧接着第二部分收集的洗脱液为尾流分，其赖氨酸含量低，而铵离子量较高，可以重回离子交换柱或供配下次洗脱用氨水。

离子交换操作也可采用多柱串联离子交换，可提高离子交换收率约5%。

因洗脱液中赖氨酸浓度较低，而铵离子含量较高，所以需要减压浓缩驱氨，提高L-赖氨酸浓度。通常采用中央循环管蒸发器、膜式蒸发器及双效、三效蒸发器。浓缩前，物料用浓盐酸调pH至8.0，真空浓缩温度为60~65℃，真空度 8.6×10^4 Pa以上。物料浓缩至22°Be'（L-赖氨酸含量约90%）。氨回收装置与蒸发器相连接，在浓缩过程中，回收淡氨水。

浓缩液放入中和罐，边搅拌、边加入工业盐酸，调pH至4.8，然后将物料放入结晶罐，罐夹套内通入冷水，缓慢冷却物料，使冷却面与液体间的温差不超过10℃，温差过大，冷却面上溶液产生局部过饱和而使晶体沉积在结晶罐内壁上。当物料温度降至10℃左右，保温结晶10~12 h。在结晶过程中需要适当搅拌以促进晶体的相对运动，从而加速结晶速度；搅拌还可以使溶液浓度保持均匀，晶体与母液均匀接触，有利于晶体长大并大小均一。通常在结晶罐底部装有锚式搅拌器，搅拌速度为10~20r/min。离心分出含1分子结晶水的L-赖氨酸盐酸盐粗品。

含1分子结晶水的赖氨酸盐酸盐晶体以2.5~3倍量无离子水溶解，使溶液的L-赖氨酸含量为30%~35%。活性炭用量是根据活性炭脱色能力的强弱及粗赖氨酸晶体的色泽深浅程度而定。一般为粗赖氨酸晶体质量的3%~5%。

活性炭脱色时，溶液的温度及脱色时间对脱色效果有一定的影响。在较高温度下，分子运动速度加快，溶液的黏度减少，降低

了分子运动的阻力,这样,有利于吸附过程的进行。脱色过程时间长,被吸附物质分子与活性炭表面的接触机会增多,有利于吸附作用。脱色温度控制在 $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,脱色时间 1 h。然后,趁热用框压滤机过滤并用水洗涤,合并滤液和洗涤液,真空浓缩至 $22^{\circ}\text{Be}'$,放冷,结晶。

得到的 L-赖氨酸盐酸盐精品用真空干燥或热风干燥或远红外线干燥,于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥至含水量 $\leq 0.1\%$ 。

【产品标准】

指标名称	饲用级	食用级	药用级
纯芳(含量,%)	≥ 98	≥ 98.5	≥ 98.5
溶液 pH	$5.0\sim 6.0$	$5.6\sim 6.0$	$5.6\sim 6.0$
比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$	$+18.0^{\circ}\sim 22.0^{\circ}$	$+19.0^{\circ}\sim 21.5^{\circ}$	$+20.5^{\circ}\sim 21.5^{\circ}$
干燥失重(%)	≤ 1.5	≤ 0.6	≤ 0.1
灼烧残渣(%)	≤ 0.5	≤ 0.3	≤ 0.1
氯化物(Cl^- ,%)	—	$19.0\sim 19.6$	$19.1\sim 19.5$
铵盐(NH_4^+ ,%)	≤ 0.04	≤ 0.02	≤ 0.02
硫酸盐(SO_4^{2-} ,%)	—	≤ 0.03	≤ 0.03
铁(Fe,mg/kg)	—	—	≤ 30
砷(As,mg/kg)	≤ 2	≤ 2	≤ 2
重金属(以 Pb 计,mg/kg)	≤ 30	≤ 20	≤ 10
纸层析	一点 (点样 10 mg)	一点 (点样 30 mg)	一点 (点样 50 mg)
热源	—	—	无

【产品用途】 营养增补剂。是人体和动物的必需营养。动物蛋白质中含量较高,作为食物添加剂能有效地提高蛋白质利用率,提高食物的营养价值。广泛用于食品和饲料添加剂中。添加标准量:100 g 面粉可添加 150 mg;100 g 面包中可添加 100 mg。也用