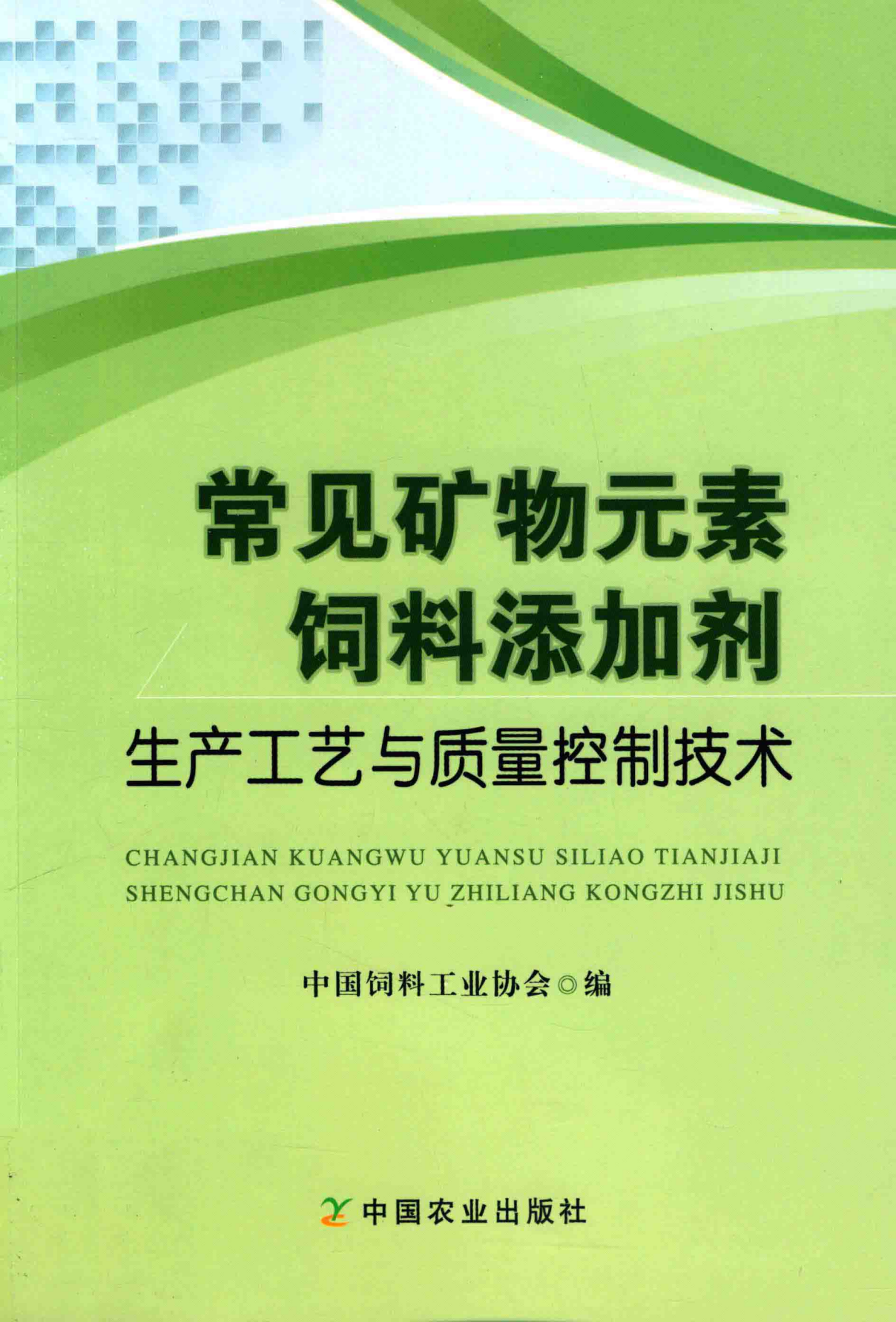




常见矿物元素 饲料添加剂

生产工艺与质量控制技术

CHANGJIAN KUANGWU YUANSU SILIAO TIANJIAJI
SHENGCHAN GONGYI YU ZHILIANG KONGZHI JISHU

中国饲料工业协会◎编

 中国农业出版社

CHANGJIAN KUANGWU YUANSU SILIAO TIANJIAJI

SHENGCHAN GONGYI YU ZHILIANG KONGZHI JISHU

常见矿物元素

饲料添加剂

生产工艺与质量控制技术

中国饲料工业协会 编

中国农业出版社

《常见矿物元素饲料添加剂生产工艺与质量控制技术》

编委会名单

主 编：杨振海

副 主 编：刘连贵 沙玉圣

参编人员（按姓名笔画排序）：

王凯强 石 波 吕 林 乔 宇

刘海良 李大鹏 张庆媛 张丽阳

张建云 张晓宇 罗绪刚 单丽燕

胡广东 彭 晴 栗胜兰 廖秀冬

审稿人员：常碧影 张明森 李祥明

图书在版编目 (CIP) 数据

常见矿物元素饲料添加剂生产工艺与质量控制技术/
中国饲料工业协会编. —北京: 中国农业出版社,
2017.8

ISBN 978-7-109-23079-8

I. ①常… II. ①中… III. ①矿物质饲料—饲料添加
剂—生产工艺—质量控制 IV. ①S816.71

中国版本图书馆CIP数据核字 (2017) 第144405号

中国农业出版社出版
(北京市朝阳区麦子店街18号楼)
(邮政编码 100125)
责任编辑 刘 伟 杨晓改

北京中科印刷有限公司印刷 新华书店北京发行所发行
2017年8月第1版 2017年8月北京第1次印刷

开本: 720mm×1000mm 1/16 印张: 10.75

字数: 150千字

定价: 98.00元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

2013年底，为贯彻落实《国务院关于取消和下放一批行政审批项目的决定》（国发〔2013〕44号），农业部将“设立饲料添加剂、添加剂预混合饲料生产企业审批”项目下放至省级人民政府饲料管理部门。为做好饲料和饲料添加剂生产许可技术支持工作，帮助指导省级饲料管理部门做好饲料添加剂生产许可技术评审工作，确保饲料行政许可下放后的有效衔接，我们遴选了硫酸铜、碱式氯化铜、硫酸锌、氧化锌、亚硒酸钠、乳酸钙、吡啶甲酸铬、蛋氨酸锌络（螯）合物、蛋氨酸锰络（螯）合物、蛋氨酸铜络（螯）合物、蛋氨酸铁络（螯）合物、甘氨酸铁络合物12种常见矿物元素饲料添加剂，对其生产工艺与质量控制技术进行研究，组织编写了《常见矿物元素饲料添加剂生产工艺与质量控制技术》一书，供饲料管理相关工作人员参考。

本书共12部分，介绍了上述12种饲料添加剂生产工艺与质量控制技术。每部分包括产品概述、物化特性、生产工艺、质量检验和控制、原料及产品仓储要求、产品应用及发展趋势等主要内容。

由于本书由多位作者执笔，取材详简及撰写风格有所不同，加之编写时间较短，虽然在统稿时做了一定的调整，但内容上仍可能存在不妥之处，恳请同行专家和广大读者指正。

编委会

2017年1月

前言

一、硫酸铜	1
二、碱式氯化铜	19
三、硫酸锌	33
四、氧化锌	47
五、亚硒酸钠	63
六、乳酸钙	76
七、吡啶甲酸铬	89
八、蛋氨酸锌络（螯）合物	102
九、蛋氨酸锰络（螯）合物	113
十、蛋氨酸铜络（螯）合物	123

十一、蛋氨酸铁络（螯）合物135

十二、甘氨酸铁络合物147

主要参考文献.....161

一、硫酸铜

01

《常见矿物元素饲料添加剂生产工艺与质量控制技术》

CHAPTER 01

硫酸铜

(一) 概述

1. 国内生产现状 铜是动物生产过程中不可缺少的一种重要营养元素。硫酸铜是养殖动物饲料所需要的重要微量元素类添加剂。2015年，我国饲料添加剂硫酸铜的总产量约为2.8万吨。至2016年，全国获得饲料添加剂硫酸铜生产许可证的生产企业共计有25家，主要分布在吉林、黑龙江、河北、山东、江苏、湖南、江西、福建、广东、广西、四川、云南计12个省（自治区）（图1-1）。其中，湖南有6家，广东有5家，分别占总数的24%和20%，为国内生产饲料添加剂硫酸铜的主要省份。

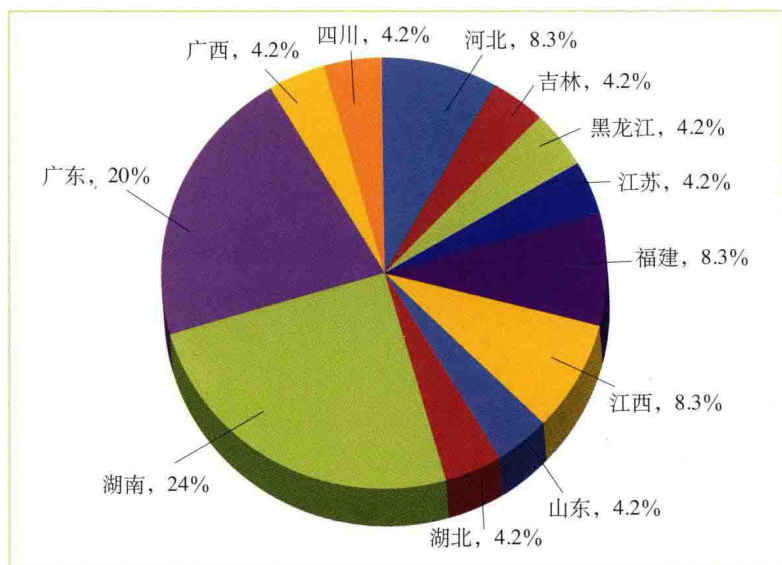


图1-1 全国饲料添加剂硫酸铜生产企业分布图

国内饲料添加剂硫酸铜的生产主要采用IT行业产生的废弃蚀刻液为原料,经过酸、碱性蚀刻液中和,精制除杂、结晶、干燥获得饲料级硫酸铜的工艺技术。不同的含铜蚀刻液原料会有不同的工艺调整,但是主体工艺路线没有太大的变化。另外,一些企业会采用经废弃蚀刻液生产的工业级硫酸铜为原料,通过气流干燥的方式,将其加工成饲料级硫酸铜。

2. 产品功效 农业部批准使用的饲料级硫酸铜有两种形态,分别是一水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),主要为养殖动物提供所需铜元素。硫酸铜对于促进养殖动物生长发育、提高其生产性能有着十分重要的意义,主要表现为:

(1) 铜离子作为重要的造血元素之一,参与维持铁的正常代谢,催化铁参与血红蛋白的合成,促进生长早期红细胞的成熟,促进骨髓生成红细胞,与红细胞和血红蛋白的形成密切相关。动物体内长时间缺铜会导致铁吸收受阻而发生贫血,如猪和羔羊为低色素小红细胞性贫血、鸡为正常红细胞性贫血、奶牛和母羊为低色素和大红细胞性贫血。

(2) 铜离子是畜禽机体内多种金属酶的组成成分,可直接参与体内能量和物质代谢,与组织中的过氧化氢酶、细胞色素C和细胞色素氧化酶含量有关,还具有催化铁的络合作用和促进蛋氨酸吸收作用。适当的铜离子浓度能够激活胃蛋白酶,提高畜禽的消化机能。

(3) 铜离子参与动物的成骨过程。缺铜会引起骨质中的胶原纤维合成受阻,骨骼发育受影响,骨质疏松,长骨易碎。

(4) 铜离子还与动物体内线粒体的胶原代谢和黑色素生成、血管的正常发育和正常功能、被毛生长和品质、中枢神经系统、繁殖机能有着密切联系。

(二) 产品定义及物化特性

1. 定义 饲料添加剂硫酸铜是指由硫酸和含铜源的物质,在一定的温度、pH和反应时间条件下,通过化学反应而生成的或将硫酸铜初制品直接干燥方法加工而成的、符合《饲料添加剂品种目录》和饲料添加剂相

关标准要求的化合物，包括一水硫酸铜和五水硫酸铜。

2. 物化特性 一水硫酸铜为白色粉末状固体，英文名 Copper Sulfate Monohydrate，分子式为 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，相对分子质量为 178，在温度高于 258°C 时可生成白色无水硫酸铜，在 $897 \sim 934^\circ\text{C}$ 时分解。可溶于冷水，易溶于热水，其吸水后生成五水硫酸铜。相比五水硫酸铜，一水硫酸铜有水分含量低、不易结块、流动性较好、粒度较小、易于消化吸收以及不含游离酸且对饲料中其他成分影响性小等优点。

五水硫酸铜为蓝色块状或粉末状晶体，也被称作硫酸铜晶体，俗称蓝矾、胆矾或铜矾，常称为“五水合硫酸铜”，以与“无水硫酸铜”区别，英文名 Copper Sulfate Pentahydrate，分子式为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，相对分子质量为 250，熔点为 110°C ，沸点为 330°C ，极易溶于水。五水硫酸铜在常温常压下很稳定，不潮解，在干燥空气中会逐渐风化。加热至 45°C 时失去 2 分子结晶水， 110°C 时失去 4 分子结晶水生成一水硫酸铜， 200°C 时失去全部结晶水而成无水硫酸铜；也可在浓硫酸的作用下失去 5 个结晶水。五水硫酸铜因含有 5 个结晶水，在使用过程中会因水分含量高而造成流动性不好、易结块以及游离酸偏高腐蚀设备和影响饲料中维生素稳定等问题。

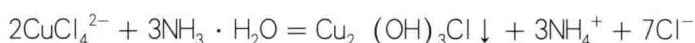
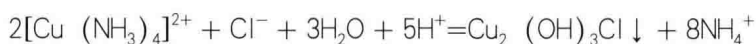
(三) 生产工艺

目前，饲料添加剂硫酸铜生产主要包括两种方法，即化学反应法和物理直接干燥法。

1. 化学反应法

(1) 生产原理。

①以酸性或碱性蚀刻废液为原料，在一定的条件下反应生成碱式氯化铜。



②碱式氯化铜与浓硫酸进行反应，合成硫酸铜。



(2) 生产工艺流程。化学反应法生产饲料添加剂硫酸铜的主要工艺流程包括原料净化、计量、中和反应、分离纯化、结晶、物相分离、干燥、粉碎和（或）筛分、包装等主要工序。图1-2为化学反应法生产饲料添加剂硫酸铜的工艺流程示意图。

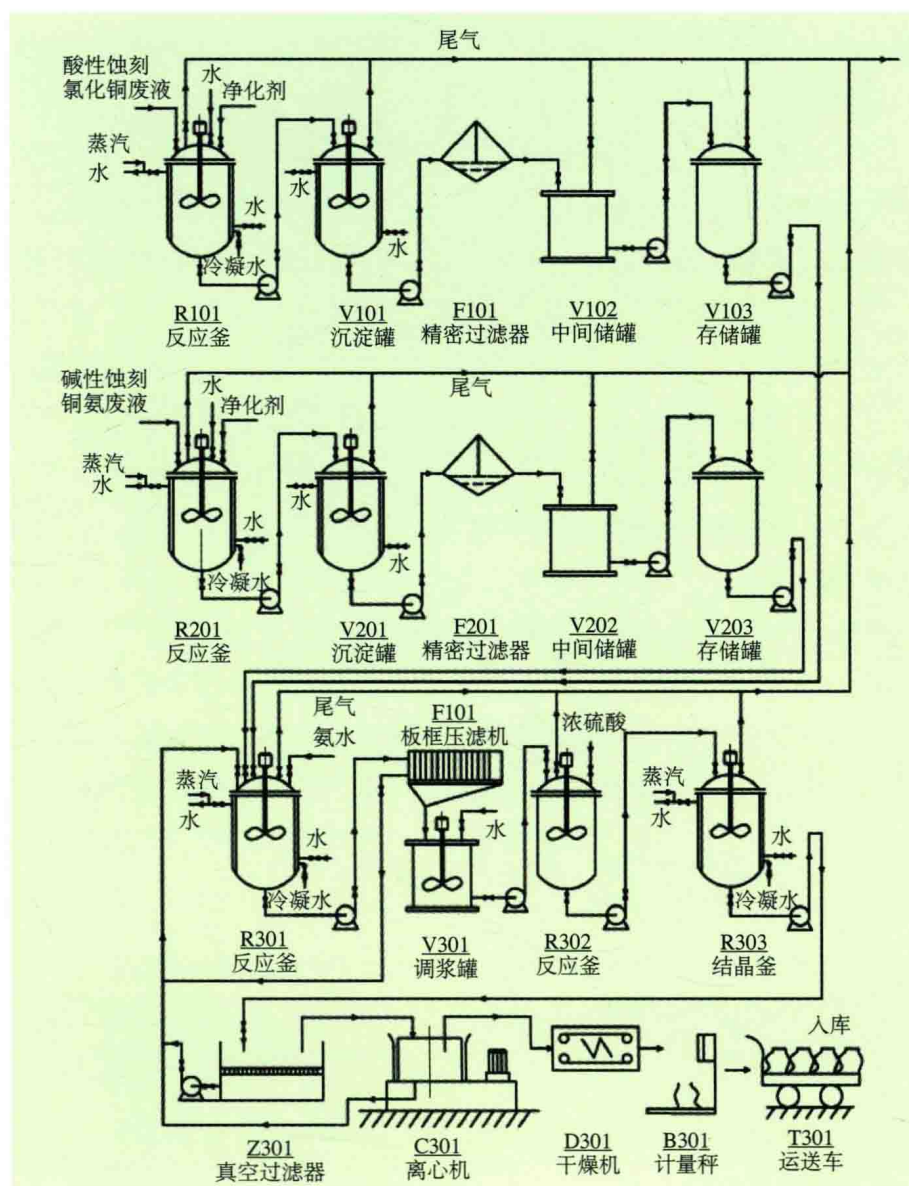


图1-2 化学反应法生产饲料添加剂硫酸铜的工艺流程示意图

如图1-2所示，第一，原料即酸性以及碱性蚀刻废液分别进行净化处理，以除去砷、铅等杂质；第二，将经过净化的原料按需要计量后，在一定条件下进行中和反应生成碱式氯化铜；第三，在反应结束后将生成物泵入板框压滤机中过滤分离，滤饼洗涤已去除附着的氯化铵；第四，将碱式氯化铜用水调配成浆液，泵入酸化反应釜中与浓硫酸进行酸化反应，合成硫酸铜；第五，反应结束后进行冷却结晶、过滤并离心分离、干燥、粉碎和（或）筛分；第六，产品抽样检验合格后称重打包，运送至成品库中储存。

(3) 生产过程主要关键控制点。依据企业采用的化学反应法制备饲料添加剂硫酸铜的生产工艺流程，其生产过程主要关键控制点的控制要素：原料预理工段为砷、铅等杂质的含量；计量工段为原料投料比及精度；反应工段为反应温度、pH、反应时间；分离纯化工段为压力；结晶工段为pH、结晶温度和时间；物相分离工段为物相分离方式；干燥工段为干燥方式、干燥温度；粉碎和（或）筛分工段为粒度；包装工段为产品净含量。

(4) 化学反应法所需主要生产设备。按照生产工段的不同，化学反应法制备饲料添加剂硫酸铜所需主要生产设备分为分离纯化设备、计量器、中和反应釜、反应结晶釜、物相分离设备、干燥设备、粉碎和（或）筛分设备、计量和包装设备、反应生成废液或废渣处理回收装置、脉冲式除尘设备或更好的除尘设施。其中，干燥设备应能控制温度和具备隔离火源的功能。表1-1为化学反应法生产饲料添加剂硫酸铜所需主要具体设备实例。图1-3为实际生产中应用化学反应法生产饲料添加剂硫酸铜的关键设备。

表1-1 化学反应法生产饲料添加剂硫酸铜所需主要具体设备实例

生产工段	设备名称	常见类型	主要技术指标	控制参数	作 用
原料 酸性 预处 蚀刻 理工 废液 段 净化	板框压滤机	聚丙烯	工作压力0.3 ~ 0.5 兆帕	压力，滤布种类 和目数	去除固态杂质
	搪瓷反应罐	外夹套	工作压力0.2 ~ 0.4 兆帕	搅拌速率，工作 温度和压力	转化一价铜离 子，脱除杂质

(续)

生产工段	设备名称	常见类型	主要技术指标	控制参数	作 用	
原料 预处理 工段	酸性 蚀刻 废液 净化	沉淀罐	聚丙烯	常压，耐酸碱	搅拌速率，工作 温度	脱除杂质
		精密过滤器	管状滤芯	工作压力0.1～0.6 兆帕	滤芯孔径，工作 温度和压力	脱除杂质
	碱性 蚀刻 废液 净化	板框压滤机	聚丙烯	工作压力0.3～0.5 兆帕	压力，滤布种类 和目数	去除固态杂质
		搪瓷反应罐	外夹套	工作压力0.2～0.4 兆帕	搅拌速率，工作 温度和压力	转化一价铜离 子，脱除杂质
		沉淀罐	聚丙烯	常压，耐酸碱	搅拌速率，工作 温度	脱除杂质
计量工段		精密过滤器	管状滤芯	工作压力0.1～0.6 兆帕	滤芯孔径，工作 温度和压力	脱除杂质
		原料储罐	聚丙烯	常压，耐酸碱	压力、温度、体 积、耐腐蚀性	净化原料储存
		计量泵	塑料合金	流量，耐酸碱	扬程、流量	净化原料运送
反应工段	中和反应釜	外夹套	工作压力0.2～0.4 兆帕	搅拌速率，工作 温度和压力	制备中间反应 液	
	酸化反应釜	外夹套	工作压力0.2～0.4 兆帕	搅拌速率，工作 温度和压力	硫酸铜制备	
分离纯化 工段	板框压滤机	聚丙烯	工作压力0.3～0.5 兆帕	压力，滤布种类 和目数	产物生产液的 固液分离	
结晶工段		结晶器	工作压力0.2～0.4 兆帕	搅拌速率，工作 温度	制备结晶	
		三足离心机	不锈钢	转速≤3 500转/分， 转鼓直径≤2 000毫 米，转鼓容量≤1 800 升	转速，容量	晶体和母液分 离
干燥工段	旋流干燥机		热效率70%，配 有脉冲式除尘装置	热风进出口温度， 流速，布袋除尘效 率	产品干燥	
包装工段	打包机	计量包装			产品计量包装	
后处理净 化工段	反应生成废 液或废渣处理 回收装置				废弃物处理与 回收	
	反应生成废 气处理回收装 置				废弃物处理与 回收	



图1-3 化学反应法生产饲料添加剂硫酸铜的关键设备

2. 物理直接干燥法

(1) 生产工艺流程。物理直接干燥法生产饲料添加剂硫酸铜的主要工艺流程包括硫酸铜备料、干燥、粉碎和（或）筛分、调配混合、包装等主要工序。图1-4为物理直接干燥法生产沙状饲料添加剂硫酸铜的工艺流程示意图。

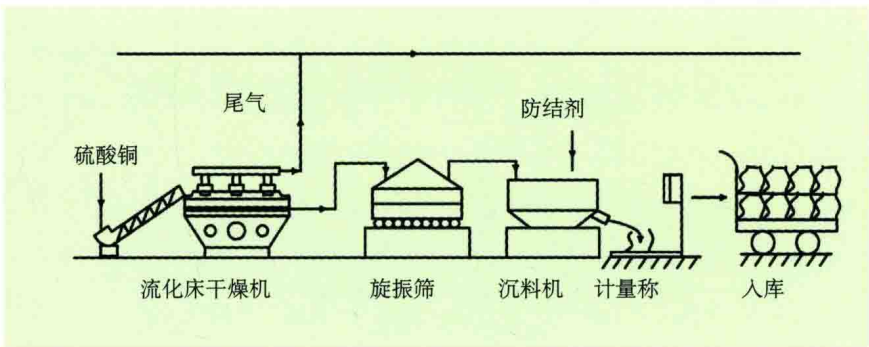


图1-4 物理直接干燥法生产沙状饲料添加剂硫酸铜工艺流程示意图

如图1-4所示，首先将硫酸铜投入到原料投料斗中并运送至流化床干燥机中干燥，再进入旋振筛进行分级，然后转入沉料机中，按照产品规格添加所需的防结剂，混合均匀后，进行产品抽样检验，合格后放料称重打包，运送至成品库房存放。

图 1-5 为物理直接干燥法生产粉状饲料添加剂硫酸铜的工艺流程示意图。

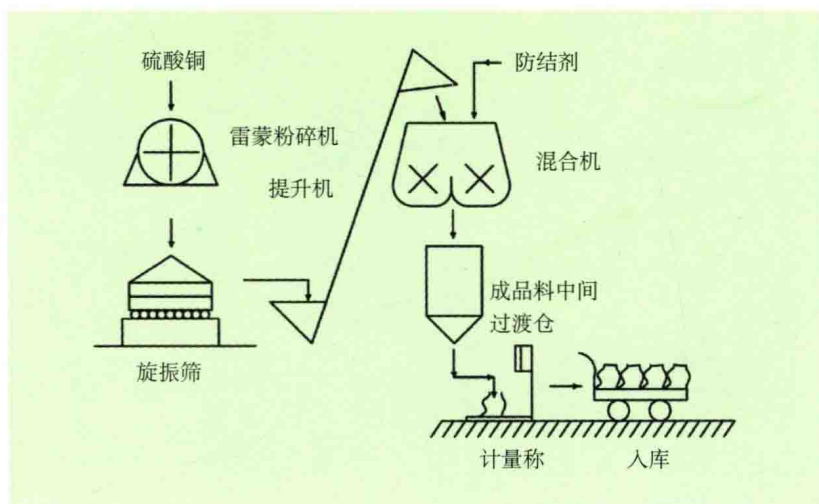


图 1-5 物理直接干燥法生产粉状饲料添加剂硫酸铜的工艺流程示意图

如图 1-5 所示，原料首先被投入至原料投料斗中，匀速放入雷蒙粉碎机粉碎。然后，经旋振筛至过料斗，再经斗式提升机提升至混合机中，按照产品规格添加所需的防结剂。混合均匀后，进行产品抽样检验，合格后放料称重打包，运送至成品库房存放。

(2) 生产过程主要关键控制点。物理直接干燥法制备饲料添加剂硫酸铜的生产过程主要关键控制点的控制要素：原料备料工段为原料质量控制，确保原料的杂质含量符合要求；计量工段为原料投料比及精度；干燥工段为干燥方式、干燥温度；粉碎和（或）筛分工段为粒度；混合调制工段为硫酸铜与防结剂的比例；包装工段为产品净含量。

(3) 物理直接干燥法所需主要生产设备。物理直接干燥法制备饲料添加剂硫酸铜所需主要生产设备包括：计量设备、干燥设备、粉碎和（或）筛分设备、混合设备、包装设备、脉冲式除尘设备或更好的除尘设施。其中，干燥设备应能控制温度和具备隔离火源的功能。表 1-2 为物理直接干燥法生产饲料添加剂所需主要具体设备实例。