

饲料添加剂氧化锌的研制与生产

胥传来 陆永祥* 王日希东 刘当慧

(无锡轻工大学食品学院, 无锡 214036) * (无锡大众化工厂, 无锡 214041)

摘要 对利用化学工业保险粉副产品生产饲料级氧化锌的工艺以及参数进行了研究, 探讨了降低重金属 Pb 和 Cd 含量、提高饲料级氧化锌纯度的有效途径, 研究结果表明: 控制生产保险粉、雕白块的原料锌或锌锭的质量, 采用马弗炉焙烧工艺, 饲料级氧化锌的主含量达到了 98.3%, 产品中铅的含量为 7×10^{-6} , 镉的含量为 7×10^{-6} 。制定了中华人民共和国饲料添加剂氧化锌的行业标准。

关键词 饲料级氧化锌; 铅; 镉

中图分类号 S816.72

0 前言

锌是饲料中不可缺少的一种微量元素, 饲料中锌微量元素主要来自硫酸锌、氧化锌、碳酸锌等, 最常用的为硫酸锌。氧化锌与硫酸锌一样, 生物学效价比较高, 国内资源丰富。以氧化锌取代硫酸锌, 无论在饲料加工、亚铁稳定性、吸湿性、维生素的稳定性等方面都优于硫酸锌, 经济效益也好。1991年, 我们与无锡大众化工厂合作从低廉的保险粉副产品——氢氧化锌开发饲料级氧化锌。着重研究了利用氢氧化锌生产饲料级氧化锌的工艺及参数, 并探讨了降低重金属 Pb 和 Cd 含量、提高饲料级氧化锌纯度的有效途径。

1 试验材料及方法

1.1 材料

本试验中所用试剂和水, 在没有注明其它要求时, 指分析纯试剂和 GB/T 6682中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液, 杂质标准溶液, 制剂及制品, 在没有注明其它要求时, 均按 GB/T 601, GB/T 602, GB/T 603之规定制备。

1.2 方法

氧化锌含量的测定: 按 GB4372.1-84进行测定。

铅含量的测定: 按 GB13080进行测定。

镉含量的测定: 按 GB13082进行测定。

砷含量的测定: 按 GB/T 610.1之6操作。其试样的砷斑颜色不得深于标准。

标准: 用移液管移取5ml 砷标准溶液(As 1mg/L) 与试样同时处理。

细度的测定: 称取约50 g 试样, 精确至0. 1g. 置于试验筛中, 盖上筛盖和筛底进行筛分。

收集落入筛底的筛过物, 称量筛过物的质量, 精确至0. 1g.

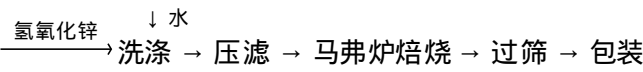
试验筛: 符合 GB6003的 R40/ 3系列, 配有筛盖和筛底。

2 结果与讨论

无锡大众化工厂主要以锌粉法生产印染剂保险粉、雕白块, 副产氢氧化锌, 1987年前该厂用转炉焙烧氢氧化锌生产粗制氢氧化锌, 大部分用于直接法生产精制氧化锌, 1987年后, 因条件限制该厂不再生产精制氧化锌, 大量氢氧化锌的处理就成了难题, 而该厂生产的粗制氧化锌质量低, 没有销售渠道。几年来, 该厂一直寻找氢氧化锌的下游产品的市场。1991年与我校进行技术协作, 主要对粗制氢氧化锌进行重金属 Pb 和 Cd 及细度的控制, 开发饲料级氧化锌。通过滚筒转炉焙烧后产品的纯度即氧化锌的含量仅达到96%, 且产品的颜色较黄, 据分析, 主要由于焙烧温度、时间不足。因此, 我们对焙烧炉进行了改造, 新造了一只重油燃烧马弗炉, 使饲料级氧化锌的生产走上正轨。

2. 1 生产工艺

工艺流程方框图如下:



首先将沉淀池中的氢氧化锌以一定料水比泵入斜板, 加一定量的水进行洗涤, 再经压滤机压滤, 滤饼氢氧化锌进入马弗炉焙烧炉分段焙烧成氧化锌, 然后出料, 经往复振动筛过筛, 包装成成品。

2. 2 原材料规格

从工艺中可以看出, 饲料级氧化锌是由氢氧化锌直接焙烧而得。其产品重金属 Pb 和 Cd 含量直接取决于氢氧化锌质量, 而氢氧化锌的质量又是直接取决于生产保险粉、雕白块用的锌粉的质量。改进工艺参数很难降低重金属的指标, 在没找到处理氢氧化锌

表1 锌锭质量指标及价格

指标名称	零号锌锭	一号锌锭	二号锌锭
Zn ≥ %	99. 995	99. 99	99. 95
Pb ≤ %	0. 003	0. 005	0. 020
Cd ≤ %	0. 001	0. 002	0. 02
价格/ 元 t ⁻¹	9500	9300	9100

中重金属的经济有效的方法之前, 只有通过控制锌粉质量才能保证成品质量。生产中我们使用零号或一号锌锭(其质量指标及价格见表1) 所喷的锌粉, 可以达到产品标准要求。锌粉、氢氧化锌、氧化锌成品在生产调试过程中测定重金属 Pb 和 Cd 的数据见表2。

表2 生产调试测定数据 × 10⁻⁶

批次	重金属	锌粉	氢氧化锌	氧化锌成品	批次	重金属	锌粉	氢氧化锌	氧化锌成品
1	Pb	110	82	87	6	Pb	55	40	50
	Cd	100	90	83		Cd	20	15	14
2	Pb	130	80	99	7	Pb	40	32	35
	Cd	100	65	76		Cd	18	15	14
3	Pb	80	60	79	8	Pb	36	30	32
	Cd	100	80	92		Cd	12	10	10
4	Pb	24	18	28	9	Pb	24	20	20
	Cd	< 1	< 1	< 1		Cd	3	< 1	< 1
5	Pb	33	40	40	10	Pb	35	30	32
	Cd	13	10	10		Cd	14	10	10

注: 1 ~ 3为二号锌锭所熔喷的锌粉; 4 ~ 10为一号锌锭所喷的锌粉

2.3 生产成本及经济效益(以1994年年底市场价为准)

原料消耗: 重油 350kg/t 产品;
氢氧化锌 1300kg/t 产品;
工厂成本 4700元/t;
市场售价 6600元/t.
主要设备见表3.

表3 主要生产设备

序号	名 称	规 格	数量
1	斜板	自制	1
2	洗滤桶	3m ³	1
3	焙烧炉	5m × 2m × 1m	1
4	往复振动筛	常规	1

我们在连续生产的基础上, 对产品的质量指标进行检测, 其结果见表4.

表4 无锡大众化工厂饲料添加剂氧化锌质量分析数据

序号	ZnO (%)	Pb(× 10 ⁻⁶)	Cd(× 10 ⁻⁶)	As(× 10 ⁻⁶)	筛余物(100目干筛) %
1	98.71	10	9	< 5	0.30
2	98.34	25	8	< 5	0.30
3	98.50	9	9	< 5	0.35
4	98.88	16	12	< 5	0.30
5	98.67	15	6	< 5	0.35
6	98.58	13	10	< 5	0.35
7	98.40	20	6	< 5	0.35

2.4 产品质量标准

1993年底, 我们与天津化工研究院, 无锡大众化工厂合作, 制定了饲料级氧化锌的行业标准, 经专家评审后上报, 于1995年9月28日全国饲料工业标准化技术委员会终审通过, 行业标准见表5.

由于铅、镉、砷、汞等对人畜危害很大, 而且是饲料的主要污染源, 特别是天然锌矿物原料中, 铅锌共存, 因此铅的含量是重要指标, 西德饲料法规要求较严, $Pb \leq 30 \times 10^{-6}$, 美国王子公司要求 $Pb \leq 50 \times 10^{-6}$. 见表6. 考虑到国内生产企业, 降低饲料级氧化锌中的铅含量是个非常棘手的问题, 所花代价较高, 以我们研制的饲料级氧化锌生产工艺为

表5 饲料添加剂氧化锌行业标准

项 目	指 标
氧化锌(ZnO)含量	% ≥ 95.0
(以 Zn 计)含量	% ≥ 76.3
铅(Pb)含量	% ≤ 0.005
镉(Cd)含量	% ≤ 0.001
砷(As)含量	% ≤ 0.001
细度(通过150um 试验筛)	% ≥ 95

表6 几个国家有关矿物添加剂中

有害有毒元素限量 × 10⁻⁶

元素	西德 (原料)	日本 [*] (原料)	美国 (预混料)	中国 (预混料)	中国 (配合料)
铅	30	10 ~ 40	20	30	5
砷	10	3.1 ~ 10	50	10	2
镉	10				0.5
汞	0.1		0		0.1
氟	2000		磷含量的1%		350

* 注: 随原料的种类及干燥程度有不同的

具体规定(详见日本 配合饲料讲座)

例, 要降低铅的含量, 必须提高原料锌锭或锌的级别, 初步估算要使铅含量从 30×10^{-6} 降低到 25×10^{-6} 即降低 5×10^{-6} , 每吨产品的成本要增加300 ~ 400元. 见表7. 同时, 石粉、磷酸氢钙等常量的矿物原料中铅含量对饲料最终产品中铅含量起到至关重要的作用, 见表8. 美国配合饲料就是通过选择低铅石粉, 适当放宽氧化锌的含铅量而达到要求的.

据上述, 同时参照我国饲料级硫酸锌的标准, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 其 $Pb \leq 10 \times 10^{-6}$, $As \leq 10 \times 10^{-6}$, $ZnSO_4 \cdot H_2O$ 其 $Pb \leq 20 \times 10^{-6}$, $As \leq 5 \times 10^{-6}$, 我们将饲料级氧化锌中铅含量定为 $Pb \leq 50 \times 10^{-6}$, 与低铅石粉等矿物原料相配伍, 使饲料最终产品达到国标而降低成本, 提高企业的经济效益.

表7 不同含铅的氧化锌对其成本的影响		
所用原料	氧化锌含 Pb 量 (× 10 ^{- 6})	生产成本 (元/t)
零号锌锭	≤ 30	6100
一号锌锭	≤ 50	4700
二号锌锭	≤100	3500

表8 石粉与氧化锌中含铅水平对预混料含铅量影响的估算			
预混料号	配方组成 (%)	原料含铅量 (× 10 ^{- 6})	预混料成品含铅量(× 10 ^{- 6})
1	氧化锌0. 7	30	29. 07
	其它微量元素9. 3	20	
	石粉(普通) 90. 0	30	
2	氧化锌0. 7	370(化工一级)	5. 72
	其它微量元素9. 3	20	
	密云石粉90. 0	1. 41	

3 结 论

通过研究,控制生产保险粉、雕白块的原料锌或锌锭的质量,采用马弗炉焙烧工艺,饲料级氧化锌的主含量达到了98. 3%,产品中铅的含量为 7×10^{-6} ,镉的含量为 7×10^{-6} ,建成了年产1000t 饲料级氧化锌的生产规模,并制定了饲料添加剂氧化锌的行业标准,完成了“八五”攻关项目的要求和任务。

参 考 文 献

1 周连江. 无机盐工业手册. 北京: 化学工业出版社, 1996

2 Thomas A. M clonnell Association of American Feed Control Officials. Incorporated, Official Publication, 1989

3 刘当慧. 预混合饲料生产技术的研究. 无锡: 无锡轻工大学自编教材, 1989

4 Muirhead S. 饲喂高剂量氧化锌有利于断奶仔猪健康生长. 国外畜牧科技, 1993 (1): 17 ~ 18

Development of Feed Additive Zinc Oxide

Xu Chuanlai Lu Yongxiang* Wang Xiedong Liu Danghui
(School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036)
* (Wuxi Da Zhong Chemical Plant, Wuxi, 214036)

Abstract This paper studies on the technology and the parameter of the production of feed grade zinc oxide from the chemical industry by product sodium hydrosulfite. The approach emphasized the valid channels of the reduction of Pb, Cd and the increase of purity of feed grade zine oxide. The experiment, by using the Mafi forge technique, shown by controlling the quality of zinc sources of the production of Sodium Hydrosulfite and Rongalite the main content of the feed grade zinc oxide could be increased to 98. 3%, while both Pb and Cd decreased to ca. 0. 0007% respectively. The trade standard of the People’s Republic of China of the feed additive zinc oxide was formulated based on this research.

Key-words feed grade; zinc oxide; Pb; Cd

(责任编辑: 陈 娇)