

# 磷酸-碳酸钙法制备大颗粒食品级 磷酸氢钙新工艺

尹继广

(连云港职业技术学院化学工程系, 江苏 连云港 222006)

**摘要:**针对目前工艺制得的磷酸氢钙颗粒较小,给后续工艺操作带来困难,采用 DTB 结晶器,研究了大颗粒食品级磷酸氢钙制备的新工艺。通过试验确定了最佳工艺条件为 pH 5.5,循环母液的加入质量约为碳酸钙的 5 倍,反应物料在结晶器内的停留时间 40 ~ 50 min,反应器内搅拌速度控制在 800 ~ 1 000 r/min。通过该工艺生产出的磷酸氢钙平均粒径为 67.7 μm。

**关键词:**磷酸氢钙;DTB 结晶器;大颗粒;过饱和度

中图分类号:TQ126.33

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)S1-0271-02

## New process of preparation of large granule food-class phosphoric acid hydrogen calcium with phosphoric acid and calcium carbonate

YIN Ji-guang

(Department of Chemical Engineering, Lianyungang Technical College, Lianyungang 222006, China)

**Abstract:** Considering the small granule calcium hydrophosphate produced by the general manufacturing method inconvenient to the subsequent handling. A new process which DTB crystallizing reactor was adopted was studied. The results got by experiments indicated that the optimal process parameters were as follows: 5.5 of liquid pH value, 40 ~ 50 min of the residence time of reactant, 800 ~ 1000 r/min of the agitator's speed. The average granule diameter obtained under the above optimized conditions can be 67.7 μm.

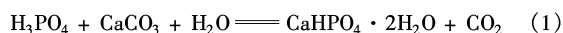
**Key words:** phosphoric acid hydrogen calcium; DTB crystallizing reactor; large granule size; supersaturation degree

磷酸盐作为食品添加剂被广泛用在面制品、奶制品、冷冻食品等中。磷和钙是生物体内 2 种重要的元素,其可以促进生物体的新陈代谢,是生物体骨骼、荷尔蒙、酶和维生素等的重要组成元素。目前食品级磷酸氢钙的制备主要采用复分解法和直接中和法 2 种工艺。但普通工艺生产出的磷酸氢钙颗粒太细,给脱水、干燥等后续工艺的进行带来困难;同时由于产品的流动性较差,在使用过程中颗粒容易飞扬起尘,损失较大。目前,国内外对大颗粒磷酸氢钙的制备研究已有一些报道,但大都是通过采用添加一些颗粒促进剂的方式来促使晶体结晶和生长。

笔者根据结晶动力学原理,在新工艺中引入 DTB 结晶反应器,并通过控制反应系统中磷酸氢钙的过饱和度、搅拌强度等手段来制得大颗粒、高纯度的磷酸氢钙。DTB 结晶反应器内部设置有导流筒和挡板,将反应器内部分成反应区、沉降区和溢流区。反应物料加入反应区,反应结晶一定时间,含较大晶粒的晶浆沉降到底部,并由底部的出料口排出,含较细晶粒的清液从上部的溢流堰溢出。

## 1 试验部分

### 1.1 反应原理



利用食品级磷酸和碳酸钙反应生成磷酸氢钙,该反应为酸碱中和反应,反应速度较快,磷酸氢钙微溶于水,快速生成的大量的磷酸氢钙晶体来不及长大就从反应体系中分离,使得生成颗粒的粒度极细。大颗粒磷酸氢钙的合成包括反应成核和颗粒结晶长大 2 个同时发生、同时完成的动力学过程。由于晶体生长通常较慢,利于反应成核的因素一般不利于颗粒长大,因而反应条件的设计主要从控制晶粒数量和利于颗粒长大的角度考虑。根据结晶动力学原理,新工艺中引入 DTB 结晶反应器,在反应过程中通过控制反应体系中磷酸氢钙的过饱和度来降低反应速度,即向结晶器连续加料的过程中,通过循环加入反应母液来控制反应体系的过饱和度;同时在反应过程中严格控制反应物料在结晶器内的停留时

间、结晶器的搅拌转速等工艺条件。结晶器内部设有遮挡板,将结晶生长区与结晶沉降区隔开,2 过程互不干扰,使得晶粒均匀、稳定,并可将结晶颗粒尺寸控制在一定范围内,生成的大颗粒磷酸氢钙从结晶器底部连续排出。

## 1.2 试验设备及流程

### 1.2.1 试验设备及原料

设备:DTB 结晶反应器、三足式离心机、振动套筛。

原料:磷酸(食品级)、碳酸钙(食品级)。

### 1.2.2 粒径计算方法

取一定量的样品经烘干后置于振动套筛上,振动 20 min 后分别称取各筛分粒级质量。根据  $d_m = \sum x_i d_i$  计算平均粒径,式中  $d_m$  为平均粒径, $d_i$  为各粒级的粒径, $x_i$  为各粒级的颗粒所占的质量分数。

### 1.2.3 工艺流程

将配制好的一定浓度的碳酸钙悬浊液和食品级磷酸按一定比例采用连续加料的方式加入到 DTB 结晶反应器,并控制流量和结晶器的搅拌速率;同时将结晶器上方溢流出的、夹带极细颗粒的反应母液循环加入到结晶器中,生成的大颗粒磷酸氢钙经过结晶器下部的沉降区从底部连续排出,经离心过滤、干燥后得到产品,为了降低消耗,过滤后的滤液作为补充化浆用水,工艺流程简图如图 1 所示。

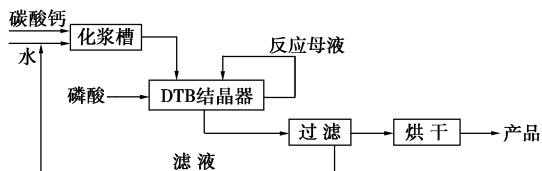


图 1 磷酸氢钙制备工艺流程图

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 对晶体颗粒的影响

试验考察了反应液的 pH 对晶体粒径的影响情况,从表 1 的数据可以看出,反应液的 pH 越小,晶体的粒径越大,说明低 pH 有利于晶体的生长,但是 pH 过低,反应会生成磷酸二氢钙,其溶于水而使得沉淀不完全,造成磷酸的利用率偏低,有效磷损失,pH 过高,会生成晶粒细小的磷酸三钙。综合考虑,该工艺选定反应液的 pH 最好控制为 5.5。

表 1 pH 对晶体粒径的影响

pH	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5
平均粒径/ $\mu\text{m}$	71.81	70.32	69.64	68.79	65.37

### 2.2 循环母液的加入量对晶体颗粒的影响

循环加入反应母液,一方面是为了降低结晶器中磷酸氢钙的过饱和度来降低反应速度;另一方面,前面反应生成极细的磷酸氢钙颗粒随循环母液重新加入到结晶器中,这些极细的颗粒就作为下次反应中的晶核而继续长大。

表 2 循环母液和物料的加料比对晶体粒径的影响

$m$ (循环母液): $m$ (碳酸钙)	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1	7:1	8:1
平均粒径/ $\mu\text{m}$	44.36	51.18	59.71	63.36	65.17	66.12	67.64

从表 2 中的数据可以看出,随着循环母液加入量的不断增大,颗粒也不断增大,但循环母液量增大的同时,反应速率在下降,生产能力降低。综合评定,该工艺中优化的循环母液的加入量为  $m$ (循环母液): $m$ (碳酸钙)=5:1 左右。

### 2.3 停留时间对晶体颗粒的影响

如表 3 所示,反应物料在结晶器内的平均停留时间越长,越有利于晶体的生长,试验结果也说明了这点。但停留时间也不能无限增长,停留时间长将影响产品的生产率。综合考虑,反应物料在结晶器内的最佳平均停留时间控制为 40~50 min。

表 3 停留时间对晶体粒径的影响

停留时间/min	20	30	40	50	60	80	100
平均粒径/ $\mu\text{m}$	58.52	60.25	63.13	65.27	66.01	66.84	67.61

### 2.4 搅拌速度对晶体颗粒的影响

该工艺所用结晶器采用三叶推进式叶轮长轴搅拌,配套调速电机。目的是为了在结晶器内产生轴向流,有利于结晶器内极细的磷酸钙颗粒与反应液的宏观混合。

表 4 搅拌浆的转速对晶体粒径的影响

搅拌浆转速/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	400	600	800	1000	1200	1400	1600
平均粒径/ $\mu\text{m}$	66.12	67.25	68.43	68.78	68.25	67.47	67.20

从表 4 的结果可以看出,搅拌速度低,液体混合不充分,造成局部 pH 过高,生成大量细小的磷酸三钙结晶粒。随着搅拌速度的增大,结晶器内轴向流的循环速度增强,结晶器内的液体混合充分,有利于晶核的生长。但随着搅拌速度的进一步增大,搅拌剪切作用也进一步增强,致使生成的大晶粒被打碎,产品的平均粒度降低。经试验测定,搅拌转速为 800~1 000 r/min 为宜。

(下转第 276 页)

情况下,投矿量最大可以达到 7 t/批,试验进行了 2 批,结果如表 5 所示。

表 5 增大投矿量试验结果

投矿量/ t	操作时间/ h	酸解率/ %	总钛质量浓度/ g·L <sup>-1</sup>	残余固相物
7.00	10.0	92.10	251.17	无
6.95	8.5	95.12	234.50	无

试验结果表明,在操作周期为 8.5 h,投矿量为 7.00 t/批是可行的。

### 2.3.5 钛液 Ti<sup>3+</sup> 浓度的控制

试验所用钛渣的低价钛浓度波动较大,在氧化前钛液中 Ti<sup>3+</sup> 的浓度为 0.3 ~ 25.0 g/L,总体来看, Ti<sup>3+</sup> 浓度较低,很多批次甚至要加入铁粉还原,以控制 Ti<sup>3+</sup> 浓度在规定范围内;硝酸钠和铁粉消耗大幅降低,这有利于降低成本。钛液的 Ti<sup>3+</sup> 质量浓度应控制为 1 ~ 5 g/L,最好约为 3 g/L,如果 Ti<sup>3+</sup> 浓度偏低,则应加入铁粉进行还原,如 Ti<sup>3+</sup> 含量偏高,则应加入硝酸钠进行氧化;氧化还原前的 Ti<sup>3+</sup> 浓度与操作周期有关,操作周期越长, Ti<sup>3+</sup> 浓度越低。

钛渣钛液中 Ti<sup>3+</sup> 浓度应视具体情况通过加入硝酸钠或铁粉进行控制。所用原料酸溶性钛渣中最好将低价钛质量浓度控制在 4 g/L 以下,这样就无需在酸解时加入氧化剂,对环保及成本的降低均有利。

### 2.4 稳定性试验

通过调整性试验,可以确定酸解条件为:投矿量为 6.00 t/批,酸渣比为 1.7:1,酸渣混合时间为 30 min,加料方式为冷加料,通蒸汽引发反应时间为 20 ~ 30 min,成熟时间为 3.0 h,操作周期为 8.0 ~ 8.5 h,总钛质量浓度大于 220 g/L。

按照以上条件进行稳定试验,共进行 20 批次,平均酸解率为 93%,平均铁粉消耗 9 kg/批,平均硝酸钠消耗 18 kg/批,钛液指标都能控制在规定范围内。

## 3 结论

(1)工业化生产中采用酸溶性钛渣替代钛矿制备钛白粉,其酸解工艺可行,整个工序操作过程顺利。

(2)针对本次试验所用的特定钛渣原料,酸解最优技术参数为:投矿量为 6.00 t/批,酸渣比为 1.7,酸渣混合时间为 30 min,加料方式为冷加料,通蒸汽引发反应时间为 20 ~ 30 min,成熟时间为 3.0 h,操作周期为 8.0 ~ 8.5 h,总钛质量浓度大于 220 g/L,钛渣平均酸解率为 93%。

(3)钛渣替代钛矿制备钛白,明显可以较大程度地减少废硫酸产出量,基本消除硫酸亚铁的生成,利于环保,是国内钛白粉厂采用钛原料的趋势。■

(上接第 272 页)

### 2.5 产品筛析试验

参照以上优化的工艺参数重复试验 3 次,混批后取 500 g 产品进行筛析试验,结果如表 5 所示。

表 5 产品筛析试验结果

粒级/ $\mu\text{m}$	$\geq 104.0$	74.0 ~ 104.0	53.0 ~ 74.0	38.0 ~ 53.0	$\leq 38.0$	合计
质量/g	16.05	183.7	322.9	94.75	28.4	500
产率/%	4.73	18.52	47.58	20.49	8.68	100
平均粒径/ $\mu\text{m}$	$d_m = \sum x_i d_i = 67.7$					

由表 5 数据可以看出,该工艺生产出的磷酸氢钙产品的平均粒径为 67.7  $\mu\text{m}$ ,远远大于一般工艺生产出产品的粒度(20.0  $\mu\text{m}$  以下)。该粒度的产品极易过滤和烘干,且产品性能非常好。

## 3 结语

(1)该工艺生产出的磷酸氢钙不仅颗粒大、质量好,而且容易过滤和烘干。一般工艺生产出的磷酸氢钙的粒径在 20  $\mu\text{m}$  以下,该工艺生产出产品的平均粒径可达 67.7  $\mu\text{m}$ 。

(2)大颗粒磷酸氢钙的制备需要考虑到减少晶粒生成和加强晶粒生长 2 个方面,而加强晶粒生长是主要的;同时反应体系中一定量的晶种存在有利于晶核的生长。

(3)影响磷酸氢钙颗粒粒径及产品收率的因素主要有:pH、循环母液量、停留时间及搅拌强度等。

(4)在磷酸氢钙生产工艺中引入 DTB 结晶反应器在国内未见有报道,该工艺流程简单、操作方便,可以连续生产,也可以间歇生产,具有一定的先进性。■