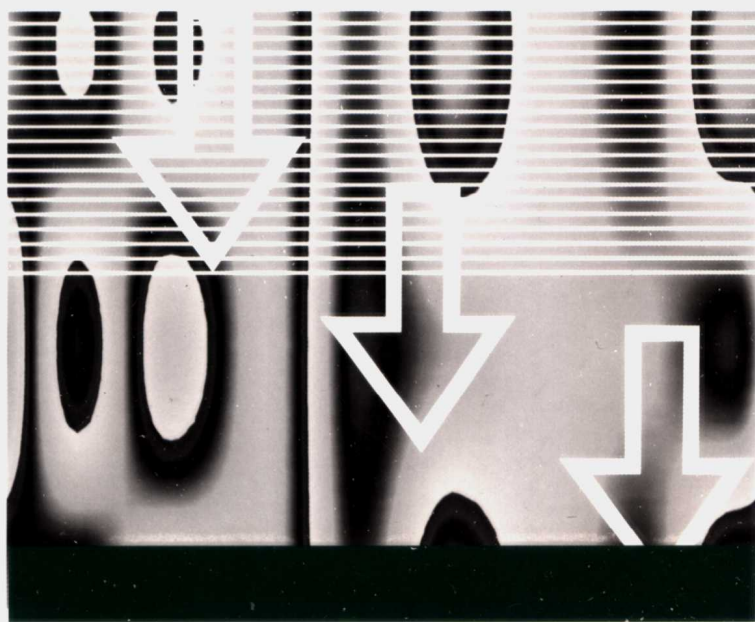


肖品东 编著

# 纳米沉淀碳酸钙 工业化技术



Chemical Industry Press



化学工业出版社  
工业装备与信息工程出版中心

(京)新登字 039 号

**图书在版编目(CIP)数据**

纳米沉淀碳酸钙工业化技术/肖品东编著. —北京:化学工业出版社, 2004.3  
ISBN 7-5025-5394-0

I. 纳… II. 肖… III. 碳酸钙-生产工艺 IV. TQ127.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 033578 号

---

**纳米沉淀碳酸钙工业化技术**

肖品东 编著

责任编辑:戴燕红

文字编辑:贾 婷

责任校对:顾淑云 李 军

封面设计:于 兵

\*

化 学 工 业 出 版 社  
出版发行  
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720 毫米×1000 毫米 1/16 印张 21 $\frac{3}{4}$  字数 438 千字

2004 年 5 月第 1 版 2004 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5394-0/TQ·1964

定 价: 48.00 元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

## 内 容 提 要

碳酸钙产品的用途广泛，目前已涉及的行业有塑料、橡胶、涂料、造纸、胶黏剂、医药、食品、陶瓷及日用化工等。本书以纳米碳酸钙生产工艺及设备为主要内容，结合不同应用行业详细介绍纳米碳酸钙工艺控制技术和设备选型等实用技术，并介绍了纳米碳酸钙在国内相关行业的市场预测、技术发展展望及项目投资策略等。

本书适合于沉淀纳米碳酸钙生产企业的产品研发及技术人员，纳米碳酸钙研发机构人员，油墨、橡胶、塑料、涂料和胶黏剂应用行业等企业技术及采购人员参考使用。

# 前 言

在无机盐工业中，碳酸钙产品的发展主要源于塑料、橡胶等有机工业的发展。碳酸钙的用途十分广泛，目前已涉及的行业有塑料、橡胶、涂料、造纸、胶黏剂、油墨、医药、食品、陶瓷及日用化工等。随着碳酸钙工业技术的进步和发展，其性能和作用已由原来单一体质填充逐步向补强改性方向发展，功能专业化、产品多样化和品质高档化已成为未来碳酸钙工业技术发展的主流趋势。

虽然我国的碳酸钙工业早在 20 世纪 30 年代就开始兴起，但一直发展缓慢，直到 80 年代才真正形成一定的产业规模，相对于国外的技术明显落后。进入 21 世纪，中国经济的崛起以及加入 WTO 等都将为中国工业飞速发展提供一个良好的契机，材料工业持续高速的发展也必将对碳酸钙工业的技术和规模产生巨大的影响。

碳酸钙产品依据生产加工过程的不同可分为重质碳酸钙和沉淀碳酸钙两大类。本书主要介绍沉淀碳酸钙产品的生产工艺和设备等方面的工业化实用技术，并结合不同应用行业详细介绍纳米碳酸钙工艺控制技术和设备选型等方面的知识，由于著者本人多年从事碳酸钙产品技术及管理方面的工作，在现有技术条件下通过对自己经验的总结，就碳酸钙项目投资、工业装置设计和新产品研发等提出一些个人见解。

本书主要按照普通沉淀碳酸钙和纳米活性碳酸钙生产工艺流程的顺序进行编写，适合于沉淀碳酸钙生产企业和相关产品研发机构中从事生产和技术管理、产品研发以及操作工人等阅读。

广洋纳米电子实业有限公司李云同志为稿件的审校做了大量的工作，在此表示由衷的感谢。

由于作者水平有限，书中难免出现一些错误和不足之处，敬请读者给予批评指正。

编 者

2004 年 4 月

# 目 录

<b>第一章 工业碳酸钙简介</b> .....	1
第一节 概述 .....	1
第二节 工业碳酸钙 .....	8
第三节 专用纳米碳酸钙的品种与应用 .....	24
<b>第二章 普通沉淀碳酸钙生产技术</b> .....	31
第一节 普通沉淀碳酸钙工艺及设备 .....	31
第二节 普通沉淀碳酸钙活化工艺 .....	85
第三节 普通活性沉淀碳酸钙的质量控制 .....	98
<b>第三章 纳米沉淀碳酸钙工业概述</b> .....	121
第一节 工业沉淀碳酸钙的技术装备现状 .....	121
第二节 纳米碳酸钙工业现状 .....	131
第三节 纳米碳酸钙与普通轻钙及重钙的区别 .....	135
<b>第四章 纳米碳酸钙的工艺控制及设备选型</b> .....	139
第一节 石灰石煅烧与工艺控制 .....	139
第二节 石灰消化与精制 .....	141
第三节 碳化与制冷 .....	142
第四节 活化与压滤 .....	156
第五节 干燥、解聚与包装 .....	166
<b>第五章 纳米碳酸钙生产过程中的分析检测</b> .....	180
第一节 概述 .....	180
第二节 原材料及 CO <sub>2</sub> 质量分析 .....	182
第三节 氢氧化钙悬浮液质量 .....	191
第四节 碳酸钙悬浮液质量 .....	196
第五节 干燥产品质量 .....	200
第六节 综合产品质量 .....	207
<b>第六章 纳米碳酸钙的应用技术</b> .....	210
第一节 概述 .....	210
第二节 橡胶塑料专用钙 .....	213

第三节	胶黏剂专用钙	225
第四节	涂料专用钙	230
第五节	油墨专用钙	237
第六节	造纸专用钙	248
<b>第七章</b>	<b>纳米碳酸钙在国内相关行业的市场预测</b>	<b>250</b>
第一节	概述	250
第二节	塑料行业	251
第三节	橡胶行业	255
第四节	胶黏剂行业	258
第五节	涂料行业	263
第六节	油墨行业	267
第七节	造纸等其他行业	268
<b>第八章</b>	<b>纳米碳酸钙技术的发展展望</b>	<b>270</b>
第一节	概述	270
第二节	立窑技术的发展	270
第三节	消化、精制生产的连续化	271
第四节	碳化技术的多样性	272
第五节	活化配方技术的发展	278
第六节	压滤装备的改进	282
第七节	干燥工艺及设备改进	286
第八节	自动包装机与袋式除尘器的发展	287
<b>第九章</b>	<b>纳米碳酸钙项目投资策略</b>	<b>290</b>
第一节	规模经济与品种的多样性	290
第二节	投资环境选择	292
第三节	技术与市场的结合	295
第四节	产品品质与成本控制	297
第五节	产品研发投入	300
第六节	人力资源管理	302
第七节	可行性研究中的核心竞争力评价	307
第八节	年产3万吨纳米碳酸钙投资可行性报告	314
<b>附录</b>		<b>325</b>
附录一	常用物质的物理性质	325
附录二	波美度与密度的关系	326
附录三	流体常用流速范围	326
附录四	常用固体材料的热导率	327
附录五	Ca(OH) <sub>2</sub> 和CaCO <sub>3</sub> 的密度与质量分数对照(25℃)	328

附录六	不同温度下水银的密度、空气的黏度 $\eta$ 和 $\eta^{1/2}$ .....	329
附录七	各地烟煤及无烟煤的质量情况 .....	330
附录八	筛网目数与孔径 .....	333
<b>参考文献</b>	.....	<b>337</b>

# 第一章 工业碳酸钙简介

## 第一节 概 述

### 一、相关物质的物理化学性质

#### (一) 碳酸钙

分子式  $\text{CaCO}_3$ ，相对分子质量 100.09。

钙元素和铍、镁、锶、钡、镭六种元素属ⅡA族，由于钙、锶、钡的氧化物性质居于ⅠA碱族和ⅢA土族元素之间，故称碱土金属，银白色金属，与水反应，微溶于乙醇，不溶于苯。由于 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 均为无色，故 $\text{CaCO}_3$ 为无色或白色。碳酸钙无毒、无臭、无味。

碳酸钙在 $18\sim 25^\circ\text{C}$ 时在水中的溶解度为 $0.0015\text{g}/100\text{g}$ ，属难溶性碳酸盐，且升高温度对其溶解度的影响较小。

碳酸钙晶体属离子晶体，熔点和沸点较高，加热至 $910^\circ\text{C}$ 时，会发生分解，生成氧化钙和二氧化碳。碳酸钙能与酸反应，溶于氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )。

自然界中常见的碳酸钙结晶形态可分为方解石型、文石型和球霏石型三种同分异构体(结晶型碳酸钙的性质见表1-1)，分别属于三方晶体和斜方晶体，其物理化学性质接近，差异较小。上述同分异构可相互转化，文石型加热可转变为方解石型，方解石型研磨可生成文石型。

表 1-1 结晶型碳酸钙的性质

晶 型	结 晶 体 系	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	折 射 率	BET 比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
方解石	六方	2.7	1.60	1~30
文石	斜方	2.9	1.58	6~10
球霏石	斜六方	2.5	1.57	10~70

#### (二) 氧化钙

分子式  $\text{CaO}$ ，俗称生石灰，相对分子质量为 56.08，无色立方晶体，可与酸反应，熔点为 $2614^\circ\text{C}$ ，硬度(金刚石为 10)为 5.5，密度为 $3.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。

#### (三) 氢氧化钙

分子式  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，俗称熟石灰，相对分子质量为 74.08，无色六方晶体，可



与酸反应，不溶于乙醇。熔点为 2570℃，密度为 2.3g/cm<sup>3</sup>。溶解度为 0.12g/100g 水，且随温度的升高而减小，水溶液为强碱。

#### (四) 二氧化碳

分子式 CO<sub>2</sub>，常温下为无色气体，其固体俗称干冰，相对分子质量为 44.01，密度为 1.977g/L，比空气重 5 倍，在空气中的体积分数为 0.03%，在水中的溶解度为 0.9L/L，降低温度或升高压力可提高 CO<sub>2</sub> 在水中的溶解度。与空气接触的蒸馏水，因含有碳酸，故其氢离子浓度较中性水大 20 倍，pH≈5.7。碳酸是弱二元酸，从未制得自由的纯碳酸。在碳化反应过程中，CO<sub>2</sub> 在压力不很高时，在水中的溶解度符合亨利定律。

$$p = Hc \quad (1-1)$$

式中  $c$  —— CO<sub>2</sub> 溶解在水中的浓度；

$H$  —— 亨利常数；

$p$  —— CO<sub>2</sub> 在气体中的分压。

由此可知， $c$  随压力上升而增大。在气体分压为 0.1MPa 情况下，不同温度下 CO<sub>2</sub> 气体在水中的溶解度见表 1-2。

表 1-2 CO<sub>2</sub> 气体在水中的溶解度 (0.1MPa)

温 度/℃	溶解度/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	温 度/℃	溶解度/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>
0	1.79	75	0.307
25	0.752	100	0.231
50	0.423		

## 二、相关基础知识

### (一) 纳米、超细及胶体颗粒

#### 1. 纳米

纳米 (nm) 为长度单位，1nm = 10<sup>-9</sup>m，即 1 米 (m) = 1000 毫米 (mm)，1 毫米 (mm) = 1000 微米 (μm)，1 微米 (μm) = 1000 纳米 (nm)。纳米材料是指由尺寸为 0.1~100nm 的物质组成的材料，并具有许多特有性质，如小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等，从而导致纳米微粒不同于正常粒子的热磁、光、敏感特性和表面稳定性等。另外在材料加工制造过程中，在纳米尺寸范围内对材料微观晶体的粒径和形状进行控制的技术称为纳米技术，在该技术控制下制造的产品也称为纳米产品。

#### 2. 超细

超细是较为宽泛的对颗粒大小的表述，在广泛使用“纳米”一词之前，对小于 0.1μm 的颗粒称为超细。颗粒粒径的划分及检测如图 1-1 所示。

#### 3. 胶体

通常胶体颗粒的大小为 1~100nm。小于 1nm 的为分子或离子分散体系，大于 100nm 的为粗分散体系。只要颗粒大小在 1~100nm，就可以在不同状态的分散介

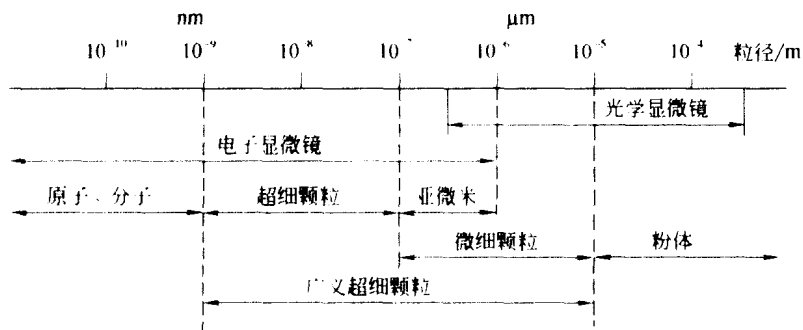


图 1-1 颗粒粒径的划分及检测

质中形成胶体。胶体是物质存在的一种特殊状态，而不是一种特殊的物质。物质在一定条件下可以晶体形态存在，也可在另一种条件下以胶体的形态存在。胶体必须是两相或多相不均匀的分散体系，胶体本身与分散介质之间必有一明显的物理界面。

## (二) 粒径与粒度、细度

### 1. 粒径

一般指晶体颗粒的原始粒径（或称一次粒径），根据粒径的大小，可采用电子显微镜、粒度分析仪及光学显微镜等进行测量。目前，对于小于  $1\mu\text{m}$  的颗粒一般需要通过透射电镜（TEM）或扫描电镜（SEM）测量。对于规则的球形颗粒，可以用直径精确地描述其大小，而绝大多数情况下颗粒的形状都不是球形，因此对于不规则颗粒的粒径可采用球当量径、圆当量径、三轴径和定向径等方法进行描述。在实际的产品粒径表述中多采用平均粒径表示颗粒的集合体，即颗粒群。平均粒径的计算方法通常采用统计数学方法，如算术平均值、几何平均值和加权平均值等方法。

### 2. 粒度

一般是指表观粒子大小，往往反映的是团聚颗粒相对粒径大小，由于受分散条件影响，同一样品用不同检测仪器检测分析，检测结果往往不同。多数采用各种粒度分析仪进行检测，或是采用比表面测定仪测量粉体的比表面积，并按规则的颗粒形状计算出相应的颗粒平均直径，可以用粒径  $\text{nm}$  或粒径  $\mu\text{m}$  表示，还可以用粒径分布范围和各种尺度下颗粒的累计百分率表示。

### 3. 细度

对粉体颗粒大小的粗略描述，一般采用筛网直接过筛，根据筛孔的尺寸大小确定颗粒的粒径，也可通过刮板细度计进行测量，在涂料和油墨行业中运用较多，以  $\mu\text{m}$  形式表示，也可采用通俗的目数表示，如 800 目、1000 目等。

## (三) 浓度与密度、黏度、溶解度

### 1. 浓度

在化工生产中，浓度是表示两种或两种以上混合物质量的重要参数。根据不同需要或为了方便计算，浓度有不同的表示方式。一般工业生产中常用的是质量分数、体积分数（气体常用）以及物质的量浓度（分析常用）。在正常情况下浓度不随温度和压力的变化而变化。

## 2. 密度

密度是指单位体积内某物质的质量，单位为克每立方厘米（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ），是物质的重要特性物理参数，一般随温度和压力的变化而变化。在非均相体系中，混合体系的表现密度还随物质组成成分的变化而变化。

## 3. 黏度

黏度的物理意义为：促使流体流动产生单位速度梯度的剪应力，是一个与运动相关的物理量。一般液体的黏度随温度的升高而减小，气体的黏度则随温度的升高而增大。压强的变化，对液体的黏度基本没有影响，气体的黏度随压强的增高变化很小，只有在极高或极低的压强下才考虑压强对气体黏度的影响。

化工过程中，流体分为牛顿型流体和非牛顿型流体两大类，服从牛顿黏性定律的流体称为牛顿型流体，如气体和大多数液体流动过程中剪应力与速度梯度成线性关系，且没有屈服应力。非牛顿型流体在化工中也很常见，它可以分为黏性流体和黏弹性流体两类，其中黏性流体较多；它又可分为与时间有关和与时间无关两类，前一种还可以分为无屈服应力的（有假塑性流体和胀塑性流体）和有屈服应力的（有宾汉塑性流体），后一种可分为触变性流体和流凝性（负触变性）流体。以下列举几种常见的非牛顿型流体。

(1) 假塑性流体 这种流体的表现黏度随剪切速率的增大而减小，它包括聚合物和熔融体、油脂、淀粉悬浮液、蛋黄浆和涂料等。

(2) 胀塑性流体 这种流体与假塑性流体相反，其表现黏度随剪切速率的增大而增大，如玉米粉、糖溶液、湿沙和某些高浓度的粉末悬浮液等。

(3) 宾汉塑性流体 该流体表现为具有一定的屈服应力，其特性是当剪切应力超过屈服应力时才开始流动，如纸浆、牙膏和肥皂等。

(4) 触变性流体 这种流体的表现黏度随剪切应力作用时间的延长而降低，如某些高分子聚合物、某些食品、油漆和纳米碳酸钙滤饼等。

(5) 流凝性流体 这种流体的表现黏度随剪切应力作用时间的延长而增大，如溶胶和石膏悬浮液等。

(6) 黏弹性流体 这种流体介于黏性流体和弹性固体之间，同时表现出黏性和弹性，在不超过屈服强度的条件下，除去剪切应力后，其变形能部分地恢复，如面粉团、凝固汽油和沥青等。

## 4. 溶解度

溶解度是物质溶解性能的物理参数，单位一般为克每 100 克水（ $\text{g}/100\text{g}$  水），溶剂为水。但当溶剂不同时，物质的溶解性能和溶解度均会发生变化，随着温度、

压力等条件的变化溶解度将有规律地发生变化，一般气体随着温度的升高，溶解度降低；绝大多数固体随着温度的升高，其溶解度增大，但  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等极少数固体的溶解度随温度的升高而降低。

#### (四) 分散与聚集、凝聚

##### 1. 分散

分散是一个抽象的定义，它描述的是物质混合后的一种运动状态，由于受分子无规则运动的影响，很难准确定量地进行描述。除胶体以外的颗粒，其分散状态都可以看作是一种相对的不稳定的状态。也有人将分散从分散性和分散均匀度两个方面进行描述，即有的粉体具有良好的分散性，指其粉体颗粒分散在连续相中较细，但其分散的均匀度不一定好。相反，有的粉体颗粒在连续相中分散后颗粒直径较大，但往往其均匀度较好。

##### 2. 聚集、凝聚

与分散运动状态相反，当颗粒粒径足够小 ( $0.03 \sim 0.3 \mu\text{m}$ )，重力不再起主导作用，取而代之的是分子间作用力、静电力和色散力等，此时颗粒将出现与分散运动相反的团聚运动。对这种颗粒的团聚现象，可分为两种状态存在即聚集体和凝聚体，前者是指团聚颗粒一般以机械力可以将其分离，颗粒聚集体从微观看是晶体粒子以点与点的方式结合，这种结合力较弱；而后者是一般机械力无法分散的团聚状态，其晶体粒子多以面和面的方式结合，其结合力较为复杂，结合也较为紧密。

#### (五) 流量与流速

##### 1. 流量

流量是指单位时间内通过某一截面的流体量，有质量流量千克每秒 ( $\text{kg/s}$ )、体积流量立方米每秒 ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) 等。体积流量和质量流量的关系如下。

$$\text{质量流量} = \text{体积流量} \times \text{密度}$$

##### 2. 流速

流速是指单位时间内流体在流动方向上所流过的距离，单位为米每秒 ( $\text{m/s}$ )，流体可以是气体、液体和固体。

$$\text{流速} = \text{体积流量} \div \text{与流体垂直的管道截面积}$$

#### (六) 比表面积与沉降体积

##### 1. 比表面积

比表面积是指 1g 固体的总表面积，取决于固体的细分状态，特别是固体孔的结构，由于固体表面总是凹凸不平的，随着测量方法的不同其结果也不同，因此比表面积是与测量方法有关的相对性质。利用气体吸附法测量固体的比表面积，就是利用分子作为一种“尺”来测量固体的表面积，这种测量结果也会因所选的吸附分子的大小形状不同而异，故比表面积具有一定的相对性。

##### 2. 沉降体积

沉降体积是指被检测的轻质碳酸钙粉体在水中充分分散并经过一定时间静置后

样品的体积，主要受颗粒沉降速度的影响，能反映颗粒粒度的大小和形状。颗粒沉降速度按斯托克斯公式进行计算。

$$u_t = \frac{d^2(\rho_s - \rho)g}{18\mu} \quad (1-2)$$

式中  $u_t$  ——颗粒的自由沉降速度，m/s；  
 $d$  ——颗粒直径，m；  
 $\rho_s$ 、 $\rho$  ——分别为颗粒和流体的密度，kg/m<sup>3</sup>；  
 $g$  ——重力加速度，m/s<sup>2</sup>；  
 $\mu$  ——流体的黏度，m<sup>2</sup>/s。

由式(1-2)可知，颗粒直径越大，其沉降速度越快，在固定时间内沉降体积也就越小；相反，颗粒直径越小，沉降速度越慢，沉降体积越大。但式(1-2)中所指颗粒为球形，但实际碳酸钙颗粒的形状会发生变化，那么颗粒在沉降过程中所受阻力将会不同，沉降的速度也有所差异。

### (七) 湿度、相对湿度和露点温度

#### 1. 湿度

湿空气中所含水蒸气的质量与绝干空气的质量比，即为空气的湿度，也称湿含量，一般以  $H$  表示。在常压下湿空气可视为理想气体的混合物，根据分压定律，理想气体混合物中各组分的摩尔比等于分压比，故湿度可由式(1-3)表示。

$$H = \frac{18p}{29(P-p)} = 0.622 \frac{p}{(P-p)} \quad (1-3)$$

式中  $H$  ——空气的湿度，kg/kg 绝干空气；  
 $p$  ——水蒸气的分压，Pa；  
 $P$  ——湿空气的总压，Pa。

#### 2. 相对湿度

在一定的总压下，湿空气中水蒸气的分压  $p$  与同温度下水的饱和蒸汽压  $p_s$  之比的百分数，称为相对湿度百分数，简称相对湿度，一般以  $\varphi$  表示， $\varphi = \frac{p}{p_s} \times 100\%$ 。

#### 3. 露点温度

将不饱和空气在湿度不变的情况下冷却至饱和状态，此时的温度称为露点温度，相应的湿度称为饱和湿度，在湿空气降至露点温度时，会析出露水，此时的空气湿度为饱和湿度，相对湿度  $\varphi = 100\%$ 。

## 三、国内碳酸钙发展历程及所处地位

### (一) 发展历程

国内碳酸钙行业从20世纪30年代起就开始兴起，但最早的碳酸钙生产工艺非常简单，机械化程度低，劳动强度极大，而且主要是生产氧化钙、氢氧化钙等产

品，即使生产碳酸钙也是普通的沉淀碳酸钙。

新中国成立后碳酸钙行业在行业规模、机械化程度和产品质量等方面有长足的进展，但自 70 年代后行业技术几乎停滞不前，而日本却在该行业中迅速发展壮大，工艺技术和应用技术以及产品的应用领域都有了突飞猛进的发展。进入 80 年代后，我国的碳酸钙行业开始了新一轮的投资，由于改革开放、技术引进，进口的活性碳酸钙产品已出现在中国沿海开放的一些外资企业中。表面活化技术成为碳酸钙行业一个全新的领域，用活性剂进行表面处理已成为各企业炙手可热的技术。一些企业由于缺乏技术，只得将塑胶企业的原料干法活化处理技术运用于处理碳酸钙，故在 90 年代初期干法活化工艺较为普遍。

随着有机材料技术的进步，碳酸钙不仅起到体质填充剂的作用，而且具有对材料进行补强和改性的功能，市场出现了超细活性碳酸钙产品。直至 80 年代的末期纳米材料及纳米技术的出现，纳米沉淀碳酸钙技术进入了一个快速发展的时期，该时期在碳化晶型控制技术以及表面处理技术方面有了较大的发展，进入 90 年代中期，由于纳米碳酸钙应用领域的进一步拓宽，强调了产品的功能性，因此对表面活性剂提出了更高的要求，工业化技术由控制一次粒径为主向同时控制一次及二次粒径为主过渡。纳米碳酸钙干燥工艺进行了全方位的创新，各种形式的干燥设备均运用在纳米碳酸钙的生产过程中，从简单的烘房式干燥到链带干燥、隧道干燥、闪蒸干燥、气流干燥、真空耙式干燥及圆盘干燥等都有运用。纳米碳酸钙产品的品种逐步细分，市场上出现了以橡胶和塑料为主的普通纳米活性碳酸钙，同时也出现了以油墨钙、胶黏钙和涂料钙等系列专用产品。

普通沉淀碳酸钙干燥技术也在节能降耗和提高产品质量方面有了较大提高，出现了新型列管式回转干燥机、多层式链带干燥机、气流和闪蒸组合式干燥系统等，极大地丰富了产品的多样性。

进入 21 世纪后碳酸钙行业在国外技术和资本的影响下，正逐步和国际接轨，这也是市场经济发展的必然规律。企业规模大型化、产品系列化、品质高档化和应用专业化已成为近期行业发展的主流趋势。引进技术将与传统技术进行竞争融合，使碳酸钙工业的技术更加丰富、应用市场更加广阔。

## （二）在化学工业中所处地位

由于碳酸钙产品价格低廉（目前市场上最廉价的纳米材料），资源极为丰富，工艺简单和投资少等优点，它在无机盐工业中的地位逐年攀升，已成为四大白色填料之一。

随着橡胶、塑料、造纸、涂料和日用化工等行业向高档产品发展的趋势，全球的碳酸钙工业正向粒子超微化和表面活性化方向发展。在性能上，纳米轻钙具有白度、纯度高，密度小、分散性好，相溶性和流变性高以及良好的耐磨、抗拉伸度等特性，可部分替代半补强炭黑和白炭黑产品，提高聚合物制品的几何稳定性、硬度、耐热性、散光性、抗磨损性和抗冲击性，同时还可以改善制品的加工性能。在

橡胶中的填充量仅次于炭黑。在聚氯乙烯 (PVC)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、工程塑料和合成橡胶等有机合成材料开发应用中已广泛地使用碳酸钙作为主要的填充剂,无机刚性粒子增韧和纳米碳酸钙与无机材料进行原位聚合等技术已初步实现工业化。

在涂料中填充碳酸钙可以提高涂料的耐磨、耐候性能,随着结晶技术的发展,以片状晶体为主的碳酸钙产品,在遮盖率方面可以明显高于普通晶型的碳酸钙,由于价格的优势逐步替代钛白粉产品占据部分市场。

在油墨制品中,由于纳米碳酸钙的透明性能强于滑石粉和硫酸锌等,已成为油墨制品的主要体质填充料,在彩色四色套印油墨中除了最后一道黄色油墨外,都可进行填充。纳米轻质碳酸钙通过表面活性处理后,还具有与树脂优良的相容性,使其在一些中、高档油墨中的填充量达到 10%~20% (质量分数),该产品粒径小,分散性好,能和油墨树脂形成稳定优良的网状絮凝结构,使油墨的稳定性提高,储藏时间延长。

在胶黏剂填充料中,由于活性碳酸钙价格低廉,分散性好,并且具有良好的触变性能,可提高胶黏剂在使用过程中的涂装性能。在玻璃幕墙密封胶中的填充量可达到 30% (质量分数),纳米碳酸钙产品不仅具有良好的密封性,同时由于其粒径分布在 50~120nm 范围,小于可见光光波 (340nm) 的半波长,因而具有一定的透光性能,可制成透明和半透明的制品。

造纸工艺由酸性施胶向中性施胶转型,使碳酸钙这种耐酸性差的无机颗粒成为造纸行业中用量最大的填料,由于其良好的吸水性,提高了纸张的印刷性能。一些玫瑰花瓣形的特种晶型碳酸钙产品,在卷烟纸中具有较高的透气率及良好的环保性能,成为高档卷烟纸控制纸张燃烧速度的重要填充料。

由于碳酸钙产品的高纯度、重金属元素含量低、无污染和钙离子对人体健康有利等特点,在食品、医药制品中的填充量正逐步增加。由于碳酸钙 pH 值的稳定性并略显碱性的特点,在发酵工艺中用其作为酵母的培养基,调节控制发酵工艺中的 pH 值。

在环保方面,新型的可降解餐具中大量填充碳酸钙,可在一次使用后快速分解,不会对环境造成污染。

## 第二节 工业碳酸钙

### 一、工业碳酸钙的分类

#### (一) 按制造工艺分类

工业碳酸钙按制造工艺的不同主要分为两大类。一类是直接天然碳酸钙 (方解石) 进行多级粉碎、分级后得到的产品,称为重质碳酸钙或天然碳酸钙 (英文缩写为 GCC),简称重钙。另一类是通过化学沉淀的方法将石灰石经过煅烧、加水消

化、加二氧化碳碳化再经过过滤和干燥得到的产品，称为沉淀碳酸钙或轻质碳酸钙（英文缩写为PCC），简称轻钙。

## （二）按表面处理与否分类

### 1. 普通碳酸钙

普通碳酸钙是指碳酸钙颗粒表面未经表面活性剂包覆处理的产品。该产品亲水性能较好，在有机物中相溶性较差，因此在高聚物中的分散性能也较差。由于碳酸钙颗粒表面未经活性处理，颗粒表面能较高，其粉体颗粒容易团聚，形成较大的二次团聚粒子，使产品在实际应用中表现粒径较大，影响产品的应用性能。

### 2. 活性碳酸钙

活性碳酸钙是指碳酸钙颗粒表面经过表面活性剂包覆处理后的产品。该产品由于碳酸钙颗粒极性表面被一层非极性有机物包覆，使其表面能降低，并且具有了非极性表面性质，因此具有疏水亲油性能，能与有机分散相有良好的相溶性，提高了产品在有机物中的分散性能。碳酸钙颗粒表面活化处理使得粉体表面能降低，减少了颗粒在干燥过程中二次凝聚的趋势，使粉体颗粒的粒度变得更细。

## （三）按颗粒大小分类

### 1. 普通碳酸钙

一般是指普通的轻钙和重钙，其中轻钙的粒径一般在 $1\mu\text{m}$ 以上，沉降体积小于 $2.8\text{mL/g}$ ，重钙是指800目以下的产品。

### 2. 微细碳酸钙

主要指 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 范围内，沉降体积大于 $2.8\text{mL/g}$ 的轻钙产品。重钙是指800目以上的产品。

### 3. 超细碳酸钙

多指 $0.1\mu\text{m}$ 以下的沉淀碳酸钙，也称为纳米碳酸钙或纳米级碳酸钙。

### 4. 重钙产品分级

由于产品应用市场的细分，重钙产品一般都以目数表示其产品等级，或直接用产品粒径分布范围表示。

## （四）按产品应用行业分类

### 1. 橡塑钙

主要是橡胶、塑料的填充改性剂，其表面处理剂相近，对产品质量性能要求也较为相近。轻钙在塑料行业的用量，在粉体产品市场中所占的份额最大。重钙在橡胶行业中的用量较大。

### 2. 涂料钙

主要指各种有机及水性涂料的填充剂，其中一些低档的涂料一般填充重质碳酸钙和普通轻质碳酸钙，包括用量较大的建筑涂料。一些高档涂料多采用纳米碳酸钙进行填充，如汽车底漆、建筑内墙涂料等。近几年水性涂料的快速发展使涂料钙产品市场用量加大，尤其使一些彩色水性涂料制品对纳米碳酸钙的需求在逐渐增加。



### 3. 油墨钙

在碳酸钙产品的市场份额中相对较小，但其产品主要集中在高档纳米沉淀碳酸钙产品的应用。主要用于树脂型胶印油墨中，调节油墨流动性能、降低产品成本。

### 4. 胶黏钙

胶黏钙是指在各类胶黏剂中填充的纳米活性碳酸钙，碳酸钙产品不仅起到体积填充的作用，还起到调节胶黏剂产品流变性能的作用，故其质量要求一般较普通橡塑钙高，市场价格也高于普通纳米活性碳酸钙的价格。

### 5. 造纸钙

造纸专用的碳酸钙包括重质碳酸钙和轻质碳酸钙，目前仍以重质碳酸钙为主，随着造纸工艺由酸性施胶向中性施胶转变，普通轻质碳酸钙的用量逐渐加大，而且以浆料产品为主。

### 6. 牙膏钙

牙膏内填充的磨耗介质原来以重质碳酸钙为主，但由于人们保健意识的提高，轻钙硬度低，表面较为光滑，较重质碳酸钙对牙齿的磨损较小，因此牙膏钙产品中重钙和轻钙的比例还将有所变化。牙膏钙的产品质量指标一般按照食品级碳酸钙要求。

### 7. 医药、食品钙

在药品或食品中添加的药典级或食品级轻质碳酸钙产品，主要起到人体补钙等作用。对产品中的重金属含量要求较高。

## 二、重质碳酸钙

### (一) 生产原料

综观全国重钙企业的分布，其优质矿石原料主要集中在四川、广西、贵州、湖南、浙江、江苏、安徽和福建等省。储量极为丰富，矿石的白度、碳酸钙含量等存在一定差异，但由于各地生产工艺和技术的不同，产品质量的差异并未以原料质量的差异而划分。主要以产品的白度、颗粒粒径大小和粒径分布的宽窄等区分产品的质量 and 市场价格。

### (二) 生产工艺

#### 1. 重钙产品分类

(1) 按加工过程分类 一类是直接将矿石筛选后逐级粉碎、研磨得到的粉体产品，称为干法生产工艺；另一类是在粉碎过程中，将一定粒度的颗粒加水 and 助磨剂（如聚丙烯酸钠、六偏磷酸钠等）一起进行研磨，得到浆状产品 or 再经脱水、干燥 and 分级得到的粉体产品，该过程称为湿法生产工艺。

(2) 按性能分类 一类是未经表面活性剂处理的重质碳酸钙，另一类是经过硬脂酸 or 偶联剂表面处理过的活性重钙。

(3) 按粒径分布范围分类 粒径 ( $d_{90}$ ) 在  $10\mu\text{m}$  以上的产品称为普通重钙，粒径小于  $10\mu\text{m}$ ，一般称为微细重钙。