

胡庆福 著

纳米级碳酸钙 生产与应用



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

纳米级碳酸钙 生产与应用

胡庆福 著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米级碳酸钙生产与应用/胡庆福著. —北京:化学工业出版社, 2004. 3
ISBN 7-5025-5298-7

I. 纳… II. 胡… III. ①碳酸钙-生产工艺②碳酸钙-应用 IV. TQ127.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 020532 号

纳米级碳酸钙生产与应用

胡庆福 著

责任编辑: 孙绥中 靳星瑞

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 郑捷

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(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

北京聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 20 字数 485 千字

2004 年 4 月第 1 版 2004 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5298-7/TQ·1943

定 价: 43.00 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

前 言

轻质碳酸钙是无机盐中重要产品之一。我国轻质碳酸钙产量仅次于美国，在世界各国中名列第二位。纳米级碳酸钙即属于轻质碳酸钙产品中的平均粒径在 0.1~100nm 范围内的纳米级粉体材料。纳米材料具有独特的小尺寸效应，从而产生了常规颗粒材料不具备的优异的电、磁、光、力、热和化学等宏观特性。纳米级碳酸钙是纳米级粉体材料中最早投入工业化生产的产品，应用于橡胶、塑料、造纸、涂料、胶黏剂和密封材料、医药、食品、汽车及日用化工等行业，不仅具有填充作用，还具有半补强或补强作用；并赋予某种特殊性能，广泛引起世人瞩目。纳米级碳酸钙产品的发展将对国民经济发展及人民生活水平的提高起到重要作用。

世界碳酸钙的生产始于 19 世纪中叶。1850 年，英国的翰斯特奇公司以碳酸钠和氯化钙为原料生产轻质碳酸钙。1909 年日本白石恒二发明了 CO_2 与石灰乳反应制备轻质碳酸钙。碳化法生产轻质碳酸钙由于原料易得、生产成本低、质量优、适宜大规模生产而在各国得到了发展。中国碳酸钙工业始于 1931 年，由于当时橡胶工业兴起，日用化工的发展，迫切需要白色填料，在上海大中华橡胶厂建立中国第一个轻质碳酸钙生产厂，到 1949 年全国仅有六家轻质碳酸钙厂，总产量近万吨。随着新中国建立，国民经济恢复与发展，特别是改革开放以来，发展尤为迅速，每年以 10% 以上速度递增，到 2002 年总产量已达 300 余万吨。产品已从单一品种，发展到有纳米级碳酸钙、活性轻质碳酸钙、专用轻质碳酸钙等 10 余种类型几十种牌号的轻质碳酸钙产品，满足国民经济各个部门的需求。

中国纳米级碳酸钙研究与开发起步较晚，20 世纪 80 年代初天津化工研究院、河北科技大学（原河北化工学院）等科研院所和大专院校研制成功超细碳酸钙生产技术，并先后在北京、湖南建立工业装置；在此期间广东省恩平广平化工实业有限公司从马来西亚引进日本技术与装置，从此开创了我国生产纳米级碳酸钙的历史。20 世纪 90 年代中后期到 21 世纪初期华东理工大学、北京化工大学、中国科学院、清华大学等大专院校和科研院所投入人力、物力开发纳米级碳酸钙研究及工业化技术，在太原、上海等地引进意大利西姆公司技术与装置，将纳米级碳酸钙生产引向新的水平。目前纳米级碳酸钙生产企业有几十家，总生产能力达 150kt/a，实际生产量近 100kt/a。中国已成为世界生产碳酸钙的大国。但由于生产规模小，设备落后，还未成为生产强国。目前碳酸钙已成为无机盐中大行业之一，有的产品与技术如超重力碳化法生产技术与产品已达到国际领先水平。但至今国内外仅有两本轻质碳酸钙生产工艺及应用专著，还没有纳米级碳酸钙方面专著。为了填补国内外空白，满足纳米级碳酸钙科技工作者需要，结合我校 20 年来研究与开发、工业生产与应用的理论探讨与工业实践所积累的知识与经验，完成了《纳米级碳酸钙生产与应用》这本专著。她全面系统地阐述了以石灰石为原料、以连续喷雾碳化法为主线制造纳米级碳酸钙生产原理、生产方法、生产工艺、主要设备、产品质量、检测方法、环境保护与工业卫生及纳米级碳酸钙在国民经济中有关行业的应用原理、配方和作用。密切结合生产实际，内容丰富，具有实用性和科学性；选材密切关注国内外生产、研究、成果等动态，具有创新性、新颖性和先进性。该书图文并茂，科技含量较高，她的出版将为碳酸钙行业发展起到重要作用。本书撰写人分工：河北科

技大学胡庆福撰写总论、第1章部分内容、第2章、第4章至第9章、第12章，刘宝树撰写第1章部分内容、第3章、第13章、第15章，白求恩医学院宋丽英撰写第10章、第17章、第18章，河北省环境科学院胡晓波撰写第11章、第14章、第16章。

本书由胡庆福进行统稿、修改、补充、定稿，刘宝树、宋丽英对全书进行形式编排、图表修改及补充，并负责编务工作。

本书在撰写过程中河北科技大学化学与制药工程学院、有关生产企业及设备制造厂家给予支持，提供有关资料，在此表示感谢！

由于撰写者水平有限，实践经验不足，加之时间紧迫，不足之处在所难免，敬请广大读者提出宝贵意见。

作 者

2003年12月于石家庄

内 容 提 要

本书共 2 篇 18 章及总论和附录,集中反映了国内外纳米级碳酸钙生产、发展和研究方向的最新内容。全面、系统地阐述了以石灰石为原料,采用气烧窑煨烧石灰石,间歇鼓泡式、连续喷雾式、间歇搅拌式及超重力式四种已实现工业化碳化工艺;喷雾干燥、带式干燥,浆叶式串闪蒸、双搅拌串盘式等二级干燥、组合式三级干燥等生产纳米级碳酸钙的生产原理、生产方法、工艺指标、操作要求、产品质量指标及分析方法、采用的主要设备及其三废治理。较详细地介绍了纳米级碳酸钙产品在造纸、塑料、橡胶、涂料、胶黏剂和密封材料、医药、食品、油墨、牙膏、化妆品等日用化工等国民经济各工业部门的应用情况及应用工艺、配方等。全面反映了中国纳米级碳酸钙生产的 21 世纪初水平,是中国首部纳米级碳酸钙生产与应用新作。

本书选材于国内外生产实际,实用性强,有所创新。以作者多年来研究、开发并建立工业化“双喷”新工艺为主线,是全面、系统地介绍纳米级碳酸钙生产与应用的一本专著。可供从事碳酸钙生产、科研、设计的工程技术人员、生产管理人员及碳酸钙应用领域工程技术人员阅读,也可作为高等院校相关专业的教学参考书。

目 录

总 论

1 概述	1
2 纳米级碳酸钙发展简史	2
3 纳米级碳酸钙生产原料	6
3.1 石灰石的分类	6
3.2 石灰石性质	7
3.2.1 物理性质	7
3.2.2 化学性质	8
3.3 生产纳米级碳酸钙对石灰石的要求	9
4 纳米级碳酸钙在国民经济中的地位和作用	10
参考文献	11

第 1 篇 纳米级碳酸钙的生产

第 1 章 总工艺流程	12
1.1 纳米级碳酸钙生产方法	12
1.2 纳米级碳酸钙生产的典型工艺流程	17
1.2.1 “双喷”工艺流程	20
1.2.2 超重力碳化法工艺流程	20
1.2.3 意大利西姆公司流程	20
1.3 纳米级碳酸钙生产过程的物料衡算	21
1.3.1 计算基准	21
1.3.2 物料衡算	21
1.4 纳米级碳酸钙生产过程的热量衡算	24
1.4.1 石灰石煅烧热量衡算	24
1.4.2 石灰消化热量衡算	25
1.4.3 精浆液调温调浓热量衡算	26
1.4.4 碳化热量衡算	26
1.4.5 表面改性热量衡算	27
1.4.6 带式串闪蒸二级干燥热量衡算	27
参考文献	27
第 2 章 石灰石煅烧工艺及设备	29
2.1 概述	29
2.2 石灰石煅烧工艺原理	33
2.2.1 石灰石热分解原理	33

2.2.2 石灰石煅烧时的烧结过程及其对 CaO 性能的影响	39
2.2.3 燃料的燃烧原理	40
2.3 气烧立窑工艺及设备	45
2.3.1 生产工艺流程	45
2.3.2 气体燃料燃烧计算	46
2.3.3 气烧立窑	47
2.4 旋流动态煅烧窑工艺及设备	53
2.5 悬浮煅烧窑工艺及设备	54
2.5.1 干法给料流程	55
2.5.2 湿法给料流程	55
2.6 其他煅烧工艺及设备	58
2.6.1 回转煅烧窑	58
2.6.2 悬浮同回转窑相结合的煅烧窑	60
2.6.3 并流蓄热式立窑	60
2.6.4 沸腾窑	62
参考文献	63
第 3 章 窑气净化与输送工艺及设备	64
3.1 窑气净化工艺原理	64
3.1.1 工艺要求	64
3.1.2 净化特点	64
3.1.3 净化流程	64
3.2 窑气净化设备	65
3.2.1 干法除尘	65
3.2.2 湿法除尘	65
3.2.3 焦油分离器	67
3.2.4 气水分离器	67
3.3 窑气输送设备	68
3.3.1 往复式压缩机	68
3.3.2 罗茨鼓风机	71
参考文献	72
第 4 章 石灰消化工艺及设备	73
4.1 消化工艺原理	73
4.1.1 消化反应的热力学	73
4.1.2 消化反应动力学	73
4.1.3 消化工艺条件	74
4.2 消化与精制工艺流程	76
4.3 消化与精制设备	77
4.3.1 消化设备	77
4.3.2 精制设备	80
参考文献	83

第 5 章 石灰乳碳化工艺及设备	84
5.1 概述	84
5.2 石灰乳碳化工艺原理	84
5.2.1 碳化反应热力学	84
5.2.2 碳化反应动力学	85
5.2.3 喷雾吸收塔气液相接触面积影响因素	88
5.3 间歇鼓泡式碳化工艺及设备	91
5.3.1 碳化工艺流程	91
5.3.2 工艺条件	92
5.3.3 主要设备	93
5.4 连续喷雾式碳化工艺及设备	97
5.4.1 碳化工艺流程	97
5.4.2 连续喷雾式碳化法的特点	98
5.4.3 主要设备	99
5.5 搅拌式碳化工艺及设备	103
5.6 超重力碳化工艺及设备	105
5.6.1 超重力碳化工艺流程	105
5.6.2 超重力碳化法特点	105
5.6.3 主要设备	106
参考文献	107
第 6 章 固液分离工艺及设备	108
6.1 概述	108
6.2 固液分离方法及原理	108
6.2.1 湿式过滤滤布	108
6.2.2 过滤器选型原则	116
6.2.3 离心机选型原则	117
6.2.4 离心机型式和性能	118
6.2.5 过滤机的计算	118
6.2.6 离心机计算	121
6.3 过滤设备	121
6.3.1 板框压滤机	122
6.3.2 厢式压滤机	123
6.3.3 上悬式离心机	124
6.3.4 三足式下出料离心机	125
6.3.5 带式连续过滤器	126
6.4 新型过滤设备	127
6.4.1 隔膜式压滤机	128
6.4.2 卧式螺旋卸料沉降离心机	130
6.4.3 微孔精密过滤器	132
6.4.4 全自动压滤机	135

参考文献	135
第7章 活化工艺及设备	136
7.1 概述	136
7.2 活化原理及方法	137
7.2.1 活化原理	137
7.2.2 活化方法	137
7.2.3 活化剂	140
7.3 干法活化工艺及设备	153
7.3.1 干法活化工艺流程	153
7.3.2 主要设备	154
7.4 湿法活化工艺及设备	161
7.4.1 湿法活化工艺流程	161
7.4.2 主要设备	161
参考文献	161
第8章 干燥工艺及设备	162
8.1 概述	162
8.2 干燥原理	163
8.3 喷雾干燥工艺及设备	166
8.3.1 喷雾干燥工艺流程	166
8.3.2 主要设备	167
8.4 带式串闪蒸二级干燥工艺及设备	179
8.4.1 工艺流程	179
8.4.2 主要设备	180
8.5 桨叶式串闪蒸二级干燥工艺及设备	185
8.5.1 工艺流程	185
8.5.2 主要设备	186
8.6 双螺旋串盘式二级干燥工艺及设备	187
8.6.1 工艺流程	187
8.6.2 主要设备	188
8.7 其他干燥工艺及设备	189
参考文献	194
第9章 分级与包装工艺及设备	195
9.1 概述	195
9.2 打散工艺及设备	195
9.2.1 打散工艺流程	195
9.2.2 主要设备	196
9.3 筛分工艺及设备	197
9.3.1 筛分工艺流程	197
9.3.2 主要设备	198
9.4 气流筛分工艺及设备	201

9.4.1	气流筛分工艺流程	201
9.4.2	气流筛分机	201
9.5	包装工艺及设备	202
9.5.1	自动包装工艺及设备	202
9.5.2	普通包装机	205
9.5.3	粉体气力输送装置	206
	参考文献	210
第 10 章	纳米级碳酸钙产品标准及检测方法	211
10.1	产品标准	211
10.2	主要指标检测方法	216
10.2.1	氧化钙含量的测定	216
10.2.2	氧化镁含量的测定	217
10.2.3	盐酸不溶物含量的测定	217
10.2.4	铁含量的测定	218
10.2.5	105℃下挥发物含量的测定	219
10.2.6	pH 值的测定	219
10.2.7	白度的测定	219
10.2.8	比面积的测定 (氮吸附方法)	220
10.2.9	密度的测定	222
10.2.10	平均粒径的测定	223
10.2.11	吸油量的测定	223
10.2.12	灼烧减量的测定	224
10.2.13	颜料流动度测定法	224
10.2.14	颜料色光测定法	224
10.2.15	沉降体积的测定	225
10.2.16	锰含量的测定	225
10.2.17	筛余物的测定	225
10.2.18	水溶物的测定	226
	参考文献	226
第 11 章	环境保护与工业卫生	227
11.1	环境保护	227
11.2	劳动安全与工业卫生	230
	参考文献	231
第 12 章	纳米级碳酸钙发展动向	232
12.1	概述	232
12.2	中国纳米级碳酸钙发展动向	233
	参考文献	235

第 2 篇 纳米级碳酸钙的应用

第 13 章	纳米级碳酸钙在造纸中的应用	236
---------------	----------------------------	------------

13.1	概述	236
13.2	在高档卫生用纸中的应用	238
13.3	轻质碳酸钙在卷烟纸中的应用	239
13.4	纳米级碳酸钙在造纸涂料中的应用	241
	参考文献	243
第 14 章	纳米级碳酸钙在塑料工业中的应用	244
14.1	概述	244
14.2	纳米级碳酸钙在 PVC 塑料中的应用	246
14.3	纳米级碳酸钙在 HDPE 中的应用	249
14.4	纳米级碳酸钙在 PP 中的应用	253
14.4.1	主要原材料	253
14.4.2	工艺技术路线	253
14.4.3	结果与分析	253
	参考文献	256
第 15 章	纳米级碳酸钙在橡胶工业中的应用	258
15.1	概述	258
15.2	纳米级碳酸钙在橡胶制品中的应用	260
15.2.1	轮胎	260
15.2.2	胶管和胶带	260
15.2.3	胶鞋	261
15.2.4	电线电缆	262
15.2.5	橡胶密封制品	262
15.2.6	其他	262
15.3	超细橡胶补强剂应用	263
15.4	纳米级碳酸钙的应用发展	264
	参考文献	265
第 16 章	纳米级碳酸钙在涂料中的应用	266
16.1	概述	266
16.2	纳米级碳酸钙在涂料中的应用	267
16.3	纳米级碳酸钙在苯丙乳液涂料中的应用	269
	参考文献	270
第 17 章	纳米级碳酸钙在胶黏剂和密封胶中的应用	271
17.1	概述	271
17.2	碳酸钙在建筑用胶黏剂中的应用	271
17.3	碳酸钙在汽车工业胶黏剂和密封剂中的应用	274
	参考文献	275
第 18 章	纳米级碳酸钙在油墨、牙膏、医药和食品等行业中的应用	276
18.1	概述	276
18.2	纳米级碳酸钙在油墨中的应用	276
18.2.1	发展简史	276

18.2.2	油墨专用纳米级碳酸钙的生产及产品质量	277
18.2.3	纳米级碳酸钙在油墨中的添加量	279
18.3	轻质碳酸钙在牙膏工业中的应用	280
18.3.1	中国牙膏工业生产现状	280
18.3.2	牙膏工业对 PCC 的需求	281
18.3.3	牙膏级轻质碳酸钙的制备	282
18.4	纳米级碳酸钙在医药工业中的应用	283
18.4.1	概述	283
18.4.2	补钙片剂中钙的用量	283
18.5	纳米级碳酸钙在食品及日用化工行业中的应用	285
18.5.1	概述	285
18.5.2	纳米级碳酸钙在食品行业中的应用	285
18.5.3	纳米级碳酸钙在日用化工产品中的应用	286
	参考文献	288
	附录	289
1	有关热力学数据	289
1.1	符号说明	289
1.2	有关热力学数据表	289
2	标准筛目与微米比较表	301
3	石灰乳波美度、密度、浓度的关系	301

总 论

1. 概 述

碳酸钙是重要的无机化工产品，用于塑料、造纸、涂料、橡胶、化学建材、日用化工、油墨、牙膏、胶黏剂、密封材料等行业。根据生产方法不同，碳酸钙分为两大类，以方解石、大理石、白垩、贝壳、石灰石等为原料经机械粉碎及超细研磨等制取的产品称重质碳酸钙，通常以 GCC 表示；以石灰石为原料经煅烧、消化、碳酸化、分离、干燥分级制取的产品称轻质碳酸钙，通常以 PCC 表示。二者的主要区别见表 1 所示。

表 1 GCC 与 PCC 主要区别

项目	主要原料	生产方法	沉降体积 (mL/g)	比表面积 (m ² /g)	吸油值 (mL/g)	粉体特点
GCC	方解石、大理石、白垩、贝壳、石灰石等	机械加工；机械粉碎；干法超细粉碎；湿法超细粉碎	≤1.9	≤1.0	≤50	颗粒形状不规则；粒径分布较宽；粒径大，5~10μm
PCC	石灰石、氯化钙	化学加工；碳酸化法；纯碱-氯化钙法；联碱法；苏尔维法	≥2.0	≥3.0	≥60	颗粒形状规则；粒径分布较窄；粒径小，1~3μm

碳酸钙产品按粒径大小分类见图 1 所示。



图 1 碳酸钙按粒径分类

碳酸钙产品按表面是否改性分为活性 GCC、活性 PCC 及普通 GCC、普通 PCC 两大类。

碳酸钙产品按用途分为橡胶专用 PCC、造纸专用 GCC 及 PCC、塑料专用 GCC 及 PCC、涂料专用 GCC 及 PCC、牙膏专用 GCC 及 PCC、医药专用 PCC、饲料添加剂专用 GCC、食品专用 GCC 及 PCC 等。而每种专用品还可细化，如塑料专用 GCC 及 PCC 还可分为 PVC 专用 GCC 及 PCC、PE 专用 GCC 及 PCC、PP 专用 GCC 及 PCC 等。其专用品取决于碳酸钙粒度、晶型及表面改性剂种类等。碳酸钙产品的用途首先要满足不同用户的粒度及晶型的要求，但同一粒度及晶型的情况，由于表面改性剂的不同，其用途不同，效果相差很大，经济价值相差悬殊。例如普通 PCC 同牙膏级 PCC 从粒径及晶

型上看基本相同，但因处理不同，单位价格相差6~8倍。因此提高碳酸钙档次归纳起来有两点：其一缩小产品粒径，并保证分散性好；其二进行表面处理，达到专用化及功能化。

由图1中可知，纳米级碳酸钙是平均粒径在0.1~100nm范围内的轻质碳酸钙，包括超细碳酸钙和超微细碳酸钙，属纳米级粉体材料。本书将对纳米级碳酸钙制备方法及原理、工艺过程、主要设备、自控与分析、产品标准及检测方法、环境保护以及应用等进行较为详细的介绍。并以多段连续喷雾碳化法制取纳米级碳酸钙为重点，较深入地讨论其工艺理论及装备情况，以供借鉴。

2. 纳米级碳酸钙发展简史

世界轻质碳酸钙的工业生产，已有150余年的历史。最早在1850年英国伯翰斯特奇(J & E Sturge)公司已开始用碳酸钠和氯化钙作为原料生产轻质碳酸钙。1909年日本白石恒二发明了用二氧化碳与石灰乳反应制备轻质碳酸钙的碳化法。1913年美国西弗吉尼亚州纸浆和纸张公司(西瓦科)[West Virginia Pulp and Paper Company(Westvaco)]采用碳化法生产轻质碳酸钙。1914年日本白石恒二建立了白云工业株式会社，并用碳化法将轻质碳酸钙投入工业生产。此后日本在碳酸钙的科学研究和生产技术方面一直处于领先地位。1927年研制出了粒径 $0.05\mu\text{m}$ 以下的立方体状碳酸钙，并用硬脂酸改性的活性碳酸钙，命名为白艳华(Hakuenka)，1933年研制出了平均粒径为 $0.4\mu\text{m}$ 的微细碳酸钙，1945年又开发出粒径为 $0.08\mu\text{m}$ 高分散性塑料专用立方体碳酸钙，1952年研制出了平均粒径为 $0.04\mu\text{m}$ 的超细碳酸钙，1965年研制出了平均粒径为 $0.02\mu\text{m}$ 的超微细碳酸钙，1983年研制出了平均粒径为 $0.005\mu\text{m}$ 的超微细碳酸钙，同年又研制出了无定形碳酸钙。现已研制出不同晶型、不同粒度、不同表面改性的碳酸钙50种以上。

1931年上海大中华橡胶厂建立了中国第一个生产轻质碳酸钙的工场——大中华制钙厂。当时选用苏州元山太湖石为原料，煅烧成石灰，经消化、碳化、沉淀后人工捞起放在阴棚中晾干，成为轻质碳酸钙。该工场于1938年搬迁后独立，并改名为美泰化学工业社，建国后又改名为上海碳酸钙厂。20世纪30年代在上海还建立了中国第一个重质碳酸钙厂——上海顺昌石粉厂。

1938年在本溪宜新县建立了“合资会社化学厂”，也是用碳化法生产沉淀碳酸钙，后该厂改名为“本溪市助剂厂”。

1939年江苏省无锡红星化工厂开始生产沉淀碳酸钙，月产量达50~70t。

1943年山东张店西市场建立了“张店德兴实业公司”，到1947年9月改名为“张店华信化学工厂”，生产沉淀碳酸钙。

1946年浙江吴兴县菱湖镇建立了“菱湖化学厂”，用石灰石为原料，用碳化法生产沉淀碳酸钙。

1947年河北唐山建华化学实业工厂建厂，该厂利用河北省丰富的石灰石为原料生产沉淀碳酸钙，后“东兴化学工业公司”并入，形成现在的“唐山建华化工厂”。

到1949年我国沉淀碳酸钙生产厂一共六家，全年总产量近万吨。

1949年之后，碳酸钙工业发展迅速，新建了不少碳酸钙生产厂。中国碳酸钙早期主要生产厂建厂日期见表2。

表 2 中国碳酸钙早期主要生产厂建厂日期

现在厂名	建厂日期	建厂时厂名
上海碳酸钙厂	1931年	大中华制钙厂
本溪市助剂厂	1938年	合资会社化学厂
无锡红星化工厂	1939年	无锡红星化工厂
张店华信化学工厂	1943年	张店德兴实业公司
菱湖化学厂	1946年	菱湖化学厂
唐山市建华化工厂	1947年	唐山市建华化学实业工厂
唐山东矿化工厂	1950年	唐山市古冶中天化学工厂
牡丹江化工三厂	1950年	牡丹江碳酸钙厂
青岛建材二厂	1952年	青岛市石灰厂
重庆松山化工厂	1953年	四川省地方国营松山化工厂
广州风雷化工厂	1954年	嘉邦化工厂
黄石化工厂	1957年	黄石化工厂
株洲市碳酸钙厂	1957年	株洲市碳酸钙厂
南昌市化工原料厂	1958年	南昌市化工原料制造厂
北京市矿石材料厂	1960年	北京西智石灰石厂
河南焦作市化工三厂	1965年	焦作石料厂

碳酸钙工业随着新中国的建立,国民经济的恢复与发展,PCC得到迅速发展,1984年制订第一部沉淀碳酸钙(轻质)国家标准(GB 4794—84),1986年全国总产量达到40万吨。特别是改革开放以来,随着我国国民经济的腾飞,PCC工业以每年10%以上速度递增,1995年总产量达到150万吨,2002年达到300余万吨,生产企业数达到300余家;生产产品品种仍以普通轻质碳酸钙为主,活性轻质碳酸钙自1995年以来得到迅速发展,其产量达到40万吨/a以上,占总产量13%;超细碳酸钙达10万吨/a,占总产量3%;专用碳酸钙80万吨/a左右。

从企业生产规模上看最大生产能力为120kt/a的PCC厂仅有四川华夏钙品公司一家,100kt/a仅有浙江雪峰碳酸钙有限公司一家,平均60kt/a以上企业仅有10几家,其他均为万吨左右的小企业。

从PCC产地看主要有河北井陘有80余家企业,其总产量达1000kt/a,占全国产量的1/3;另外,山东、广西、广东、浙江、福建、四川、江苏、江西、河南、安徽、湖北、湖南等全国30个省市自治区均有PCC生产企业。

从PCC产品结构看,在1995年以前95%为普通PCC,超细碳酸钙仅有北京化工建材厂、广平化工有限公司、湖南大乘集团有限公司(现为湖南金信化工有限责任公司)等三家生产超细PCC,总生产能力为25kt/a;1996年以后新建15余家纳米级碳酸钙厂,使我国纳米级碳酸钙总生产能力达到150kt/a,实际生产能力不足100kt/a;活性PCC各大型PCC厂均生产,中小型厂以干法为主生产,总产量达400kt/a以上;专用PCC如牙膏级PCC、造纸专用PCC等在浙江、江苏、云南等地相继建厂;老企业继续研发专用产品,使PCC产品结构逐步发生变化,普通PCC所占比例下降,活性、专用、纳米级的PCC比例逐渐上升,这也是我国PCC发展的重要趋势之一。

PCC在国内销售比例大致为塑料占28%、橡胶占27%、造纸13%、涂料16%、其他占16%。

中国纳米级碳酸钙研究与开发起步较晚，20世纪80年代初天津化工研究院采用低温、间歇鼓泡碳化法研究成功橡胶、塑料、油墨等专用超细碳酸钙，并与北京化工建材厂合作建立4.5kt/a油墨级超细碳酸钙工业化生产线，1984年投产，1987年通过原化工部技术鉴定；河北科技大学（原河北化工学院）采用常温连续喷雾碳化法研究成功橡胶、塑料等专用的立方形、链锁状及无定形三种超细碳酸钙，1985年通过河北省科委技术鉴定，在此基础上，经过数学模拟放大，同湖北省资江氮肥厂合作，建立5kt/a超细碳酸钙工业化生产线，1987年投产，1988年通过湖北省科委技术鉴定，与会专家一致认为：该套工业化装置采用喷雾碳化、喷雾干燥新工艺，生产流程布局合理，能耗低，生产稳定，设备选型合理，环境污染小，在国内属首创，达到国际先进水平；在此期间广东省恩平广平化工实业有限公司从马来西亚引进日本低温鼓泡式碳化法15kt/a“白燕华”牌超细碳酸钙工业化装置，1987年投产；唐山市化工研究所采用低温间歇鼓泡碳化法生产超细碳酸钙开发成功。总之20世纪80年代到90年代中期，中国纳米级碳酸钙以天津化工研究院、河北科技大学、唐山市化工研究所等研究院所及大专院校开发低温间歇鼓泡碳化法及常温连续喷雾碳化法的自主研究为标志，和积极引进日本先进技术和设备为特征时期，并建立工业生产线并不断扩大生产规模，完善工艺，开发出多品种新产品，为中国碳酸钙工业达到国际先进水平和纳米级碳酸钙的应用奠定了良好基础。

20世纪90年代中后期至21世纪初期，华东理工大学采用低温、间歇搅拌碳化法开发成功涂料级纳米级碳酸钙生产工艺，1996年在上海华明纳米材料有限公司（现改名卓越纳米材料有限公司）建立7kt/a工业装置。上海建材集团新材料公司建立7kt/a纳米级碳酸钙厂，并同山西兰花科技创业有限公司合作建立7kt/a纳米级碳酸钙厂，于2001年11月投产。北京化工大学采用低温间歇超重力碳化法制造纳米级碳酸钙获得成功，40t/a纳米级碳酸钙超重力法中试装置于1998年通过原化工部技术鉴定，该中试生产线为世界上第一条，其独特性和创造性为：①超重力法合成纳米级碳酸钙的方法属国际首创（发明专利ZL95105343.4）；②纳米级碳酸钙颗粒平均粒径为15~30nm，范围可调，细度指标处于国际领先水平。该技术开发成功使中国碳酸钙工业进入了世界先进行列，引起国内外同行重视。2000年12月在广东省恩平广平化工实业有限公司建立了3kt/a生产线试车成功，2001年在内蒙古蒙西高新材料有限公司30kt/a生产线试车成功，相继在山西芮城华泰纳米材料有限公司、山东盛大纳米材料科技有限公司等厂投产；在此期间一部分大型化工厂采用低温、间歇鼓泡碳化法建立3.0~10.0kt/a纳米级碳酸钙生产线，如浙江菱化集团有限公司、顺德梅林化工有限公司、福建三农碳酸钙公司、永安市跃发轻钙有限公司、四川都江堰钙品股份有限公司、白皎化工厂、杭州先进碳酸钙化工有限公司等。同时为了扩大纳米级碳酸钙生产能力，提高装置，山西太原化工股份有限公司、上海建材集团新材料公司引进意大利西姆公司主要设备及全套装置，分别建立20kt/a及50kt/a纳米级碳酸钙系列产品。总之这段时间以上海理工大学、北京化工大学开发成功的低温、间歇搅拌式碳化法和低温、间歇、超重力碳化法的自主知识产权为标志，同时引入先进设备及装置为特征，将中国纳米级碳酸钙生产提高到新水平，生产能力达15kt/a以上，使中国纳米级碳酸钙生产与应用达到新的高潮。目前国内纳米级碳酸钙主要生产厂家见表3所示。