

轻质碳酸钙

生产工艺

● 王国庆 崔英德 编著



化学工业出版社



轻质碳酸钙生产工艺

王国庆 崔英德 编著

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

轻质碳酸钙生产工艺/王国庆, 崔英德编著. —北京: 化学工业出版社, 1999.8
ISBN 7-5025-2587-4

I. 轻… II. ①王… ②崔… III. 轻质-碳酸钙-生产工艺 IV. TQ127.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 45019 号

轻质碳酸钙生产工艺

王国庆 崔英德 编著

责任编辑: 赵颖力

责任校对: 凌亚男

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 12½ 字数 291 千字

1999 年 9 月第 1 版 1999 年 9 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—2000

ISBN 7-5025-2587-4/TQ·1153

定 价: 35.00 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

碳酸钙工业是无机盐工业中的一个重要行业，在我国已有近 70 年的发展历史，近 20 年来的发展尤为可观。到目前为止，我国轻质碳酸钙生产厂大约有 200 家，年总产量约为 100 万 t，其中不少厂家联产活性碳酸钙（年总产量约为 5 万 t）。重质碳酸钙生产厂大约有 40 家，年总产量约为 20 万 t。其产品碳酸钙在橡胶、塑料、建材、造纸、涂料、油漆、食品、医药、饲料、牙膏、化妆品等行业中得到了广泛的应用。

为了适应碳酸钙工业和现代化建设的飞速发展，为了提高我国碳酸钙工业的科学技术水平和生产管理水平，赶超世界先进水平，有必要对我国碳酸钙工业生产技术进行系统的总结，以促进我国碳酸钙工业的发展。

笔者在多年承建轻质碳酸钙厂、活性碳酸钙厂和重质碳酸钙厂的实践基础上，结合最新的科学研究成果，全面系统地阐述了碳酸钙工业生产中遇到的各种问题。希望该书的出版有利于提高我国碳酸钙工业的科学技术水平和生产管理水平，对促进我国碳酸钙工业的发展有一定的作用。

本书的第一章至第八章和附录部分由王国庆撰写，其余部分由崔英德、王国庆共同撰写。张焜、康正、邓志诚、梁亮等也参加了本书的研究和编写。全书由王国庆统稿，由崔英德教授审阅。

本书在编写过程中得到了广州嘉邦化工厂和化学工业出版社的大力支持，特此致谢。

由于笔者能力所限，加之时间仓促，书中不妥和疏漏之处，还敬请各位读者赐教，以臻完善。

编者

1998 年 12 月

内 容 提 要

本书在简单介绍碳酸钙的定义、分类和性质以及碳酸钙的用途和工业发展简史后,全面系统地阐述了轻质碳酸钙生产的基本原理、工艺条件、工艺流程、生产设备和检测分析方法等内容。本书对重质碳酸钙、活性碳酸钙和超细碳酸钙的工业生产也作了简单介绍。同时在附录中列出了工业设计、工业生产和检测分析所需的标准和数据。

本书可供从事轻质碳酸钙、重质碳酸钙、活性碳酸钙和超细碳酸钙工业生产的工程技术人员和生产管理人员阅读,或作为从事轻质碳酸钙、重质碳酸钙、活性碳酸钙和超细碳酸钙工业生产的职工培训教材,也可供从事轻质碳酸钙、重质碳酸钙、活性碳酸钙和超细碳酸钙科研、教学、设计人员以及橡胶、塑料、造纸、涂料等应用部门的工程技术人员参考。

目 录

引 言	1
第一章 概述	3
第一节 碳酸钙的定义、分类和性质	3
第二节 碳酸钙的应用	7
第三节 碳酸钙工业发展简史	16
第四节 轻质碳酸钙的生产方法	17
第五节 轻质碳酸钙生产过程的基本步骤	18
第六节 轻质碳酸钙的产品规格 (HG 2226—91)	20
第二章 轻质碳酸钙的生产原料和燃料	21
第一节 石灰石	21
第二节 煅烧用燃料和干燥用燃料	27
第三节 消化用水和洗涤用水	30
第三章 石灰石的预处理和煅烧	32
第一节 预处理的目的是和方法	32
第二节 煅烧原理	33
第三节 立窑煅烧石灰石时区段的划分	37
第四节 煅烧工艺条件	39
第五节 工艺流程	45
第六节 石灰窑的结构	46
第七节 立窑的操作	70
第四章 石灰的过筛和消化	78
第一节 过筛的的目的是和方法	78
第二节 石灰和消石灰的性质	78
第三节 消化原理	83
第四节 消化工艺条件	85
第五节 工艺流程	86
第六节 振动筛分输送机, 消化机和消化池的结构	87
第五章 粗灰乳的调和与精制	90
第一节 调和的的目的是和方法	90
第二节 精制的目的、原理和方法	90
第三节 工艺流程	90
第四节 三级筛和旋液分离器的结构	91
第六章 窑气的冷却和净化	93
第一节 冷却的的目的是和方法	93
第二节 净化的目的、原理和方法	93

第三节	工艺流程	94
第四节	净化设备的结构	94
第七章	窑气的压缩	97
第一节	压缩的目的和方法	97
第二节	往复压缩机工作原理	97
第三节	往复压缩机的主要性能参数	100
第四节	往复压缩机的类型与选用	101
第五节	工艺流程	102
第六节	空压机的技术参数和结构	102
第七节	空压机的操作	106
第八节	罗茨鼓风机的结构和工作原理	107
第八章	精灰乳的碳化	109
第一节	碳化原理	109
第二节	碳化工艺条件	113
第三节	工艺流程	116
第四节	碳化塔的结构	116
第九章	熟浆的增浓和过滤	118
第一节	增浓的目的和方法	118
第二节	过滤原理	118
第三节	过滤工艺条件	121
第四节	工艺流程	122
第五节	离心机的技术参数和结构	123
第六节	离心机的操作	125
第十章	母液的沉降	126
第一节	沉降的目的和方法	126
第二节	重力沉降原理	126
第三节	工艺流程	129
第四节	沉降池的结构	130
第十一章	湿料的打散和干燥	131
第一节	打散的目的和方法	131
第二节	干燥原理	131
第三节	干燥工艺条件	137
第四节	工艺流程	138
第五节	转筒干燥器的结构	138
第十二章	干料的除铁、粉碎和包装	141
第一节	除铁的目的和方法	141
第二节	粉碎的目的和方法	141
第三节	粉碎工艺条件	141
第四节	工艺流程	141
第五节	粉碎机和筛分机的结构	142

第十三章 重质碳酸钙	146
第一节 概述.....	146
第二节 粉碎原理.....	147
第三节 工艺流程.....	147
第四节 颚式破碎机和雷蒙（摆式）磨粉机的结构.....	148
第十四章 活性碳酸钙	150
第一节 概述.....	150
第二节 表面改性剂.....	151
第三节 活化原理.....	155
第四节 活化工艺条件.....	155
第五节 工艺流程.....	155
第十五章 超细碳酸钙	157
第一节 概述.....	157
第二节 超细碳酸钙的生产方法.....	157
第十六章 检测与分析	161
第一节 原料和燃料的分析.....	161
第二节 中间品的分析.....	166
第三节 成品的分析.....	172
附录	179
一、工业沉淀碳酸钙化工行业标准（HG 2226—91）	179
二、重质碳酸钙企业标准（Q 沪/HG 11—039—83）	184
三、工业活性沉淀碳酸钙化工行业标准（推荐）	184
四、工业活性沉淀碳酸钙化工行业标准编制说明（审定稿，1993 年 8 月）	185
主要参考文献	192

引 言

由于本书中涉及的原料石灰石、中间产品石灰和消石灰、产品碳酸钙通常都是晶体，而它们的许多性质都与其晶体结构有关，所以本书以晶体学的基础知识作为引言。

固态物质按组成其的微观粒子（原子、离子、分子）排列是否有规律可分为晶体和非晶体。组成晶体的微观粒子有规律地在三维空间成周期性重复地排列而组成一定型式的内部结构，如冰、石盐、石英、石膏、石墨、金刚石、方解石、单晶硅、金属、合金等都是晶体。而组成非晶体的微观粒子则不是十分规则甚至毫无规则地排列而组成不定型式的内部结构，如玻璃、塑料、黑曜岩等都是非晶体。在宏观上，晶体有固定的熔点，而非晶体没有固定的熔点，只有软化温度范围。

晶体又有单晶体和多晶体之分。单晶体的微观粒子在晶体的整个内部按一个规律排列，单晶体通常具有多面体外形，如六方柱形的水晶、菱面体形的方解石、八面体形的萤石、四方锥形的白钨矿等，也有由两个同样多面体的单晶体对称地结合在一起的孪晶，如石膏的燕尾孪晶、长石的卡尔斯帕孪晶，但也有不具有多面体外形的单晶体，如人工生长的圆锥形单晶硅。单晶体呈现出宏观物理性质的各向异性（立方晶系晶体除外）。单晶体也称为晶粒，多晶体则是单晶体（晶粒）的集合体，所以多晶体的微观粒子只在晶体内的局部按一个规律排列，晶粒与晶粒之间存在晶界。多晶体通常不具有多面体外形。若各晶粒的结晶学位向互不一致，则呈现出与非晶体相象的各向同性；若为一致（呈择优取向），则呈现出各向异性。如金属和合金大多是由许多微细金属晶粒构成的多晶体。

晶体的内部结构称为晶体结构。晶体结构中周围环境相同的点（可以是微观粒子所在的点，也可以是以外的点）称为等同点，在同一晶体结构中，可以找出无穷多类等同点，但各类等同点所组成的几何图形（点集合）是相同的，如在 NaCl 晶体结构中， Na^+ 所在点组成的几何图形，与 Cl^- 所在点组成的几何图形是相同的，所以每一个晶体结构都一一对应着一个几何图形。这种表示晶体结构中等同点排列规律的几何图形称为晶体结构固有的空间点阵，简称空间点阵。等同点也称为阵点。

用直线将空间点阵穿接起来得到的几何图形称为空间格子（也称晶格），空间点阵划分成空间格子后，空间点阵中的阵点（等同点）则称为格点（也称为结点）。同一个空间点阵可以划分成多种空间格子，但在对称性和正交性等条件的限制下，同一个空间点阵只能划分成唯一的空间格子。空间格子中最小的格子称为单位格子。单位格子所圈划出来的空间点阵对应的晶体结构，称为单位晶胞（简称单胞或晶胞）。整个晶体结构就是由无数多个完全等同的单位晶胞重复排列堆砌而成。单位格子的 3 个棱长 a 、 b 、 c 及其夹角 α 、 β 、 γ 称为晶胞参数（也称晶胞常数）。根据晶胞参数之间的关系，可以将晶体结构分为如表 0-1 所示的 7 个晶系、14 种晶胞。对应这 14 种晶胞的单位格子称为布拉维（A. Bravais）格子（见图 0-1）。

由于晶体结构是由单位晶胞重复排列堆砌而成，而每一种晶体物质的晶体结构是一定的，所以晶胞参数可以作为晶体物质的特征参数。如 NaCl 晶体的晶胞参数为 $a = b = c = 0.5628\text{nm}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ；Cu 晶体的晶胞参数为 $a = b = c = 0.361\text{nm}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

表 0-1 晶体结构的 7 个晶系、14 种晶胞

晶系	晶胞	晶胞参数关系	晶系	晶胞	晶胞参数关系
三斜	简单三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	六方	简单六方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
单斜	简单单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	三方(菱方)	菱面体	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
	底心单斜		四方(正方)	简单四方 体心四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
正交(斜方)	简单正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	立方	简单立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	底心正交 体心正交 面心正交			体心立方 面心立方	

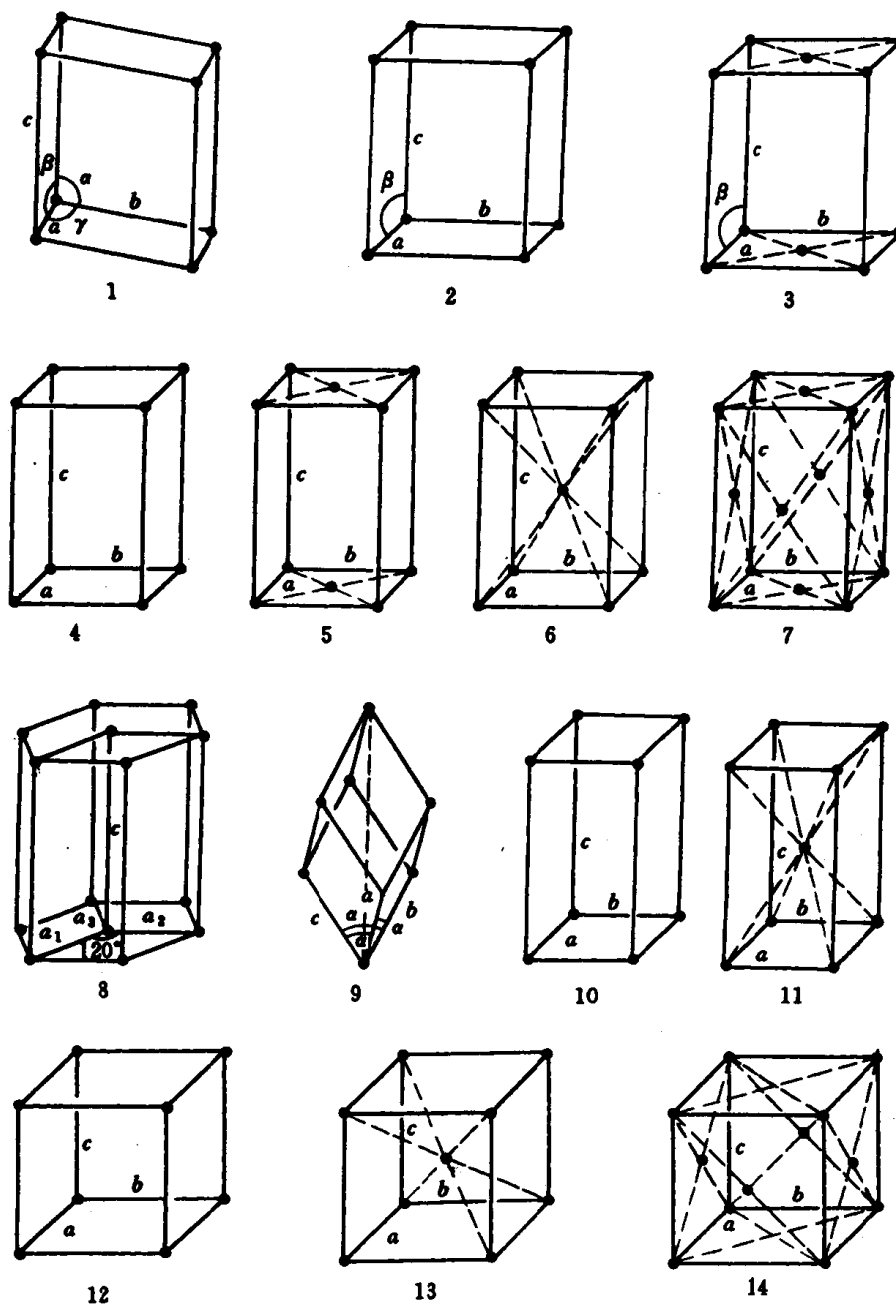


图 0-1 14 种晶胞对应的布拉维格子

第一章 概述

第一节 碳酸钙的定义、分类和性质

一、碳酸钙的定义

碳酸钙是一种无机化合物，是石灰岩石（简称石灰石）的主要成分，其分子式为 CaCO_3 ，相对分子质量为100.09。其中氧化钙（ CaO ）占56.03%，二氧化碳（ CO_2 ）占43.97%。

二、碳酸钙的分类

1. 按生产方法分类

根据碳酸钙生产方法的不同，可以将碳酸钙分为轻质碳酸钙、重质碳酸钙和活性碳酸钙。

(1) 轻质碳酸钙 又称沉淀碳酸钙，简称轻钙，是将石灰石等原料煅烧生成石灰（主要成分为氧化钙）和二氧化碳，再加水消化石灰生成石灰乳（主要成分为氢氧化钙），然后再通入二氧化碳碳化石灰乳生成碳酸钙沉淀，最后经脱水、干燥和粉碎而制得。或者先用碳酸钠和氯化钙进行复分解反应生成碳酸钙沉淀，然后经脱水、干燥和粉碎而制得。由于轻质碳酸钙的沉降体积（ $2.4\sim 2.8\text{mL/g}$ ）比重质碳酸钙的沉降体积（ $1.1\sim 1.4\text{mL/g}$ ）大，所以称之为轻质碳酸钙。

(2) 重质碳酸钙 简称重钙，是用机械方法直接粉碎天然的方解石、石灰石、白垩、贝壳等而制得。由于重质碳酸钙的沉降体积比轻质碳酸钙的沉降体积小，所以称之为重质碳酸钙。

(3) 活性碳酸钙 又称改性碳酸钙、表面处理碳酸钙、胶质碳酸钙或白艳华，简称活钙，是用表面改性剂对轻质碳酸钙或重质碳酸钙进行表面改性而制得。由于经表面改性剂改性后的碳酸钙一般都具有补强作用，即所谓的“活性”，所以习惯上把改性碳酸钙都称为活性碳酸钙。

2. 按粉体粒径分类

碳酸钙产品是一种粉体，根据碳酸钙粉体平均粒径（ d ）的大小，可以将碳酸钙分为微粒碳酸钙（ $d > 5\mu\text{m}$ ）、微粉碳酸钙（ $1\mu\text{m} < d \leq 5\mu\text{m}$ ）、微细碳酸钙（ $0.1\mu\text{m} < d \leq 1\mu\text{m}$ ）、超细碳酸钙（ $0.02\mu\text{m} < d \leq 0.1\mu\text{m}$ ）和超微细碳酸钙（ $d \leq 0.02\mu\text{m}$ ）。

(1) 轻质碳酸钙的粉体特点

a. 颗粒形状规则，可视为单分散粉体，但可以是多种形状，如纺锤形、立方形、针形、链形、球形、片形和四角柱形。这些不同形状的碳酸钙可由控制反应条件制得。

b. 粒度分布较窄。

c. 粒径小，平均粒径一般为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。要确定轻质碳酸钙的平均粒径，可用三轴粒径中的短轴粒径作为表观粒径，再取中位粒径作为平均粒径。以后除说明外，平均粒径，即指平均短轴粒径。

(2) 重质碳酸钙的粉体特点

a. 颗粒形状不规则，是多分散粉体。

b. 粒径分布较宽。

c. 粒径大，平均粒径一般为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。要确定重质碳酸钙的平均粒径，需要测定粒径分布函数和诸如颗粒沉降速度或比表面积之类的粉体现象函数。作为一种简便的方法是在电子显微镜照片上测量颗粒投影的长度和宽度，计算几何平均粒径作为表观粒径，再取中位粒径作为平均粒径。

(3) 活性碳酸钙的平均粒径取为表面改性前轻质碳酸钙或重质碳酸钙的平均粒径。

3. 按微观排列分类

根据组成碳酸钙的原子和离子的排列是否有规律，可以将碳酸钙分为晶体碳酸钙和非晶体碳酸钙。

(1) 晶体碳酸钙 根据晶体碳酸钙晶体结构的不同，可以将晶体碳酸钙分为方解石型碳酸钙、霏石（又称文石）型碳酸钙、球霏石型碳酸钙。方解石和霏石是天然的碳酸钙，球霏石则是人工生长的碳酸钙。轻质碳酸钙的晶体结构通常为方解石的晶体结构。重质碳酸钙的晶体结构则为其原料（天然的方解石、石灰石、白垩、贝壳等）中碳酸钙的晶体结构，活性碳酸钙的晶体结构为表面改性前轻质碳酸钙或重质碳酸钙的晶体结构。晶体碳酸钙的晶体学特性列于表 1-1 中。方解石型碳酸钙的晶胞如图 1-1 所示。

表 1-1 晶体碳酸钙的晶体学特性

项目	晶系	晶胞	晶胞参数, nm			转变成方解石的 温度, $^{\circ}\text{C}$
			a, α	b, β	c, γ	
方解石	三方	菱面体	$0.636, 46^{\circ}6'$	$0.636, 46^{\circ}6'$	$0.636, 46^{\circ}6'$	—
霏石	正交	简单正交	$0.496, 90^{\circ}$	$0.797, 90^{\circ}$	$0.574, 90^{\circ}$	450
球霏石	六方	简单六方	$0.411, 90^{\circ}$	$0.411, 90^{\circ}$	$0.851, 120^{\circ}$	360~430

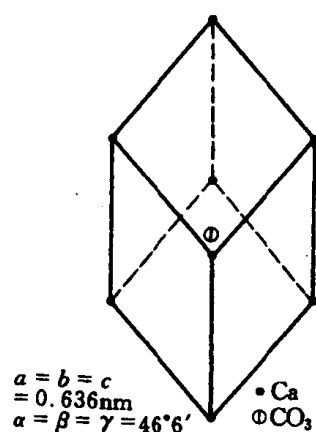


图 1-1 方解石型碳酸钙晶胞

在常温常压下，方解石是稳定型，霏石是准稳定型，球霏石是不稳定型。在高温常压下霏石仍可是碳酸钙的稳定变体，霏石在 450°C 可转变为方解石，也可不转变为方解石，但在高温高压下霏石一定会转变为方解石。球霏石在 $360 \sim 430^{\circ}\text{C}$ 一定会转变为方解石。

(2) 非晶体碳酸钙 又称无定形碳酸钙，是一种在自然界中不存在的产品，可由浓溶液快速沉淀生成。有的非晶体碳酸钙的比表面积高达 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ ，约为晶体碳酸钙的 20 倍，对色及臭的吸附性极高，在一定条件下又可放出被吸入的气体；水溶性极好，约为晶体碳酸钙的 30 倍，打破了碳酸钙难溶于水的概念；密度为 $1.6 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ ，比晶体碳酸钙稍轻。利用该产品比表面积大的特点，可将其作为吸附剂等；利用该产品溶解度高的特点，可将其用在饮料中等。本书的讨论将限于晶体碳酸钙。

4. 按结晶形状分类

根据碳酸钙结晶形状的不同，可将轻质碳酸钙分为纺锤形碳酸钙、立方形碳酸钙、针形碳酸钙、链形碳酸钙、球形碳酸钙、片形碳酸钙和四角柱形碳酸钙。这些不同晶形的碳酸钙可由控制反应条件制得。重质碳酸钙则为不规则形碳酸钙。活性碳酸钙的形状一般为表面改

性前轻质碳酸钙或重质碳酸钙的形状。

(1) 纺锤形碳酸钙 纺锤形是轻质碳酸钙中最常见的一种晶形。顾名思义, 纺锤形碳酸钙的形状像纺锤, 其平均长轴粒径为 $5\sim 12\mu\text{m}$, 平均短轴粒径为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。控制一定的反应条件, 也可以得到平均短轴粒径为 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 的小纺锤形碳酸钙。

(2) 立方形碳酸钙 晶形呈小立方状, 平均粒径为 $0.02\sim 0.1\mu\text{m}$ 。

(3) 针形碳酸钙 晶形呈针状, 平均粒径为 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$, 平均长短轴粒径之比为 $5\sim 10$ 。

(4) 链形碳酸钙 晶形呈链锁状, 平均粒径为 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$, 平均长短轴粒径之比为 $10\sim 50$ 。

(5) 球形碳酸钙 晶形呈球状, 通常由碳酸盐与钙盐在浓碱性溶液中经低温反应制得。平均粒径为 $0.03\sim 0.05\mu\text{m}$ 。

(6) 片形碳酸钙 晶形呈片状, 平均粒径为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。

(7) 四角柱形碳酸钙 晶形呈四角柱状, 平均粒径为 $2\sim 5\mu\text{m}$ 。

(8) 不规则形碳酸钙 用机械方法直接粉碎天然的方解石、石灰石、白垩、贝壳等而制得的重质碳酸钙的形状都是不规则的, 其颗粒大小差异较大, 而且颗粒有一定的棱角。

三、碳酸钙的性质

1. 物理性质

(1) 密度 各种碳酸钙的同质异构体的密度不同。密度平均值: 方解石为 $2.710\text{g}/\text{cm}^3$, 霏石为 $2.929\text{g}/\text{cm}^3$, 球霏石为 $2.650\text{g}/\text{cm}^3$ 。

(2) 硬度 方解石的莫氏硬度为 3, 霏石的约为 $3.5\sim 4$ 。

(3) 强度 只可测出方解石根据直径 $d(\text{mm})$ 不同, 经多大力 $P(\text{kgf}, 1\text{kgf}=9.8\text{N})$ 就被压碎。直径在 $0.1\sim 2\text{mm}$ 之间时关系为 $P=0.95d+0.091d^2$ 。

(4) 分解温度 在常压下, 方解石的分解温度为 898°C , 霏石的分解温度为 825°C , 球霏石则在温度升到分解温度之前已转变为方解石, 所以球霏石的分解温度不存在。

(5) 熔点 在较大的压力范围内, 方解石在温度升到熔点之前已分解为氧化钙和二氧化碳, 所以在较大的压力范围内, 方解石的熔点不存在。当压力为 10.4MPa 时, 方解石的熔点为 1339°C 。由于霏石在高温高压下会转变成方解石, 所以霏石的熔点不存在。球霏石是不稳定型, 其熔点也不存在。

(6) 浓度积、溶解度和 pH 值 各种碳酸钙的同质异构体的浓度积是相同的。在 25°C 时, 碳酸钙在水中的浓度积为 8.7×10^{-9} 。碳酸钙在冷水 (25°C) 和热水 (100°C) 中的溶解度 (100 克水中溶解克数) 分别为 0.0014 和 0.0020。在常温下, 碳酸钙水溶液的 pH 值为 $9.5\sim 10.2$ 。水中如溶解有二氧化碳, 则碳酸钙的溶解度会增大。在常温下, 在被空气饱和的水中, 碳酸钙水溶液的 pH 值为 $8.0\sim 8.6$ 。

(7) 热膨胀系数 方解石的热膨胀系数取决于测量时的方向。在常温下, 平行于 c 轴方向的热膨胀系数约为 $2.5\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, 垂直于 c 轴方向的热膨胀系数约为 $5\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, 而垂直于菱面体晶格面的热膨胀系数约为 $11\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 。在常温下, 霏石在晶轴 a 、 b 和 c 方向的热膨胀系数 α_a 、 α_b 和 α_c 分别约为 $10\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 、 $16\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $32\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 。

(8) 比热容 方解石和霏石在普通温度和较高温度下的比热容差别不大, 在 1200°C 以内的平均定压比热容 $C_p=0.8257+0.000762T\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。各种温度下方解石的平均定压比热容和霏石的定压比热容列于表 1-2 中。

表 1-2 方解石的平均定压比热容和霏石的定压比热容

温度,℃	0	50	100	150	200	250	300
平均定压比热容, kJ/(kg·℃)	0.7853	0.8924	0.9008	0.9242	0.9678	1.0652	
定压比热容, kJ/(kg·℃)		0.8640	0.8874	0.9109	0.9339	0.9565	

(9) 热导率 方解石的热导率与测量时的温度和方向有关, 方解石的热导率无论是平行于 c 轴还是垂直于 c 轴都随温度的升高而减小, 而且平行于 c 轴方向的导热系数比垂直于 c 轴方向的热导率大。各种温度下方解石的热导率列于表 1-3 中。

表 1-3 方解石的热导率

温度,℃	0	50	100	150	200	250	300	350
热导率, W/(m·℃) 平行晶轴	3.999	3.397	2.992	2.732	2.552	2.397	2.289	2.201
热导率, W/(m·℃) 垂直晶轴	3.473	2.999	2.720	2.523	2.368	2.251	2.159	2.092

(10) 反射率 方解石的反射率取决于所用光的波长。从 235nm 开始, 随着波长的缩短, 反射率缓慢增加, 到 170nm 以下, 则迅速增加。约从波长 187nm 开始, 有 11%~14% 的入射光波被反射回。

(11) 折射率 当光在方解石中传播时, 被分成两种波, 即寻常光线和非常光线。其中寻常光线的传播速度与折射方向无关, 而非常光线的传播速度则随折射方向而异。因而有寻常光线折射率 n_o 和非常光线折射率 n_e 之分。两种折射率的差 ($n_o - n_e$) 即为衡量双折射的尺度。方解石的折射率列于表 1-4 中。

表 1-4 方解石的折射率

波长, nm	n_o	n_e	波长, nm	n_o	n_e	波长, nm	n_o	n_e
200.0	1.9028	1.5765	404.6	1.6813	1.4969	589.0	1.6584	1.4864
214.4	1.8458	1.5599	434.1	1.6755	1.4942	589.3	1.6583	1.4864
226.5	1.8130	1.5491	435.9	1.6752	1.4941	643.8	1.6550	1.4847
244.6	1.7797	1.5373	467.0	1.6742	1.4919	656.3	1.6545	1.4845
274.9	1.7415	1.5227	480.0	1.6686	1.4911	670.8	1.6537	1.4843
281.0	1.7354	1.5202	486.1	1.6678	1.4909	671.0	1.6537	1.4843
303.4	1.7196	1.5136	508.6	1.6653	1.4895	706.6	1.6521	1.4835
358.0	1.6940	1.5027	527.0	1.6634	1.4887	768.0	1.6497	1.4826
361.1	1.6932	1.5022	546.1	1.6616	1.4879	795.0	1.6489	1.4822

霏石有 3 个折射率 n_a 、 n_b 和 n_y , 在 589 nm 时, 其值分别为 1.5300、1.6812 和 1.6857。

(12) 介电常数 方解石的介电常数取决于频率以及与光轴所呈的方向。在常温下, 平行于 c 轴方向的介电常数为 7.5~8.8, 垂直于 c 轴方向的介电常数为 8.5~8.8。霏石的介电常数与方向的关系更为突出。在常温下, 霏石在晶轴 a 、 b 和 c 方向的介电常数 ϵ_a 、 ϵ_b 和 ϵ_c 分别约为 9.5、7.3 和 6.5。

(13) 电导率 方解石的电导率与测量时的温度和方向有关, 方解石的电导率无论是平行于 c 轴还是垂直于 c 轴都随温度的升高而增大, 而且平行于 c 轴方向的电导率比垂直于 c 轴方向的电导率大。各种温度下方解石的电导率列于表 1-5 中。

表 1-5 方解石的电导率

温度,℃		250	300	350	400	450	500	550
电导率,MS/m	平行晶轴	3.30	3.60	20.0	42.5	80.0	130	190
	垂直晶轴	1.40	2.90	5.80	11.0	20.0	31.0	43.0

(14) 颜色 天然方解石的最纯形式冰洲方解石,是无色透明的,而其他形式的方解石(如白垩)通常呈白色。霰石则通常呈白色或黄白色。

部分碳酸钙的物理性质汇总列于表 1-6 中。

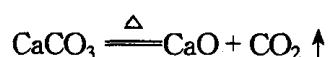
表 1-6 碳酸钙的物理性质

性质	方解石	霰石(文石)	球霰石
密度, g/cm ³	2.710	2.929	2.650
硬度(莫氏)	3.0	3.5~4.0	—
强度, kgf(<i>d</i> 单位为 mm)	0.95 <i>d</i> + 0.091 <i>d</i> ²	—	—
转变成方解石的温度,℃	—	450	360~430
分解温度,℃	898	825	—
熔点,℃	1339(10.4MPa)	—	—
浓度积(25℃)	8.7×10 ⁻⁹	8.7×10 ⁻⁹	8.7×10 ⁻⁹
水溶液 pH 值(常温)	9.5~10.2	9.5~10.2	9.5~10.2
溶解度, g/100g 水	25℃	0.0014(25℃)	0.0014(25℃)
	100℃	0.0020(100℃)	0.0020(100℃)
热膨胀系数,℃ ⁻¹	平行晶轴	2.5×10 ⁻⁶	α _a = 10×10 ⁻⁶
	垂直晶轴	5×10 ⁻⁶	α _b = 16×10 ⁻⁶
	垂直晶面	11×10 ⁻⁶	α _c = 32×10 ⁻⁶
反射率	11%~14%	—	—
介电常数	平行晶轴	7.5~8.8	ε _c = 9.5
	垂直晶轴	—	ε _b = 7.3
	垂直晶面	8.5~8.8	ε _c = 6.5
颜色	无色或白色	白色或黄白色	—

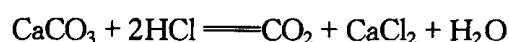
注: 1kgf=9.8N。

2. 化学性质

(1) 在常压下加热到 898℃ (方解石) 或 825℃ (霰石) 时, 碳酸钙将分解成氧化钙 (CaO) 和二氧化碳 (CO₂):



(2) 碳酸钙几乎与所有的强酸发生反应, 生成相应的钙盐, 同时放出二氧化碳。如:



(3) 碳酸钙在含二氧化碳的水中的溶解度比在无二氧化碳的水中高得多, 这是因为这时碳酸钙生成了比较易溶的碳酸氢钙 (Ca(HCO₃)₂):



(4) 碳酸钙可以形成 6 个水的水合物 CaCO₃·6H₂O, 可通过往单蔗糖钙溶液中通入 CO₂ 而制得。普通碳酸钙则不形成水合物。

(5) 除酸以外, 许多腐蚀性物质都不能腐蚀或者只能缓慢地腐蚀碳酸钙。

第二节 碳酸钙的应用

碳酸钙是用量最大, 使用范围最广的一种无机填充剂 (又称无机填料)。碳酸钙主要应

用于橡胶、塑料、建材、纸张、涂料、油漆、医药、食品、饲料、牙膏、化妆品、油墨等的生产、加工和应用中。碳酸钙最主要的作用就是增加产品的体积，降低生产成本。

1992 年全国 111 家碳酸钙厂的产品应用情况列于表 1-7 中，其中轻质碳酸钙厂 62 家，销售量为 53.20 万 t，重质碳酸钙厂 16 家，销售量为 7.88 万 t，活性碳酸钙厂 20 家，销售量为 2.45 万 t，超细碳酸钙厂 13 家，销售量为 1.84 万 t，总产量为 65.37 万 t。

表 1-7 1992 年全国碳酸钙使用情况汇总

用途	轻质碳酸钙, %	重质碳酸钙, %	活性碳酸钙, %	超细碳酸钙, %
橡胶	39.7	4.2	26.5	27.7
塑料	19.2	46.2	71	41
建材	5.5	12.5	1.23	—
纸张	7.5	0.33	0.05	5.3
涂料	20.6	9.3	—	5.8
医药	1.7	0.17	0.2	—
日用化工	2.0	5.9	0.02	15
其他(含出口)	3.8	21.4	1.0	5.2

注:其中数据为不完全统计。

1992 年日本轻质碳酸钙的产量为 13.7 万 t，重质碳酸钙的产量为 92 万 t，活性轻质碳酸钙的产量为 24 万 t，总产量为 129.7 万 t，具体应用情况列于表 1-8 中。

表 1-8 1992 年日本碳酸钙各主要行业的应用情况

用途	轻质碳酸钙, %	重质碳酸钙, %	活性碳酸钙, %
橡胶	22.8	9.8	15.8
塑料	9.6	26.5	17.6
纸张	49.4	17.2	43.6
涂料	1.6	19.9	7.0
其他(含出口)	17.4	26.6	15.9

一、碳酸钙在橡胶中的作用

1. 增加橡胶体积、降低产品成本

碳酸钙是橡胶工业中使用最早、用量最大的填充剂。碳酸钙大量地填充在橡胶制品之中，可以增加产品的体积，从而节约昂贵的天然橡胶或合成橡胶，达到降低成本的目的。各种填充剂在异戊橡胶中的最高混炼量列于表 1-9 中。部分橡胶制品中的碳酸钙填充量列于表 1-10 中。

表 1-9 各种填充剂在异戊橡胶中的最高混炼量

填充剂	最高混炼量, g/100g 橡胶	填充剂	最高混炼量, g/100g 橡胶
脂肪酸改性碳酸钙	100	轻质碳酸钙	>150
树脂酸改性碳酸钙	50	重质碳酸钙	>150
木质素改性碳酸钙	75	碱式碳酸镁	50
阳离子表面活性剂改性碳酸钙	100	日本陶土	100
白艳华 E	75	硬质陶土	75~100
白艳华 AA	50~75	合成硅酸盐系白炭黑	50~75
白艳华 A	150	白炭黑	50

表 1-10 部分橡胶制品中的碳酸钙填充量

橡胶制品	碳酸钙填充量, %	橡胶制品	碳酸钙填充量, %
一般鞋底	49	桌椅脚护套	44
橡胶瓶塞	44	牛筋	6
胶布(薄型)	50~60	橡胶丝	12
胶带	25	胶球	40~50
工业制品	50~60	热水袋	35

2. 改善橡胶的加工性能

橡胶在加工过程中, 其加工性能对于橡胶的成形很重要。在浅色填料中, 碳酸钙的分散性最好, 碳酸钙不仅可以与橡胶呈任意比例混炼, 而且可以和其他助剂一起混入橡胶中进行混炼。另外, 碳酸钙的添加比例的变化不会影响橡胶的硫化体系。所以在橡胶制品中加入适量的碳酸钙可以改进橡胶的加工性能。

3. 改善硫化橡胶性能, 起半补强或补强作用

起初, 碳酸钙只能用作填充剂, 但活性碳酸钙、微细碳酸钙、超细碳酸钙和超微细碳酸钙的发展, 打破了碳酸钙只能作填充剂的定论, 碳酸钙在起填充作用同时, 还可以改进硫化橡胶的性能, 起到半补强或补强作用。下面通过碳酸钙的特性对硫化橡胶性能的影响来说明碳酸钙的半补强或补强作用。

(1) 碳酸钙粒径对橡胶性能的影响 碳酸钙粒径对橡胶性能的影响列于表 1-11 中。由表 1-11 可知, 轻质碳酸钙的粒度分布比重质碳酸钙的粒度分布均匀一些, 加有轻质碳酸钙的橡胶性能比加有重质碳酸钙的橡胶性能略高, 但由于轻质碳酸钙和重质碳酸钙并不是同一种碳酸钙, 所以这种对比不一定能说明问题。重质微细碳酸钙的粒径比重质碳酸钙的粒径有明显的减小, 但加有重质微细碳酸钙的橡胶性能比加有重质碳酸钙的橡胶性能只是略有提高, 说明在该粒度范围内, 碳酸钙的粒径对橡胶的性能影响不大。

表 1-11 碳酸钙粒径对橡胶性能的影响(碳酸钙和天然橡胶的质量比为 1:1)

项 目	轻质碳酸钙	重质碳酸钙	重质微细碳酸钙
物理性质	相对密度	2.60	2.69
	视比容, ml/3g	5.8	3.0
粒度分布	< 1 μ m, %	6.8	2.7
	1~3 μ m, %	64.3	61.8
	3~5 μ m, %	16.5	14.1
	> 5 μ m, %	12.4	21.4
橡胶性能	300%定伸应力, MPa	7.649	5.688
	拉伸强度, MPa	20.10	20.40
	伸长率, %	550	506
	硬度	61	59
	撕裂强度, N/cm	568.4	264.6

然而, 当碳酸钙的粒径在 0.1 μ m 以下时, 对橡胶性能的影响比较明显。碳酸钙粒径越小, 对橡胶的拉伸强度、撕裂强度和屈挠性的提高越明显。所以超细碳酸钙和超微细碳酸钙对天然橡胶和合成橡胶有显著的半补强或补强作用。

但是颗粒越细, 与橡胶互相浸润的比表面积就越大, 以至使碳酸钙颗粒分散越来越困难, 特别是粒径在 0.1 μ m 以下时, 由于表面能的增大, 在橡胶混炼时容易生热而引起粘辊。

(2) 碳酸钙晶体结构对橡胶性能的影响 在相同的粒径下, 碳酸钙的晶体结构不同, 橡