

钙邦崛起

郭海军 编著

GAIBANG JUEQI



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

钙 邦 崛 起

郭海军 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2017

内 容 提 要

本书共分为9章,在简要介绍钙的性质与分类的基础上,重点介绍了金属钙及其合金的生产与应用,钙包芯线的种类、生产与应用,钙的相关标准与分析方法等内容。书后还附有2008~2016年中国金属钙企业的生产情况、产能产量、加工产品种类及加工量的统计数据。

本书可供钙行业相关人员阅读,也可供对钙感兴趣的广大读者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

钙邦崛起/郭海军编著. —北京:冶金工业出版社,
2017.8

ISBN 978-7-5024-7574-1

I. ①钙… II. ①郭… III. ①钙—轻金属冶金—冶金
工业—概况—中国 IV. ①F426.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第179038号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 陈慰萍 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7574-1

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2017年8月第1版,2017年8月第1次印刷

148mm×210mm;5.625印张;164千字;162页

38.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

序

一个故事承载一段历史，一份执著印记一个守候。

本书以作者在金属钙行业的十二年历程，讲述了中国“钙邦”的真实发展过程。悉心研读，其情其景犹然在目。受命于忘年之交，提笔及序，欣然允之。

我与作者结识于2006年，当时是在北京参加首届金属钙工业年会并作有关皮江法炼钙工艺的发言。依稀记得与其初次见面的感觉。之后十余年间，长期保持联络，时常接到电话咨询一些金属钙的工艺问题；且他每次到长沙出差，也必到我家中探望。而今年逾古稀，不免行动迟疑，总是善待不周，倒是他对我照顾颇多。

作者不辞辛劳，牺牲节假日，奔赴河北、山西、内蒙古、宁夏、青海、陕西、四川、云南、湖北、湖南、安徽、江苏、上海、山东、河南等省市，多次走访金属钙上下游近百家企业，认真调研国内从事金属钙冶炼、加工、贸易每一家企业以及使用金属钙的企业，聆听企业的心声和发展需求，了解企业技术难题和市场困境，掌握前沿发展动态和最新数据，为企业发展提供信息数据、政策导向、市场反馈等多方面的支持。他先后拜访中南大学冶金与环境学院、中南大学资源循环研究院、

长沙有色冶金设计研究院有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、武汉工业学院、昆明理工大学、西北矿冶研究院、清华大学材料学院、北京大学环境科学与工程学院、北京科技大学冶金与生态工程学院、北京有色金属研究总院稀有金属冶金材料研究所等有色金属、冶金、材料、环境类科研院所，与专家学者们探讨、交流金属钙工业发展的前沿技术及市场机遇，为钙粒合金型包芯线向钙丝型包芯线的发展提供技术转型方案，为高纯钙的提纯及钙合金的工艺发展献言献策。作者十年如一日工作在金属钙行业最前线，以忠诚的园丁精神和不惧困难的辛劳态度，服务于金属钙工业的发展与创新，得到了钙业同仁的信赖和称赞。

作者发起中国金属钙工业年会，为行业企业、专家及客户提供政策、技术、市场等面对面交流平台；创办中国钙业网，为行业上下游企业提供适时的信息平台服务；倡议并成立中国钙业理事促进会（联盟），团结金属钙行业上下游企业，致力于钙产业创新发展；邀请国家有色金属标准委专家赴山西还原钙冶炼企业实地考察，推动建立还原钙行业标准；协调行业上下游供销矛盾，反对不正当竞争，弘扬行业标杆企业形象；树立小产业、大环保理念，引领产业朝着低碳绿色的循环产业发展。这些都是作者长期以来孜孜不倦地为钙行业努力付出的成果。

本书思路清晰，章节设计合理、点题清晰，用事实概写全貌。纵观全书之梗概，虽不觉气势之宏，亦感作者用心之处。细研内文，评说已见。

《钙邦崛起》是一本全面介绍金属钙行业发展的科普读物，可以作为人们学习、了解金属钙的参考资料。

在此，推荐广大读者收藏研读，定会有所收获。

徐日瑤

前 言

2005年3月，我陪同八一电影制片厂某导演前往成都，就电视剧《老子》投资事宜会见恩威集团有关人员。但因种种问题初步磋商无果而终。

正如《道德经》开篇曰：“无名天地之始；有名万物之母。故常无欲以观其妙，常有欲以观其徼。”此行本是洽谈电视剧《老子》的投资，却经朋友引荐，在成都结识了成都大为冶金有限公司的蒋先生，从此与钙结缘。这也许就是有心栽树树不成，无心插柳柳成荫。

随着对钙行业的不断了解，我逐步认清了钙的分类，在进一步对金属钙、无机钙、有机钙进行深入探究之后，掌握了无机钙和有机钙的本质区别，也明确了钙行业面临的问题。由此，我第一次提出了金属钙的行业发展思路 and 市场化服务方案。

查阅国内各大图书馆馆藏，可以发现国内有关金属钙的资料非常少。经过大量的走访和数据收集与分析，我了解了电解钙由核工业应用为基础转向民用市场消费，以及皮江法（俗称铝热法或还原法）金属钙市场的发展历程。

2004年，我国金属镁市场遭受残酷的冲击，大多

数镁生产企业仅仅通过片面了解，在不具备先进工艺、成熟生产技术的条件下，就盲目转型生产金属钙。这一时期，钙生产企业非常混乱，皮江法金属钙工艺初显端倪。2005 年上半年，钙生产企业由最多的 30 余家逐渐降至 10 余家。

2006 年，作为国内金属钙的信息研究者，为了有效引导、推动金属钙行业良性发展，我开始以合金用钙、钢铁补钙为主阵地的工业化市场消费研究；在单位领导的鼓励和支持下，我开始“2006 年首届全国金属钙工业年会”的筹备工作。首届全国金属钙工业年会代表达到 120 人之多。会议主要论证了熔盐电解工艺和皮江法工艺生产金属钙的技术特点、产品性能、杂质含量及区别等内容，推动了金属钙民品市场的发展。从此，我全身心投入这一行业的发展研究之中，一直延续至今。

与金庸先生笔下“丐帮”之丐不同，钙因百姓补食而家喻户晓。十二载时光，虽然全世界的金属钙消费领域受限、新产品开发尚需拨云见日，但市场消费已由 2005 年的 1.2 万吨，增长到了 2016 年的 5.3 万吨，可谓企业之喜，行业之喜！这样的成绩离不开业界同仁夜以继日的辛勤劳作和孜孜不倦的努力奉献。十二年“钙邦”情，让我坚定信念与业界朋友们暑往寒来，游走于企业之间，传递商业信息和行业发展的新概念，推动着

行业创新与市场开拓的新天地。

本书第1章开门见山的说明了什么是钙，钙在自然界中的存在形式及其性质，并逐一介绍了金属钙、化工钙和生物钙的基础应用领域。第2章围绕纳米碳酸钙的生产工艺、发展现状、工业应用和需求，钙钛矿太阳能电池技术动态，新型钙节能环保材料工艺技术与经济指标等内容，进行了基础介绍和分析。第3章以金属钙为核心，重点阐述了金属钙的熔盐电解法、皮江还原法、电石炼钙新方法和真空冶金技术的工艺特点、技术参数、工艺流程和创新研究。第4章透析金属钙的基础产品，依据物理变化和市场消费结构，钙分为基础加工产品（即钙块、钙粒、钙屑）和深加工产品（即钙棒、钙丝、钙线系列、钙合金系列），并对相关产品的加工工艺做了介绍。同时，分析了钙系列包芯线的发明、工业生产和市场从无到有、从起步到发展的全过程。第5章介绍金属钙如人生命中水要素一样，在精炼钢，尤其是特种钢材的精炼过程中的作用有不可替代性，复合脱氧技术是促进炼钢脱氧、除渣的必要工艺和技术创新。第6章介绍普通复合型钙粒包芯线到高钙线、椭圆形致密包芯线和纯钙线的创新发展，金属钙的深加工应用有着长期的实践数据和市场发展空间。第7章介绍钙的相关标准以及钙的分析方法。第8章介绍了我国金属钙行业内唯一的行业联盟——中国钙业理事促进会（自发性

松散型行业联盟)。第9章通过分析行业规模、产能、产量,工业基础和政策措施,对金属钙的行业现状做出评价,以十二年的行业服务观念和思维阐明行业进步的方向,并对未来中长期的发展给予了展望和期盼。书后附有附录,主要是2008~2016年中国金属钙企业的生产情况、产能产量、加工产品种类及加工量的统计数据,供读者参阅。

本书全面论述金属钙工业面临的困难和机遇,以期引起读者的深思与研究。

“钙邦”崛起离不开业界同仁们的执著与坚持,“钙邦”的兄弟姐妹坚信:我们携手走来,共同奋发图强,一定会推动“钙邦”工业异军突起,开拓广阔的消费市场,必将以工业补钙、生命补钙的创新梦想,加快推进产业共赢的强钙之路。

郭海军

2017年7月

目 录

1 钙的资源与种类	1
1.1 钙的资源及其性质	1
1.2 钙的分类	2
1.2.1 金属钙	2
1.2.2 化工钙	3
1.2.3 生物钙	5
2 纳米钙发展与钙新型材料	7
2.1 纳米碳酸钙	7
2.1.1 纳米碳酸钙的分类	7
2.1.2 纳米碳酸钙的生产方法	8
2.1.3 纳米碳酸钙的产业状况	8
2.1.4 纳米碳酸钙的应用	9
2.2 钙钛矿太阳能电池	10
2.2.1 钙钛矿与钙钛矿太阳能电池	10
2.2.2 钙钛矿太阳能电池的作用与优点	11
2.3 新型纳米级钙环保材料	12
2.3.1 生产工艺	12
2.3.2 条件控制	12
2.3.3 主要技术经济指标	14
2.3.4 环保措施	15
2.3.5 产品优点与作用	15
3 金属钙生产工艺与技术创新	17
3.1 电解法金属钙生产	17
3.1.1 接触电解法	17

3.1.2	液体阴极电解法	17
3.1.3	熔盐电解法	18
3.2	皮江法金属钙生产	25
3.2.1	20 世纪中期的皮江法	26
3.2.2	21 世纪的皮江法	27
3.2.3	用皮江法炼镁的设备生产金属钙的经济性	30
4	钙产品的加工与应用	34
4.1	金属钙产品分类	34
4.2	钙铝合金	35
4.2.1	钙铝合金的生产方法与设备	35
4.2.2	钙铝合金的用途	36
4.3	铅钙合金	36
4.3.1	铅钙合金的优点	36
4.3.2	铅钙合金的生产方法	37
4.3.3	铅钙合金的生产技术	39
4.3.4	铅钙合金的应用	40
4.4	硅钙合金	40
4.4.1	硅钙合金的应用	41
4.4.2	硅钙合金产品情况	41
4.4.3	硅钙合金生产工艺创新	43
4.4.4	高硅钙合金生产工艺	45
4.5	其他金属钙合金	46
4.6	新产品开发	47
5	钢铁补钙与复合脱氧	48
5.1	金属钙与精炼钢	48
5.2	钙基包芯线生产工艺	49
5.3	纯钙包芯线	49
5.3.1	纯钙包芯线使用管理办法	51
5.3.2	硅钙合金包芯线的牌号及标准	51

5.4 高致密包芯线	53
5.5 钙基包芯线在炼钢中的应用	54
5.5.1 多元复合脱氧剂促进脱氧	55
5.5.2 Ca、Al、Si 脱氧元素的最佳组合	55
5.5.3 低熔点 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合脱氧剂	58
5.5.4 在 Ca-Al 复合脱氧剂中加入 Mg、Sr、Ba 等元素	58
5.5.5 在复合脱氧剂中加入 Fe、Si 元素	60
6 钙包芯线与精炼钢喂丝	64
6.1 钙包芯线在精炼钢中的应用	64
6.1.1 精炼钢钙处理的作用	64
6.1.2 需要使用钙包芯线的钢	64
6.1.3 使用钙包芯线的钢的生产工艺要求	64
6.1.4 使用钙包芯线进行洁净钢处理	66
6.1.5 使用钙包芯线处理钢水的质量控制	66
6.2 精炼钢喂丝工艺	69
6.2.1 钙包芯线喂丝技术要求	69
6.2.2 各类包芯线喂丝工艺控制	70
6.2.3 喂丝工艺的主要优点	71
6.2.4 钙包芯线喂丝的意义	71
6.2.5 喂丝工艺的作用	71
6.2.6 影响喂丝工艺的主要因素	72
6.2.7 某钢厂喂丝工艺试验	75
6.3 炼钢喂丝(包芯线)流程	76
6.4 钢液钙处理	78
6.4.1 钢液钙处理的发展历程	78
6.4.2 钢液钙处理的作用	79
6.4.3 钙的加入方法	81
6.4.4 钙包芯线的选择	83
6.5 喂丝技术与钙收得率	85
6.5.1 国内外喂丝技术	85

6.5.2	气体旋流喂丝枪	93
6.5.3	钙包芯线种类对效益与钙收得率的影响	98
7	钙的相关标准与分析方法	101
7.1	电解钙的标准	101
7.1.1	金属钙及其制品的相关标准规定	101
7.1.2	钙合金产品的相关标准规定	106
7.2	还原钙的标准	108
7.2.1	还原钙产业规模逐年增大	109
7.2.2	还原钙技术与质量不断进步	110
7.2.3	自动化炼钙技术不断升级	110
7.2.4	钙铝合金常规产品的质量标准	112
7.3	高速分析法	112
7.3.1	高速分析法与常规分析法的比较	112
7.3.2	高速分析法的现状与发展	114
7.4	EDTA 络合滴定法	116
7.4.1	实验过程	117
7.4.2	实验讨论	118
7.4.3	实验样品分析	120
7.4.4	实验结论	120
8	钙行业联盟组织	121
8.1	组织介绍	121
8.1.1	指导思想	121
8.1.2	成立宗旨	121
8.2	行业服务	122
8.3	主要工作	124
9	钙行业的现状分析与前景展望	126
9.1	钙行业发展中的问题及市场情况	126
9.2	钙行业发展迅猛	129

9.2.1	金属钙产量显著提升	129
9.2.2	金属钙产业布局明显	129
9.2.3	市场具有不可替代性	130
9.2.4	露天存放技术的发展	130
9.2.5	“十二五”成果放异彩	131
9.3	钙邦崛起喜忧参半	132
9.3.1	电解钙企业前景堪忧	132
9.3.2	还原钙企业百家争鸣	133
9.3.3	新增钙业虎视眈眈	134
9.3.4	深加工缺乏创新	134
9.3.5	贸易带动钙业发展	135
9.3.6	企业发展缺乏长远规划	135
9.4	钙行业“十三五”发展展望	136
9.4.1	金属钙年生产总量趋势走稳	137
9.4.2	转变金属钙产业发展结构	137
9.4.3	推进金属钙产业资源节约	137
9.4.4	实施走出去战略	139
9.4.5	培植 1~2 家上市种子企业	139
附录		140
附表 1	我国金属钙企业情况统计	140
附表 2	我国金属钙企业 2008~2016 年产能分析	143
附表 3	我国金属钙企业 2008~2016 年产量分析	147
附表 4	我国金属钙企业加工产品种类分析	151
附表 5	我国金属钙企业 2009~2016 年加工量分析	154
参考文献		158
后记		161

1 钙的资源与种类

钙属于元素周期表中ⅡA族碱土金属，符号Ca，原子序数20，相对原子质量40.08，熔点839℃，沸点1484℃，密度 1.54g/cm^3 （20℃），化合价+2。

钙即“石灰”之意，其英文calcium一词来源于拉丁文calx（石灰）。1808年英国科学家戴维（H. Davy）首先通过电解石灰和氧化汞的混合物制取钙汞剂，然后再蒸馏得到金属钙。

与铝、镁、钠、钾、铯、钡等金属一样，钙的密度小（0.53~4.5），化学活性大，与氧、硫、碳和卤素的化合物都相当稳定，所以归于轻有色金属行列。

钙是相当硬而质轻的银白色金属，可作为铝（Al）、铜（Cu）、铅（Pb）、镁（Mg）和其他金属的合金添加剂以及炼钢的脱氧剂，也可作为铬（Cr）、钍（Th）、铀（U）、锆（Zr）及其他金属的氧化物制取金属时的还原剂，还可以作为电子管的吸气剂和有机体的脱水剂。

1.1 钙的资源及其性质

在自然界中，钙的分布很广，是存在最普遍的元素之一，它以化合态存在，资源十分丰富。钙占地壳原子总数的1.5%。在所有的化学元素中，钙在地壳中的含量仅次于氧、铝、硅、铁，居第五位。主要的含钙矿物有石灰石（ CaCO_3 ）、白云石 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ 、石膏（ CaSO_4 ）、萤石（ CaF_2 ）、磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ 、石棉（ $\text{CaSiO}_3 \cdot 3\text{MgSiO}_3$ ）等。成分为 CaCO_3 的矿物，除石灰石外，还有白垩、方解石、大理石和冰洲石等。我国东北产白云石，西藏、山东、江苏、宁夏、山西产石膏，浙江产萤石，云南产大理石。此外，我国还有大量的冰洲石和方解石。2016年，世界金属钙的产量达到了5.3万吨。



钙在常温下与空气中的氧生成灰黄色的氧化钙，与水作用生成氢与氢氧化钙，易与稀酸作用。钙的主要物理性质见表 1-1。

表 1-1 钙的主要物理性质

性 质	参 数	性 质	参 数
密度（20℃）	1.54g/cm ³	熔化热	8.67kJ/mol
熔点	839℃	汽化热	167.1kJ/mol
沸点	1484℃	热导率（0~100℃）	125W/（m·K）
平均比热容（0~100℃）	624J/（kg·K）	电阻率（20℃）	3.7μΩ·m

1.2 钙的分类

根据钙的状态、性能和用途，本书将钙分为金属钙、化工钙和生物钙三类。本书主要介绍金属钙。

1.2.1 金属钙

金属钙的化学性质很活泼。在空气中，金属钙会很快被氧化，蒙上一层氧化膜；加热时，金属钙会燃烧，发射出砖红色的美丽的光芒。金属钙和冷水的作用较慢，在热水中会发生激烈的化学反应，放出氢气。金属钙初级产品为粗钙、钙锭等产品。

金属钙的用途非常广，但单次使用量很少。金属钙可用作钢和生铁熔炼时的脱氧、脱硫、脱气和脱磷剂。在铸铁中添加少量的锂钙合金能增加其流动性，并可显著提高其强度。在有色冶金中，利用金属钙可以去除铝和锡中的铋和锑。金属钙已用来制取钽、钒、锆、铍、铌、铀、钽及其他难熔金属。金属钙用于铜、镍、特种钢和青铜的冶炼，能化合硫、磷、过量碳杂质。已经有金属钙分别和硅、锂、钠、硼、铝、镁制成的多种合金。把金属钙加到铅中可以增加铅的硬度，可以制造蓄电池阳极栅板和轴承用钙铅合金材料。金属钙具有化合氧和氮的性能，所以可以用来净化惰性气体，还可用作真空无线电设备的去气剂。此外，在石油工业上，钙可用作脱硫剂和脱碳剂。