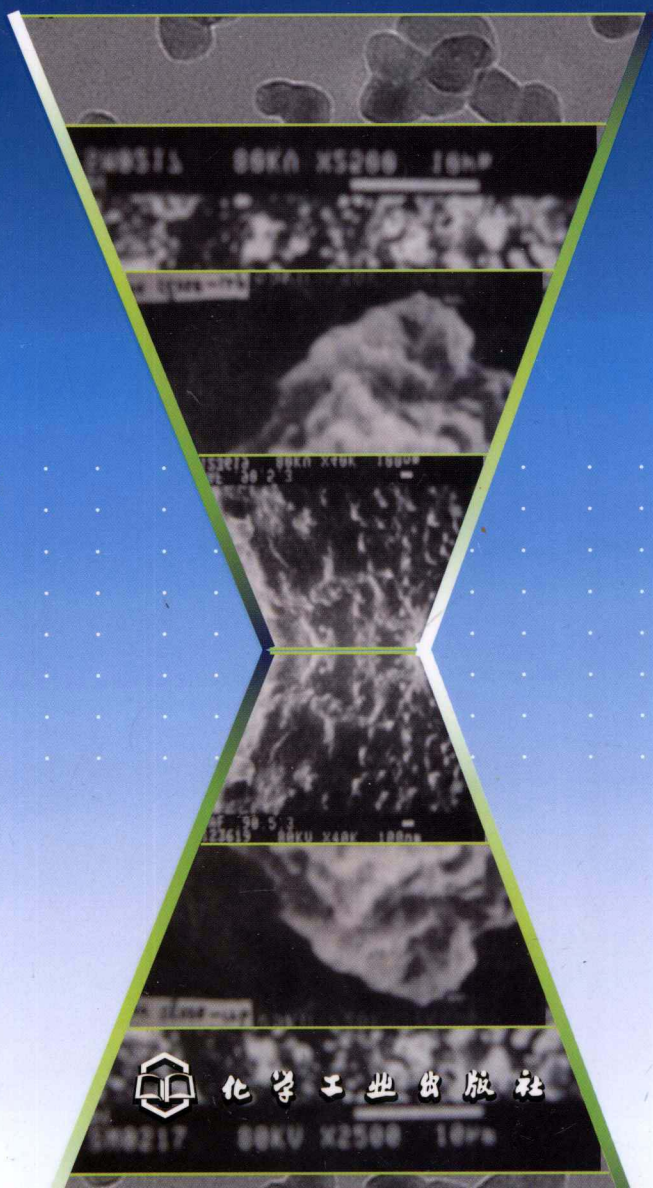


Nano-Calcium Carbonate

纳米碳酸钙

生产与应用技术解密

▶ 肖品东 编著



2.3



化学工业出版社

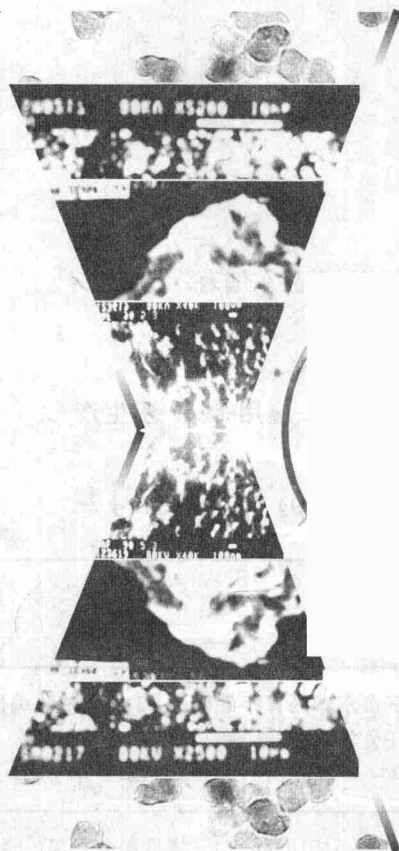
TQ132.3
X293

Nano-Calcium Carbonate

纳米碳酸钙

生产与应用技术解密

▶ 肖品东 编著



化学工业出版社

本书主要介绍了国内主要纳米碳酸钙工艺生产技术以及各种纳米碳酸钙产品的特点及其在塑料、橡胶、涂料、胶黏剂、油墨建材等行业的应用技术,书中涉及的技术均为实际的工业化技术。本书真实、客观、全面地反映了当前纳米碳酸钙的主流技术,可供纳米碳酸钙生产、使用的相关技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米碳酸钙生产与应用技术解密/肖品东编著. —北京:
化学工业出版社, 2009.10
ISBN 978-7-122-06164-5

I. 纳… II. 肖… III. 纳米技术-应用-碳酸钙-生产
工艺 IV. TQ132.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第123631号

责任编辑:戴燕红
责任校对:蒋宇

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印装:北京云浩印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张14½ 字数379千字 2009年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网·址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

前 言

纳米碳酸钙在碳酸钙行业中所占的比例不大，但纳米碳酸钙产品及制备技术体现了一个国家碳酸钙工业技术水平的高低。由于纳米碳酸钙作为一种工业中间化学品，可以填充到较多材料制品和产品中，它作为白色粉体材料，具备了环保、廉价、功能性突出等特点。多样性的应用领域也促使它的发展呈现出工艺及装备的复杂性和多变性。在近十几年的时间里纳米碳酸钙工业从起步到逐步发展壮大，经历许多波折，新技术的应用有成功也有失败，可喜的是技术在提高和普及，进口高档产品的量在减少，国内替代产品逐步成为市场的主导。同时我们也看到许多的企业起起落落，通过这种市场的优胜劣汰应该可以使它发展得更健康更有竞争力。

本书主要介绍了国内几种主要纳米碳酸钙工艺技术的差异性，以及各种纳米碳酸钙产品的应用技术。主要涉及了塑料、橡胶、涂料、胶黏剂、油墨行业，根据市场主要产品品种对其应用性能和产品特点进行了重点介绍；结合应用技术，分析了产品容易出现的质量问题和解决方案。这些产品的应用问题主要来源于作者多年来从事纳米碳酸钙技术、管理、销售工作中的经验积累。

本书最值得推介的是，书中涉及的技术，包括纳米碳酸钙的工艺、设备和配方等均为实际的工业化技术，真实、客观、全面地反映了当前的一些主流的技术，作者参与了多种不同工艺和设备的研发，从横向进行了非常客观的比较，提出了自己的分析观点，明确指出各种技术的核心部位、各种产品的关键控制工序、产品质量标准以及产品现有市场状况等，目的是为了全面深入地展示国内纳米碳酸钙技术和产品的现状，供相关专业技术人员参考，借此达到相互学习交流的目的。同时，也希望借此推动纳米碳酸钙行业更加健康有序的发展。在书的最后优选了一些国内外较为实用的公开专利技术，希望其中内容对大家有所启发和帮助。

在此，首先感谢肖畏非、尚杰生两位高级工程师在本书编写过程中给予的支持和鼓励。

同时诚挚地感谢原广平化工实业有限公司董事长练恩生先生的技术指导和教诲。

感谢：常州碳酸钙有限公司董事长黄海平先生

福建三农碳酸钙有限公司董事长陈学农先生，总经理张有祥先生

江苏三苏设备制造有限公司、唐山化工机械有限公司

对出版该书的支持和诚挚赞助。

由于笔者水平有限，书中难免出现不足之处，敬请读者指教。

编 者
2009年5月

目 录

第一章 概述	1
第一节 碳酸钙产品简介	1
第二节 进口碳酸钙的相关统计数据	11
第三节 碳酸钙行业状况	19
第二章 纳米碳酸钙生产工艺及设备	27
第一节 国内主要纳米碳酸钙技术及相关企业介绍	27
第二节 国内纳米碳酸钙技术比较	42
第三节 其它纳米碳酸钙技术及产品简介	48
第三章 纳米碳酸钙在塑料中的应用	53
第一节 在聚氯乙烯 (PVC) 塑料中的应用	53
第二节 在聚丙烯 (PP) 塑料中的应用	71
第三节 在聚乙烯 (PE) 材料中的应用	77
第四章 纳米碳酸钙在橡胶中的应用	82
第一节 橡胶工业简介	82
第二节 在鞋用橡胶和水性乳胶中的应用	84
第三节 在橡胶轮胎制品中的应用	94
第五章 纳米碳酸钙在涂料中的应用	102
第一节 涂料简介	102
第二节 纳米碳酸钙在聚氨酯水性涂料中应用	105
第三节 纳米碳酸钙在粉末涂料中的应用	107
第四节 纳米碳酸钙在乳胶漆中的应用	111
第五节 纳米碳酸钙在 PVC 防石击涂料中的应用	115
第六章 纳米碳酸钙在密封胶和胶黏剂中的应用	129
第一节 弹性密封胶和胶黏剂	129
第二节 纳米碳酸钙在 RTV 硅橡胶中的应用	132
第三节 纳米碳酸钙在聚氨酯密封胶中的应用	146
第四节 纳米碳酸钙在聚硫密封胶中的应用	149
第七章 纳米碳酸钙在胶印油墨中的应用	152
第一节 油墨简介	152
第二节 纳米碳酸钙在亮光胶印油墨中的应用	159

第三节	纳米碳酸钙在报刊（高速柔版）胶印油墨中的应用.....	165
第四节	纳米碳酸钙在水性油墨中的应用.....	168
第八章	纳米碳酸钙生产过程实用工艺计算	172
第一节	石灰石煅烧及消化工序工艺计算.....	172
第二节	碳化及压缩工艺计算.....	176
第三节	干燥工艺过程实用工艺计算.....	180
第四节	其它相关工艺计算.....	186
第九章	纳米碳酸钙相关公开专利技术	193
第一节	国内专利技术部分.....	193
第二节	国外专利技术部分.....	199
参考文献	222

第一章 概 述

第一节 碳酸钙产品简介

一、碳酸钙物理及化学性质

中文名称：碳酸钙

英文名称：calcium carbonate; lime carbonate

钙元素和铍、镁、锶、钡、镭六种元素属ⅡA族，由于钙、锶、钡的氧化物性质介于ⅠA“碱”族和ⅢA“土”族元素之间，故称碱土金属，为银白色金属，与水反应，微溶于乙醇，不溶于苯。由于 $[Ca^{2+}]$ 和 $[CO_3^{2-}]$ 均为无色，故 $CaCO_3$ 为无色或白色。碳酸钙无毒、无臭、无味。

碳酸钙18~25℃时在水中的溶解度为0.0015g/100g(水)，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℃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 NH_4Cl 。

自然界中常见的碳酸钙结晶形态可分为方解石、文石和球霏石型三种同分异构体（其物理性能见表1-1、表1-2），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：文石型加热可转变成方解石型，方解石研磨可生成文石型。

表 1-1 碳酸钙物理性质

物理性能	方解石	霏石	球霏石
密度, g/cm ³	2.71	2.929	2.650
莫氏硬度	3.0	3.5~4.0	
分解温度, °C	898	825	
熔点, °C	1339(10.4MPa)		
水溶液 PH 值	9.5~10.2	9.5~10.2	9.5~10.2
溶解度, g/100g(水)	0.014(25°C)	0.014(25°C)	0.014(25°C)
介电常数	7.5~8.8	7.5~8.8	7.5~8.8
颜色	无色或白色	白色或黄白色	

表 1-2 结晶型碳酸钙的性质

晶 型	结晶体系	密度, g/cm ³	折射率	BET 比表面积, m ² /g
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、碳酸钙的分类

1. 重质碳酸钙 (重钙、GCC)

英文名称: calcium carbonate, heavy

分子式 CaCO_3 分子量 100.09

(1) 性质 白色粉末, 无嗅、无味。露置空气中无变化, 密度 $2.710\text{g}/\text{cm}^3$, 堆积密度 (紧密度) $0.9\sim 1.2\text{g}/\text{cm}^3$, 熔点 1339°C 。几乎不溶于水, 在含有铵盐或三氧化二铁的水中溶解, 不溶于醇。遇稀醋酸、稀盐酸、稀硝酸发生泡沸, 并溶解。加热分解为氧化钙和二氧化碳。

(2) 用途 按粉碎细度的不同, 早期工业上分为四种不同规格: 单飞粉 (100 目)、双飞粉 (200 目)、三飞粉 (200 目)、四飞粉 (200 目)、“1500” D_{97} 为 1500 目、“2000” D_{97} 为 2000 目、“2500” D_{97} 为 2500 目、“2800” D_{97} 为 5000 目, 分别用于各工业部门。现在一般按目数进行区分产品等级, 800 目以下产品多为低档产品, 价格在 $100\sim 400$ 元/吨不等, 800 目以上为中高档产品, 价格在 $500\sim 1500$ 元/吨不等。

① 单飞粉。用于生产无水氯化钙, 是重铬酸钠生产的辅助原料, 是玻璃及水泥生产的主要原料。此外, 也用于建筑材料和家禽饲料等。

② 双飞粉。是生产无水氯化钙和玻璃等的原料, 是橡胶和油漆中的白色填料, 以及建筑材料等。

③ 三飞粉。用作塑料、涂料及油漆的填料。

④ 四飞粉。用作电线绝缘层之填料、橡胶模压制品以及沥青制油毡之填料。

⑤ 800~2000。用于各种塑料及橡胶造粒, 合成注塑型材, 硅酮胶、油墨、水性涂料、造纸等。

⑥ 2500~2800。高档 PVC 塑胶粒, 吹塑、压延类薄膜制品, 无纺布灯箱布等。

(3) 制法及工艺流程 一般用机械粉碎法。系将含 CaCO_3 在 90% 以上的白云石经清洗、粗破、细破、分级、分离, 而制得成品。

2. 轻质碳酸钙 (沉淀碳酸钙、轻钙、PCC)

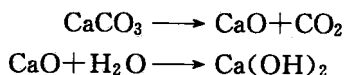
英文名称: calcium carbonate, light

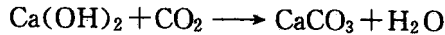
分子式 CaCO_3 分子量 100.09

(1) 性质 白色粉末, 无味, 无嗅, 密度约 $2.71\text{g}/\text{cm}^3$, 堆积密度 (紧密度) $0.7\sim 0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。在 $825\sim 896.6^\circ\text{C}$ 分解, 熔点 1339°C , 有无定形和结晶形两种形态, 结晶形中又可分为斜方晶系和六方晶系, 呈柱状或菱形。难溶于水和醇, 溶于酸, 同时放出二氧化碳, 呈放热反应; 也溶于氯化铵溶液中。在空气中稳定, 有轻微的吸潮能力。

(2) 用途 可用作橡胶、塑料、造纸、涂料和油墨等行业的填料。广泛用于有机合成、冶金、玻璃和石棉等生产中。还可用作工业废水的中和剂、胃与十二指肠溃疡病的制酸剂、酸中毒的解毒剂、含 SO_2 废气中的 SO_2 消除剂、油毛毡的防黏剂。也可用作牙粉、牙膏及其它化妆品的原料。

(3) 制法及工艺流程 一般用碳化法。系将石灰石与白煤按一定比例混配后, 经高温煅烧、水消化、二氧化碳碳化, 再经离心脱水、干燥、冷却、粉碎、过筛或分级即得成品。





3. 超细活性碳酸钙（纳米活性碳酸钙、胶体碳酸钙）

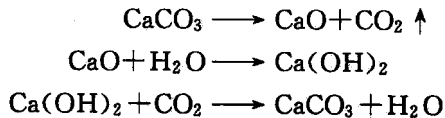
英文名称：calcium carbonate, activeated

分子式 CaCO_3 分子量 100.09

(1) 性质 白色细腻、轻质粉末，粒子表面吸附一层有机化合物，使 CaCO_3 具有胶体活化性能。密度为 $1.99 \sim 2.01 \text{g/cm}^3$ ，堆积密度（紧密度） $0.25 \sim 0.65 \text{g/cm}^3$ 。胶体碳酸钙不溶于水，遇酸分解，灼烧变成焦黑色，放出二氧化碳并生成氧化钙。其活性比普通碳酸钙大，具有补强性，易分散于胶料之中。

(2) 用途 橡胶的填充料，可使橡胶色泽光艳、伸长率大、抗张强度高、耐磨性能良好。还用作制人造革、电线、聚氯乙烯、涂料、油墨、硅酮胶和造纸等工业的填料。可使成品具有一定的抗张强度及光滑的外观。生产微孔橡胶时，可使其发泡均匀。

(3) 制法及工艺流程 一般用碳化法。石灰石在高温下煅烧之后，先用水消化，再经筛滤、控温碳化、表面处理、干燥粉碎后，即得胶体碳酸钙成品。



4. 晶体碳酸钙

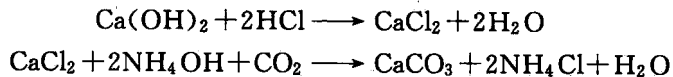
calcium carbonate, crystal

分子式 CaCO_3 分子量 100.09

(1) 性质 纯白色，六方结晶型粉末。比容 $1.2 \sim 1.4 \text{mL/g}$ 。溶于酸，几乎不溶于水。

(2) 用途 用于牙膏、医药、试剂等方面；亦可用作保温材料和其它化工原料。

(3) 制法及工艺流程 一般为氯化钙碳化法。系将氢氧化钠与盐酸反应生成氯化钙，氯化钙用二氧化碳碳化后即得碳酸钙，再经结晶、分离、洗涤、脱水、烘干、筛选后，得结晶碳酸钙成品。



三、按生产制备过程分类

可分为重质碳酸钙（重钙）和轻质碳酸钙（轻钙）。

1. 重质碳酸钙

(1) 重质碳酸钙制备方法和产品性能特点 重钙是以机械破碎方式直接将方解石、白云石、大理石通过粗破、细破、分级后得到的碳酸钙产品，整个制备过程基本上是物理变化过程，随着粉碎和分级设备的进步，重钙生产由原来的雷蒙磨发展成为球磨、锤式粉碎及气流粉碎等多种形式，加工过程由原来单一的干粉研磨发展为干、湿两种方式研磨。产品的细度有了飞跃发展，目前市场上 1500 目产品非常普遍，最好的产品能做到 D97: $3\mu\text{m}$ 以下（相当于 5000~6000 目）。从微观颗粒理论分析该细度已达到 $3\mu\text{m}$ 极限，在实际的制备过程中不能由粉碎机直接制备出这样的产品，而是靠高速多级的分级机分级后得到该产品，国内目前大型重钙企业一般以德国的破碎设备配备日本的分级机，在 10 万吨级的工业装备中产品的等级分布如表 1-3。

表 1-3 年产 10 万 t 重钙企业产品等级分布情况 (t)

产品等级(目数)	破碎机产能	分级机产能	备注
600 目下	20000		
1500 目	80000		
2500 目	—	20000	含 5000 目产品
5000 目		5000	多级分级产品

(2) 重钙产品活性和非活性区别 目前重钙表面处理主要以偶联剂和脂肪酸类为主,有疏水性和亲水性两种,活性重钙主要集中在较细的产品等级中,一般活性重钙在应用中表现出较好的流动性能和亲和性,价格也略高于非活性产品,从市场上重钙实际使用情况分析,以非活性产品为主,尤其是塑料、橡胶填充料逐步从活性向非活性产品转化。重钙的另一个新型市场是纳米碳酸钙企业,在纳米碳酸钙中的级配量在逐年增加,最高能达到 60%左右,平均级配量在 20%左右。

2. 轻质碳酸钙

(1) 轻质碳酸钙制备方法和工艺流程简介 轻质碳酸钙也称沉淀碳酸钙,生产过程主要通过石灰石煅烧反应生成石灰,再加水消化反应生成氢氧化钙,在利用二氧化碳碳化后得到碳酸钙沉淀,通过脱水、干燥、破碎和分级得到轻钙产品。经过多年的发展,轻钙工艺也逐步多样化,机械化立窑数量明显增加替代老式土窑和砖窑,振动出料和自动布料装置提高了立窑生成的稳定性和窑气浓度,回转滚筒式和厢式连续消化机替代大多数间歇式消化桶和消化池,效能得到大大提高,但消化的温度在没有热源条件下却很难能保证在 85℃ 以上。罗茨风机被往复式压缩机取代,随能耗有所增加,但轻钙的沉降体积值有了明显的提高,不再是 1.7~2.4,可以达到 3.0 以上,碳化反应器也随之改变,空压机出口压力的提高,碳化塔高径比逐步提高,最好可达到 18m,促进了 CO₂ 气体吸收率的提高,碳化工序效能提高。脱水设备仍以离心脱水机为主,尚无更合适的脱水设备替代,该设备缺陷是劳动强度较大,很难实现自动化作业。干燥以回转干燥窑、列管式回转干燥、盘式干燥等为主,机械式筛分机逐步被气流筛分机取代。

(2) 活性轻钙与非活性轻钙在应用上的区别 轻钙产品中活化和非活化产品分类和应用的界限更明晰,活性轻钙主要在塑料和橡胶中应用增加,非活性轻钙主要在造纸、硬质 PVC 材料(管材和异型材等)以及一些低档橡胶制品中使用,目前牙膏填充料由重钙向轻钙转化。活性轻钙生产工艺基本完成了从干法活化向湿法活化方式转化,但一些高档的产品仍采用干法的二次活化技术。活化处理剂以硬脂酸为主的脂肪酸类进行表面处理,少量薄膜类填充料采用偶联剂处理效果较好。

(3) 纳米碳酸钙与普通轻钙工艺及产品应用方面的区别 纳米碳酸钙是从轻钙产品不断升级而发展起来的一个新的产业,规模不大,但市场发展却非常迅速。它与普通轻钙(也称普钙)主要区别在于碳化过程严格控制反应温度和速度,使最终碳酸钙产品的一次粒径由原来普钙 0.5~15μm 减小到 0.01μm (100nm) 以下。塑料、橡胶、油墨等合成树脂材料填充后与普钙填充后性能发生明显的突变,如塑料的韧性提高、抗冲击强度提高;橡胶拉伸性能明显提高,断裂伸长率提高几十倍,同时使 PVC 制品的手感和外观性能有了较大改善;在油墨中填充,可以通过纳米颗粒超细化和高分散性提高胶印油墨的透明性性能,充分保持油墨色彩的鲜艳度,加之纳米级颗粒在油墨树脂体系中形成微观网状结构,具备良好的触变性,由于碳酸钙颗粒还具备廉价、环保的特点,故成为树脂胶印油墨不可或缺的骨架填料;在硅酮玻璃胶中使用纳米碳酸钙,更加充分体现了纳米颗粒在提高有机高分子聚合物体系触

变性和高弹性形变方面的优势，基本替代了高价的气相白炭黑产品，在硅酮胶中填充量达到50%，硅橡胶仍保持300%以上的断裂伸长率。

四、纳米碳酸钙分类

1. 按用途分类

(1) TPR 类鞋材橡胶 该鞋材一般用于弹性好的软底鞋、运动鞋、旅游鞋等鞋底料，填充量约在30%左右，主要作用是可以降低橡胶用量达到降低成本的目的，同时保持良好的弹性，并提高橡胶弹性模量。该类纳米碳酸钙产品要求必须具备较好的分散性能，但粒径太大，橡胶的弹性性能会明显降低。相反产品的粒径不需要太小，一次粒径在100~300nm为宜，粒径太小易造成碳酸钙颗粒硬团聚不能充分分散，使二次粒子增大，撕裂强度降低，出现“刮痧”现象，影响产品外观质量。目前市场上该类纳米碳酸钙产品绝大多数采用重钙级配的纳米钙产品，重钙比例一般不能超过20%，重钙太多会明显降低弹性性能，级配重钙粒径 $D_{97} < 4\mu\text{m}$ 为宜，重钙级配量10%最佳。

(2) PVC 塑料胶粒 主要用于电线电缆及各种软质PVC制品，包括注塑、压延成型等制作工艺，是纳米钙销售市场容量最大的应用行业，产品档次分类较细，一些要求表面光泽高、曲绕强度高的制品对纳米钙的要求也较高，一般要求纳米钙具有粒径较小，补强性好、吸油量低。但纳米钙产品制备过程中随着粒径的减小，表面能提高，团聚加强，分散就更困难，且粒径越小比表面积越大，吸油量越高，在同等条件下会使PVC体系黏度提高，挤出性能降低。在纳米钙制备工艺中解决好这一矛盾就能提高产品档次，增加应用范围。目前市场该类产品主要有以下几种。

① 纯纳米钙产品。不级配重钙或轻钙，全部为纳米级轻钙和表面活性剂组成。优点是表面光泽度高，强度好，但加工性能稍差，一般需在制备工艺中对碳化后熟浆进行陈化或熟化处理，目前国内有两种方式：一种是将生浆碳化至PH值为9.0左右停止并进行陈化，陈化时间3~5天为宜；另一种是将熟浆进行升温熟化，熟浆温度升至85℃以上，并采用升温包覆技术处理纳米钙产品。

② 重钙级配的纳米钙产品。钙产品是市场的主导产品，重钙粒度一般为 $D_{97} < 4\mu\text{m}$ ，填充量10%~60%不等，填充方式有湿法和干法两种，湿法填充采用400目重钙产品研磨至2500目左右以浆料形式添加到纳米钙熟浆中一起进行活化处理，产品均匀性和分散性都较好，干法混配方法和工艺都较简单，但由于2500目产品重钙市场价格较高，填充成本会增加，故一些小规模企业会选择一些目数较低的重钙替代2500目重钙，因此产品质量稍差。该类产品特点是加工挤出性能优良，重钙比例越大越明显，但PVC制品密度会增加，对PVC制造成本不利。

③ 普钙级配的纳米钙产品。一些普钙厂多会选择该工艺级配方式生产纳米钙，级配比例很难确定，产品的补强性稍差，但经其填充后的PVC制品的密度不会明显降低，挤出性能不如前一类产品明显。

(3) 硅酮玻璃胶 也称为硅酮建筑密封胶，幕墙用弹性硅酮密封胶在建筑工程中占据其它密封胶难以替代的地位，幕墙用弹性硅酮密封胶分为硅酮密封结构胶（简称结构胶）和接缝密封胶，也称为硅酮耐候胶（简称耐候胶）。其中结构胶需要承受建筑结构自身或受外力而引起的应力、应变的弹性黏接密封材料，要求其具备优异的黏接性能和弹性形变；耐候胶除了具备一定的弹性应变能力，同时还需优良的耐候、耐久和防水密封等性能。目前市场上在硅酮玻璃胶中填充的纳米钙有高、低档两种。

① 高档产品。高档产品补强性优良，是比表面积在22~26m²/g的纳米钙，该产品一

次粒径在 40~80nm, 要求粒径分布均匀、分散性能良好。粉体粒度一般为 $D_{97} < 4\mu\text{m}$ 为宜, 因此需要剪切强度高的高速粉碎机和高效率的分级机组合进行生产。该类产品如能达到上述粉体粒度则在应用过程中具有良好的分散性能, 可以部分取代气相白炭黑, 如达不到该粒度要求则易在硅酮胶制品表面出现团聚颗粒。然而要使一次粒径小于 80nm 的碳酸钙产品粉碎到 3~4 μm 的颗粒, 粉碎和分级过程中粉体含气量会非常高, 表现出产品堆积密度极小 (可以达到 0.3g/cm³ 以下), 在硅酮胶制备工艺中混料就相对困难些, 如何降低其含气量, 减小堆积密度决定了产品是否具有优异的加工性能。

② 低档产品。低档产品是分散性能优异、补强性稍差的纳米钙, 市场价位也较高档产品低 500~800 元/吨, 实际生产成本在合理条件下低于高补强性产品 100~200 元/吨左右。该产品是早期硅酮密封胶的主要填充料, 主要是与白炭黑或进口的纳米钙产品混配使用, 随着国内纳米钙产品的补强性提升, 高档产品正逐步替代进口纳米钙和部分气相白炭黑, 并逐步形成高低两种纳米钙产品混配使用的工艺技术, 低档产品可以弥补高档产品一些表观及加工性能略差的缺点。但近两年随着粉碎分级技术进步, 部分企业的高档产品也能表现出优异的表现和加工性能, 因此不再需要与低档纳米钙混配使用, 可单独使用, 低档产品在市场的占有量在逐年减少。

(4) 胶印油墨 主要是指亮光型树脂胶印油墨, 主要用于胶版印刷, 代表油墨是四色套印的彩色油墨以及高速转轮用彩色报刊油墨两种。要求填充的纳米钙产品具备优异的透明性和流动性, 同时纳米钙分散性良好, 能在 2~3 道研磨后达到细度小于 15 μm 的印刷油墨质量要求。同时与油墨连接料有良好的相容性及具有良好的加工性能, 因此油墨专用纳米钙 (简称油墨钙或胶质钙) 表面处理剂多采用与油墨连接料中主体 (松香树脂类高聚物) 相近的松香酸钠, 产品的白度一般不高, 不超过 90%, 不完全疏水, 具有一定的清水性。

① 高档油墨钙。主要以日本白艳华 O、T 钙为主, 国内目前尚未形成有规模化生产的高档油墨装置, 进口 O、T 钙到岸价一般在 8000~11000 元/吨。该产品最显著和不可替代的特点是: 各项质量指标非常优秀和稳定, 在透明性和流动性这两项相互冲突的指标方面做到非常完美和谐, 国内产品在这点上很难逾越, 即使能达到但又无法稳定和大规模生产, 从这一品种纳米钙质量的差异可以看出国内技术在检测和控制技术方面与国际先进水平有较大差距。

② 中档油墨钙。在国内市场容量有限, 年消耗量不超过 6000 吨, 价位在 3000~3500 元/吨, 能大规模生产的企业极少, 市场竞争不明显, 由于油墨钙在油墨中的填充量最高 12% 左右, 在生产成本中所占比例不到 5%, 油墨企业追求的是质量稳定, 所以进入该应用行业难度较大, 同时对对碳酸钙企业技术力量的要求较高, 造成国内该产品市场基本形成垄断, 产品质量的升级也缺乏了市场的原动力。

③ 低档油墨钙。主要集中在水性油墨和一些专用塑料油墨或低档的胶印黑墨等, 市场价位在 2000 元/吨左右, 用普通纳米钙产品即可使用, 具有微透明性和良好的流动性, 重钙级配不超过 20%, 否则油墨储存性能会降低, 易沉降结块, 开罐性差。

(5) 汽车底涂钙 全称是 PVC 塑溶胶防石击汽车底盘漆专用纳米钙填充料, 简称底涂钙, 主要在轿车配套的底盘喷涂涂料中进行填充, 填充量在 40%~50%, 主要作用是在塑溶胶中做骨架填料和触变剂, 以提高涂料的喷涂施工性能, 对底涂钙的要求是填充后体系的黏度、稠度、最大屈服值都必须非常稳定, 这就对底涂钙在工艺控制、性能检测和产品均化技术方面提出较高要求。目前国内市场需求量较小, 全年仅 5000 吨左右, 产品价位在 4000~4500 元/吨, 能规模化的企业非常少。

2. 按制备工艺分类

纳米碳酸钙制备工艺过程较为简单，与普通轻钙生产工艺区别不是很大，仅在碳化、脱水及干燥等工序方面有所差异，前段的石灰石煅烧、消化和精制基本一致，可共用。从国内纳米碳酸钙企业状况看，工艺上的差异主要集中在碳化工艺和设备方面，因为碳化过程能决定碳酸钙一次粒径的大小、结晶规整程度、团聚状态等因素，所以能在很大程度上决定最终产品性能和使用范围。控制好碳化工序也就在很大程度上控制好了产品的内在质量。干燥、粉碎和分级的工艺和设备很大程度上决定于产品最终表观质量和应用过程中的加工性能，而粉碎和分级工艺设备的配置最终决定产品在市场上应用的等级。故在行业习惯中以碳化工艺决定整套装置的工艺技术特点。

(1) 鼓泡碳化 鼓泡碳化是传统的工艺，设备简单，产能高、能耗低、投资少，但多为间歇式反应，反应过程难控制，仅靠间接的参数控制微观结晶过程，在线控制仅停留在碳化体系电导率和PH值监控上，几乎对微观结晶过程没有控制，只是对体系进行宏观的精细控制而已。根据对结晶原理和反应速度与结晶超细化关系的深入研究，鼓泡碳化工艺发展出两级和三次鼓泡碳化工艺，在设备方面，为加强气液传质效率，提高碳化反应初速度，促使快速大量形成晶核，增加一些辅助手段，如增加搅拌或高剪切搅拌、气相雾化和乳化装置等，为了更好地控制反应过程的温升，用夹套、盘管、外循环板式换热等设备加强对碳化温度的控制。各种晶形控制剂作为提高晶体的分散性能、结晶超细化的助剂加以使用，目前白糖作为一种廉价和有效的晶形控制剂，正广泛在行业中使用。

① 单级鼓泡碳化。碳化反应过程在一个碳化反应器内一次性完成，一般都设有搅拌和换热装置，并添加晶形控制剂，主要通过温度和浆液浓度以及晶形控制剂的添加量来控制碳化初速度，以达到控制碳酸钙的一次粒径和形状。反应器体积 $1\sim 60\text{m}^3$ 不等，从单级反应器的实际应用可以得出的结论是：反应体系容积越小，反应过程越好控制，碳化结晶更均化更规整，产品分散性等更优异。搅拌剪切强度越大，转速越高，反应体系中反应均化程度越高，一次粒径分布范围越窄，分散性越好。目前工业化使用的搅拌转速已达到 $900\text{r}/\text{min}$ 以上，容积可达到 60m^3 ，电机额定功率为 90kW 。温度控制在 $15\sim 25^\circ\text{C}$ ，制冷机需消耗较高能耗。总体上看高能耗是该工艺的缺点。

② 两级鼓泡碳化。这一技术是模仿国外技术发展起来的，现成为国内纳米碳酸钙行业的主流技术，它是将碳化过程分解为两级来完成，一级碳化在碳化塔内完成，主要控制碳化起始温度和碳化速度，一般气液比较大，无搅拌装置，制冷采用内夹套和外夹套两种方式，控温的效果非常有限，在使用一定时间后由于塔内壁结垢致使换热效率大幅度降低，基本失去意义。一级碳化关键是控制好PH值，当PH值=9时，停止碳化反应，浆液移出反应器外，进入一个容积非常大的容器（一般在 $600\sim 900\text{m}^3$ ）进行均化和“陈化”，在碳化到PH值为9时反应体系已接近90%完成碳化，体系中存在少量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，在陈化过程中根据结晶粒子动态平衡原理，陈化过程成为结晶粒子完成表面规整修复过程，使颗粒比表面积较低，从而降低比表面能，提高了颗粒的分散性能，但粒径分布范围变宽。这个“陈化”过程最佳时间是3~5天。“陈化”达到预期时间后，进入另一个稍大的碳化反应器再次进行鼓泡碳化，最终将PH值降至7.0以下，完成碳化全部过程。该工艺特点是产品分散性优异，生产成本较低，充分利用陈化工艺特点在低能耗低基础上获得一个高分散性产品。缺点设备投入较大，占地面积宽，“陈化”后浆液虽然靠压缩空气做动力保持悬浮液不沉降，但分层的情况不可避免，在使用大陈化桶浆时上层和下层物料会出现颗粒大小差异，产品的均化性受到影响。

③ 三次鼓泡碳化。目前该技术未能有效发展，该技术来源于台湾省，应该是前一种技

术的进一步延伸和发展,在上述工艺之前上增加了一次碳化过程,该过程特点是具有大气液比,不控制过程温度,只控制起始温度,碳化时间控制在7min左右,反应器有效容积小仅 3m^3 左右,进气量为 $36\text{m}^3/\text{min}$,大气量快速反应的结果是形成大量晶核,所以可以将该过程看作是晶核培育过程。后续过程基本与上面两级碳化相同。该工艺生产的产品最大特点就是分散性非常优异,但工艺过程稍复杂,而且一次碳化过程需自动控制系统才能完成,成本略高,最终该技术未能有效的改进和发展。

(2) 喷雾碳化 该技术已基本在工业化过程中被否定,主要是 CO_2 气体浓度过低(小于80%)该碳化过程很难进行,碳化时间长,吸收率也非常低,在一般纳米碳酸钙企业中无法实现,窑气浓度正常情况仅能达到36%左右,即使达到40%以上也只能是短时间的操作。其工艺设备情况如下:反应器采用塔式结构,高10m左右,直径约1.4m,液相通过离心泵输送至塔顶部的两层雾化喷嘴,喷淋而下,实际未能达到雾化,因为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆液中总是混杂一些塔壁上脱落的结垢固体堵塞喷嘴小孔,因此最终孔径逐步扩大到8mm后生产方能正常进行,也就是放弃雾化效果改为喷淋效果。气相由塔底部进入进行了适当的分布,形成气液对流传质反应过程,液相流回地下储槽循环喷淋反应后的气体从塔顶部排放,塔内最高压力可控制在0.1MPa左右。优点是通过两级或三级碳化塔串联后可实现连续碳化,可在常温(30~50℃生浆温度)下得到200~600nm一次粒径的产品,但前提条件是采用尿素工业系统中过量的纯 CO_2 ,浓度在98%以上方可实现工业化生产。

(3) 超重力碳化 该技术是近几年由高校研发的新碳化工艺技术,但在国内转让的多家企业实际运行中表现出工业化技术不成熟的缺陷。它是通过专门的超重力反应器完成碳化反应,原理和结构类似于洗衣机的离心甩干桶,高速旋转的反应器中网状填料层和孔板将反应器中心进入的浆液通过离心力作用甩向器壁,反应器中通入 CO_2 气体,与液滴状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆液进行传质反应,液相通过一台 250m^3 流量的循环泵连续循环进行碳化,每批次碳化体积为 4.5m^3 ,每批次间隔期间需要对反应器填料层和孔板进行清洗,清洗剂为浓硝酸或浓盐酸。其反应过程推动力和喷雾碳化基本相同,因此反应条件及碳化吸收率和喷雾碳化也相近,因此对 CO_2 浓度也提出很高要求,必须是高浓度的 CO_2 ,最好是纯 CO_2 ,超重力产品的特点是结晶非常规整,粒径分布窄、分散性好,但成本高得惊人,其产品品质并没有做到无可替代的程度,因此产品在市场的价格也不高,最终结果是该技术逐步退出市场,据了解国内采用超重力技术生产的公司基本上停产或亏损。

(4) 其它碳化方式(以下几种碳化方式基本上没有成熟的工业化装置)

① 微乳液法合成纳米 CaCO_3 。采用液体油为有机介质,微小的“水滴”被表面活性剂和助表面活性剂所组成的单分子层界面分割开来而形成微乳颗粒,其大小可控制在几纳米至几十纳米之间。微乳液结构通常有水包油型(O/W)、双连续型(B/C)和油包水型(W/O)。W/O型微乳液水核是制备超细颗粒的主要“微型反应器”,其内部的乳液可以增溶各种不同的水溶性化合物,是非常好的化学反应介质。由于W/O型微乳液的水核尺寸是由增溶水量决定的,其大小随着增溶水量的增加而增大。因此,在水核内进行化学反应制备超细粒子时,由于反应物被限制在水核内,最终得到微粒的粒径将受水核大小的控制。 CaCO_3 - Na_2CO_3 微乳液法合成机理是通过有机介质,即大量的表面活性剂来使 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 分开,从而 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 发生传质反应: $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$ 。在微乳液法合成纳米 CaCO_3 中,可以采用吐温-80(Tween-80)作为表面活性剂,在预搅拌期间,这种活性剂可以形成大量纳米级的微乳胶团,隔绝 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} ,使二者之间的反应速度降低,从而达到抑制 CaCO_3 晶核生长,有效地降低产物粒径的目的。微乳液法制备的纳米 CaCO_3 所

需的实验装置和操作简单,并且可人为地控制颗粒的大小,因此近些年来引起人们极大关注。李珍等采用 CaCl_2 、 Na_2CO_3 微乳液法制备纳米 CaCO_3 (多孔状),最佳工艺条件为:每摩尔 CaCO_3 用 Tween-80 量为 1.250mL,每摩尔 CaCO_3 用油酸钠、硬脂酸、三聚磷酸钠的量为 12.5g。该纳米 CaCO_3 的主要物相为方解石型,形态为近圆形,粒度大小为 10~25nm,具有多孔结构。一些研究采用微乳液法制备出纳米 CaCO_3 。制备过程为:将 CaCl_2 粉末倒入乙醇中,配制饱和溶液,然后加入 AEO9 (脂肪醇聚氧乙烯醚)、丙酮、甲苯、聚丙烯酸酯,均质机搅拌,制成微乳液,称为 A 组分。将 Na_2CO_3 倒入水中制成饱和溶液,倾出透明的饱和溶液,加入 AEO9、丙酮、甲苯、丙烯酸酯 (作表面活性剂),制成微乳液称为 B 组分。将 B 组分倒入 A 组分,搅拌下混合,沉淀 CaCO_3 用 500r/min 的离心机分离 10min, 100°C 干燥,然后用超声粉碎,得到纳米 CaCO_3 。该制备过程通过控制界面结构来控制反应速度,加 AEO9 和聚丙烯酸酯控制界面结构,当试剂 Na_2CO_3 的微乳液滴入 CaCl_2 的微乳状液时,由于水滴的碰撞和聚结, Na_2CO_3 和 CaCl_2 相互接触并形成淡蓝色沉淀。这种沉淀局限在微乳液滴的内部,形成的颗粒大小和形状反映液滴的内部情况。微乳液法制备纳米 CaCO_3 时,先用 CaCl_2 与乙醇生成络合物来控制溶液中的 Ca^{2+} 浓度。在微乳液中的水通道周围迅速形成聚丙烯酸酯共聚物和 AEO9 的复合膜,这有可能使水核的并合减到最低限度,并使生成的 CaCO_3 周围立即包上一层高分子膜和表面活性剂分子,使粒子间不易聚结,这是制备纳米 CaCO_3 的关键。可以根据纳米 CaCO_3 的不同用途来选择各种各样的高分子膜。聚丙烯酸酯聚合物是理想的成膜材料,得到的纳米 CaCO_3 粒子大小均匀,这是由于水核半径在同一溶液中是一定的,界面上表面活性剂单层提供一个限制 CaCO_3 颗粒长大的壁垒,水核成了限制沉淀反应的“纳米反应器”。于是在其中生成的粒子尺寸也就得到控制。由此可见,水核的大小控制了超细微粒的最终粒径。水核的大小可由水油的比例和表面活性剂的浓度来控制。

② 乳状液膜法制备纳米 CaCO_3 。乳状液是指热力学上稳定分散的两种互不相溶的液体混合物,其中分散相以微液滴形式存在于连续相中,分散相被相界面的表面活性剂分子所稳定,乳状液与外水相溶液混合、搅拌,外水相中的离子在膜相中流动载体传输作用下进入微液滴内部,与内水相离子反应生成的产物粒径小,分布均匀,易于实现高纯化。乳状液膜法制备纳米 CaCO_3 工艺原理是以煤油为膜溶剂,司本-80 (Span-80) 为表面活性剂及流动载体配成油相和水相两个互不相溶的液体混合物,在电动搅拌器高速搅拌下, Na_2CO_3 水溶液以微液滴的形式分散于油相中,从而形成乳液,然后与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液在 270~290r/min 搅拌下混合, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的 Ca^{2+} 在流动载体的传输作用下进入微液滴内部,在微液滴内部反应生成 CaCO_3 超细颗粒。吉欣等探讨了不同流动载体的煤油、Span-80 与 Na_2CO_3 水溶液制成的乳状液的稳定性,并考察了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中 Ca^{2+} 浓度、膜相磷酸三丁酯的量及乳水比等因素对 Ca^{2+} 迁移率的影响。研究表明:以煤油为膜溶剂、Span-80 为表面活性剂、磷酸三丁酯为流动载体,与 Na_2CO_3 水溶液按一定比例,可制得稳定的油包水型乳状液。加入液体石蜡可以减小 Span-80 在水相中的溶解度,增大膜相的黏度,使乳液的稳定时间增加。增大膜相中流动载体的含量,可使乳液的稳定时间变短。而且 Ca^{2+} 的迁移率随外水相中 Ca^{2+} 浓度的增大而降低,随膜相中磷酸三丁酯的含量增大而升高,随乳水比的增大而升高。因此,采用乳状液膜法可制得纳米 CaCO_3 。Sun 等采用乳状液膜法并通过质量控制制备出了纳米 CaCO_3 。

③ 超声空化碳化法。上海某机电化工技术研究所利用超声技术发明了一种超声空化物理效应粉碎与化学反应工程相结合的超声空化技术生产纳米碳酸钙的方法。石灰石在立窑中经过煅烧,得到生石灰 CaO 和 CO_2 , CaO 在消化器中进行消化反应,得到的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 乳

液在反应釜中加入窑气 CO_2 ；进行碳化，反应后得到纳米 CaCO_3 。浆液经喷雾干燥形成纳米级 CaCO_3 ，在石灰石煅烧后进行的 CaO 消化、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 制浆及碳化同时进行超声空化处理，所得纳米碳酸钙粒子的粒径为 $20\sim 100\text{nm}$ ，比表面积大于 $22\text{m}^2/\text{g}$ 。解决了单一的化学法和利用超声波的振动技术生产纳米碳酸钙存在的气、液、固相间传质速度较慢等缺陷。无须添加剂，与单一的化学法生产纳米碳酸钙相比，具有工艺创新、设计新颖、操作方便、产品性能稳定，制备时间比单一的化学法缩短，效率高，便于电脑自动控制等优点，但是大规模工业化生产纳米碳酸钙产品必须解决超声分散设备工业化技术问题。

3. 按粒径大小分类

从目前国内市场成熟产品的粒径大小基本有下面四种，严格意义区分第四种不能称为纳米碳酸钙，但该类型产品基本接近纳米钙产品的应用性能，并且与普通轻钙在应用性能方面有较大区别，故有“亚纳米钙”之称。国家标准 GB/T 19590—2004《超微细碳酸钙》没有从粒径方面详细区分，新国际标准现由中国主持编订，预计会考虑按不同应用行业细分纳米碳酸钙产品的质量标准。行业内也没有从不同粒径范围区分纳米碳酸钙产品，但实际情况表明国内纳米碳酸钙产品已在纳米级范围内形成不同的定型系列产品，通过对不同粒径的纳米钙产品制备工艺研究可以很清楚地发现，不同粒径产品的碳化工艺条件以及分散性能等方面有着明显差异，这些差异决定工艺和设备的选型以及应用行业的选择不同。

(1) 粒径范围 $20\sim 40\text{nm}$ 该范围的产品主要代表胶印油墨用纳米碳酸钙，也是目前市场上最小粒径的纳米钙产品，虽然市场销售量较小，但该产品工艺及装备技术已非常成熟，并形成两种不同等级产品：亮光胶印油墨专用和彩色报刊油墨专用。前者粒径分布范围窄，一般不大于 40nm ，突出特点是光泽度和透明性优异，流动性能稍差；后者粒径范围一般在 $30\sim 70\text{nm}$ ，分布宽，产品吸油量小，流动性好，透明性能稍差。日本“白艳华”产品也基本是分为白艳华 O（高透明性）和白艳华 T（高流动性）两种。纳米碳酸钙产品粒径大小是由碳化工艺所决定的，在制备小粒径（ 20nm 左右）产品时，粒径分布范围一般非常小，粒径也非常均匀，晶粒都以立方体为主，在不规则情况下可能出现类似球体的晶粒。随着粒径减小，颗粒比表面积成几何级数增长，比表面能极高，晶粒在结晶生长过程中很容易“粘连”，形成链状晶体，形似糖葫芦状，常见的是 $3\sim 5$ 晶体粘连，分散条件越差，这种结链就越严重，甚至出现 $8\sim 9$ 晶粒窜连。这种晶体的长径比可以达到 $10:1$ ，其流动性明显变差，干燥后的产品表现出非常高的吸油量。由此可以看出，油墨钙制备工艺中碳化过程的分散技术是非常关键的控制技术，因此在碳化反应体系中添加晶形控制剂显得非常重要，反应器采用高速剪切分散以及气相分布均匀都能有利于提高碳化结晶颗粒的分散性。在选择晶形控制剂方面，一般的采用硫酸锌、柠檬酸、硅酸钠等，可在碳化过程中不同时段进行添加。

(2) 粒径 $40\sim 60\text{nm}$ 该级别的代表产品是硅酮玻璃胶专用填充料，简称硅胶钙。在该粒径范围下，碳化过程同样会出现上述结链情况，但很难出现较长的结链，一般碳化分散技术控制得好，可以比较容易的避免该情况出现，在一些特殊的工艺设备条件下可以不添加晶形控制剂使晶粒结晶完整不结链，分散好，如：超重力反应器，喷雾碳化、高速剪切式碳化反应器等都能达到。粒径分布均匀，结晶完整且不结链的产品一般具有非常优秀的触变性能。在硅酮玻璃胶制备过程中还会有剪切变稠的情况出现，非常有利于高档结构胶生产。由于作为结构胶必须具备高弹性，要求粉体补强性优异，这种粉体粒径小，稠度大，在基料生产过程中加工性能受到一定影响，而分散性能优异的产品表现出其二次粒径稍大，基料生产易“吃粉”，混料容易，流动性高，设备效能提高，但在通过两级或三级研磨后，团聚二次粒子分散，表面积增大，使胶料体系稠度增加，在体系中形成密集的网络结构，最终达到优异的触变性能。由此看出，优秀的硅胶钙产品制备的关键在于控制一次粒径，使其分布窄，

颗粒结晶规整,干燥解聚后二次粒径能有效控制。白糖同样可以作为一种辅助助剂在碳化前适量添加以提高晶体粒子的分散性能。最佳碳化设备有效容积 10m^3 ,采用高剪切的分散叶片作为反应器搅拌叶片,搅拌转速设计为 $900\text{r}/\text{min}$ 左右,采用常规立窑和窑气就能制得分散性优异的硅胶钙产品。

(3) 粒径 $60\sim 100\text{nm}$ 该级别的代表产品是 PVC 电线电缆塑胶粒填充料和硅酮玻璃胶填充料。随着纳米钙产品粒径的增大,碳化反应得到的粒径分布越宽,晶粒的结晶越规整,越不容易出现结链情况,但容易出现少量大颗粒 $300\sim 500\text{nm}$ 的纺锤形晶粒。一般该类型产品制备控制条件稍差,尤其对温度控制不严格,反应速度也较快,故市场上该类型产品稳定性稍差。这类产品主要体现在其填充后能使应用行业的加工性能优异及制品外观质量优异,因此分散性成为产品质量的关键因素。陈化工艺在制备该类型产品中发挥非常明显作用,通过陈化(包括静态常温陈化和升温成化两种工艺)后的晶粒表面得到进一步的修复,大晶粒进一步变大,小晶粒逐渐较小或消失,造成粒径分布变宽,粒度分布出现双峰状态,如果陈化较完全彻底,可使第一个小粒径的峰控制的非常微小或消除,则产品具有更好的分散性能。

超细重钙的发展使该类型纳米碳酸钙有了和重钙级配的可能,当重钙粒度达到 $D_{97} < 4\mu\text{m}$ 时,其粒径已和纳米钙干燥破碎后的二次粒径相同,在小份数级配中可以很好地提高纳米碳酸钙的分散性和流动性,同时不会影响到应用制品外观质量和补强性能,制品最终的密度变化也几乎可以忽略,使应用行业完全可以接受,并表现出更优异的加工性能。但过多级配重钙或级配一些粒度较大的重钙则会影响到其应用性能,如:PVC 表面光泽降低,密度增大,加工时易堵网等;玻璃胶出现流挂甚至流淌以及比重增加等不良反应。

(4) 粒径 $100\sim 600\text{nm}$ 该级别的代表产品是 TPR 鞋用胶填充料和低档的 PVC 塑胶粒等,该产品最突出的优势是价格低廉,加工及挤出性能优异,只要制品对弹性、强度、外观等要求不高均可大量填充该产品,填充的主要目的就是降低制品的成本。市场上该产品优劣掺杂,有通过干法和湿法活化的产品,也有混配重钙或者普通轻质碳酸钙产品。

第二节 进口碳酸钙的相关统计数据

一、进口纳米碳酸钙统计数据

主要通过 2007 年海关进口碳酸钙情况分析并对比 2005~2007 年进口数量及金额,反应国内进口碳酸钙产品的发展趋势。

2007 年中国碳酸钙进口分析报告

一、中国碳酸钙进口的总量特征

1.1 2004~2007 年中国碳酸钙的进口量值				
数据\年度	2004 年	2005 年	2006 年	2007 年
进口数量(千克)	42191189	38546044	37165747	40746993
数量比上年增长	-24.98%	-8.64%	-3.58%	9.64%
进口金额(美元)	15291610	14859431	15457204	16551312
金额比上年增长	-20.57%	-2.83%	4.02%	7.08%
平均单价(美元/吨)	362.44	385.5	415.9	406.2