

我国超细碳酸钙生产技术现状、应用前景与发展趋势

颜鑫¹, 刘跃进¹, 王佩良²

(1.湘潭大学化工学院, 湖南 湘潭 411105; 2. 湖南大乘资氮集团有限公司, 湖南 冷水江 417506)

摘要:介绍了我国超细碳酸钙生产方法、技术现状、应用前景与发展趋势, 并从实践的角度探讨了目前制约我国碳酸钙行业发展的几个问题及可行的解决办法。

关键词:超细碳酸钙; 生产技术; 应用前景; 发展趋势

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2002)04-0038-04

Production Technology and Applied Prospect of Superfine Calcium Carbonate

YAN Xin¹, LIU Yue-jin¹, WANG Pei-liang

(1. College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan, 411105

2. The Fine Division of Dacheng Company, Lengshuijiang, 417506, China)

Abstracts: The production technology and applied prospect of superfine calcium carbonate are introduced, some problems existing in developing and sloving ways are also proposed in the superfine calcium carbonate industry of China.

Key words: superfine calcium carbonate; production technology; applied prospect; developing trend

碳酸钙作为一种重要的无机粉体产品, 由于原料广、价格低、无毒性、白度高, 广泛用作橡胶、塑料、造纸、涂料、油墨、医药、食品、日化等行业的填料, 以节约母料、增容增重、降低成本。但未经表面处理的碳酸钙粉末颗粒表面亲水疏油, 呈强极性, 因而不能与橡胶、塑料等高分子有机物发生化学交联, 在有机介质中难于均匀分散, 因此不能起到功能填料的作用, 相反因界面缺陷在某种程度上会降低制品的某些物理性能^[1]。活性碳酸钙的成功应用, 使碳酸钙的性能发生了质的飞跃, 尤其是活性超细碳酸钙, 具有功能填料的特点, 从而大大拓宽了其应用范围, 其增韧补强效果极大地改善和提高了相关行业的产品性能和质量。

超细碳酸钙(以下简称超细钙)是指原生粒子粒径在 0.02~0.1 μm 之间的碳酸钙。超细钙是日本率先研制出来的, 在超细钙的研制、生产、应用方面仍然处于国际领先地位, 日本已能生产不同晶形、不同粒径、不同表面改性的超细钙和无定形碳酸钙等多达 50 多种。在此期间, 美国、英国等发达国家在碳酸钙领域也有各自的特点, 美国着重于超细钙在造纸和涂料上的应用, 在偶联剂的开发方面处于国际领先地位, 美国 MTI 公司是国际上最大的轻质钙生产商。英国则侧重于超细钙在高档涂料方面的应用, 英国 ICI 公司垄断着高档涂料专用超细钙市场和汽车专用塑钙市场^[2]。在欧洲, 90 年代初仅造纸行业使用碳酸钙达 1 100 万 t。在日本、欧美, 超细钙的用量都大大超过轻质钙和重质钙的用量^[3]。

超细钙是碳酸钙中的精品, 也是一种最廉价的纳米材料, 它所具有的特殊的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应, 使其与常规粉体材料相比在补强性、透明性、分散性、触变性和流平性等方面都显示出明显的优势。现在, 超细钙正朝着专用化、精细化、功能化方向发展。

1 生产方法

根据碳化过程的不同, 我国超细钙的生产方法大体可分为如下 4 种: 间歇鼓泡碳化法、连续鼓泡碳化法、连续喷雾碳化法、超重力反应结晶法。

1.1 间歇鼓泡碳化法

根据碳化塔中是否有搅拌装置, 该法又可分为普通间歇鼓泡碳化法和搅拌式间歇鼓泡碳化法。该法是在锥底圆柱体碳化塔中加入精制氢氧化钙悬浊液和适当的添加剂, 然后从塔底通入二氧化碳碳化至终点, 得到所要求的碳酸钙产品。在反应过程中需严格控制反应条件, 如碳化温度、二氧化碳流量、石灰乳浓度及搅拌速度等, 并加入适当的添加剂。该法投资少、操作简单, 但生产不连续, 自动化程度低, 产品质量不稳定, 主要表现在产品晶形不易控制、粒度分布不均匀、不同批次产品的重现性差。目前国内在多数厂家采用此法来生产轻质碳酸钙, 生

收稿日期: 2001-12-25

第一作者简介: 颜鑫(1967-), 男, 在职研究生, 高级讲师。

产超细碳酸钙必须严格控制反应工艺参数,才能提高不同批次产品的稳定性。

1.2 连续鼓泡碳化法

连续鼓泡碳化法一般采用两级或三级串联碳化工艺,即精制石灰乳经第一级碳化塔进行部分碳化后得到反应混合液,在浆液槽中加入适当的添加剂后再进入第二级碳化塔碳化制得最终产品,或再进入第三级碳化塔碳化制得最终产品。该法由于碳化过程分步进行,采用级间进行表面活性处理,可通过制冷来控制碳化温度,因此对晶形的成核、生长过程和表面处理分段控制,从而可得到较好的晶形、较小的粒径及粒径分布。现在,国内有些碳酸钙生产厂家可以根据用户的需求,通过严格控制石灰乳浓度、碳化温度、添加剂的类型和配比等来生产所需晶形和粒径的产品。

1.3 连续喷雾碳化法

连续喷雾碳化法一般采用三级串联碳化工艺。精制石灰乳从第一级碳化塔顶部喷雾成 $0.01\sim 0.1\text{ mm}$ 的液滴加入,二氧化碳从塔底通入,二者逆流接触发生碳化反应。反应混合液从塔底流出,进入浆液槽,添加适当的分散剂处理后,喷雾进入第二级碳化塔继续碳化,然后再经表面活性处理、喷雾进入第三级碳化塔碳化制得最终产品。其产品粒径可达 $40\sim 80\text{ nm}$ 。该法为河北科技大学专利,其技术理念无疑是先进的,以液体作为分散相进行气液传质反应,大大增加了气液接触面积,在反应初期易形成大量晶核,可在较高温度下生产超细钙。但由于该工艺投资较高、技术较复杂、操作难度较大、更主要的问题是喷嘴雾化问题难以解决,因为要想提高喷嘴雾化效果,就必须缩小喷嘴孔径,而缩小喷嘴孔径则容易造成堵塞。因此,该法在国内应用并不普遍^[4]。

1.4 超重力反应结晶法

超重力反应结晶法是湘潭大学和北京化工大学先后在 1986 年和 1989 年研究开发的新技术,该技术的特征是以强化气液传质过程为基本出发点,其核心在于碳化反应是在超重力离心反应器(旋转螺旋或填充床反应器)中进行,利用填充床高速旋转产生的几十到几百倍重力加速度,可获得超重力场环境,并通过 CO_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液在超重力专用设备中逆流接触,使相间传质和微观混合得到极大强化,为 CaCO_3 均匀快速成核创造了理想环境。在超重力场中,各种传递过程得到极大强化,相界面迅速更新,体积传质系数可提高 to 常重力填充床的 $10\sim 1\,000$ 倍,从而可大大提高 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解和 CO_2 吸收速率,使体系中 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的浓度增加,过饱

和度提高,同时添加适当的分散剂,控制晶体生长,最终得到平均粒径达 $15\sim 30\text{ nm}$ 的纳米级碳酸钙。该法粒径分布均匀,不同批次产品的重现性好,且碳化反应时间仅为传统方法的 $1/4\sim 1/10$,达国际先进水平。目前,北京化工大学将该工艺 $3\,000\text{ t/年}$ 的纳米级碳酸钙在广东广平化工有限公司、内蒙古蒙西高新技术材料公司实现工业化生产^[5]。据报道,万吨级纳米碳酸钙厂最近在山西建成投产。

2 应用市场

2.1 橡胶工业

碳酸钙是橡胶工业中应用最早、用量最大的填料,它不仅可以增加产品体积、节约昂贵的天然橡胶和降低成本,而且还可以改进橡胶的加工性能,添加了超细钙的橡胶产品其硫化胶拉长率、抗撕裂性能、压缩变形和耐屈挠性能,都明显好于添加一般碳酸钙的产品。此外,超细钙还具有良好的补强和增白作用,可制得透明和半透明的橡胶产品。

超细钙在橡胶中的应用,颗粒越细,与橡胶互相浸润的比表面积越大,以致使碳酸钙颗粒分散越来越困难,特别是 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 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混,因此在应用中欲使其发挥真正的优势,克服不足,在共混时配方设计要调整,组分搭配要合理,共混时加料顺序和操作温度要优化,或通过选择其他适宜的助分散剂,来提高共混及分散效果。此外,橡胶用超细钙,其吸油值越高,碳酸钙对橡胶的浸润性和补强性越好,通过应用发现,在不同晶形的超细钙中,以链锁状超细钙对橡胶的补强效果最好^[6]。

2.2 塑料工业

塑料工业是我国超细钙行业最大的用户之一,也是应用技术较成熟的领域。超细钙在增加塑料产品体积,降低成本,提高稳定性、硬度和刚度,改进塑料的加工性能、提高其耐热性、改进塑料的散光性、抗擦伤性、平滑度和对缺口抗冲击强度的增韧效果及混炼过程中的流动性等方面都具有明显的效果。

通过应用发现,塑料专用超细钙以立方体形晶形的应用效果最好,一般地立方体晶形的产品吸油值较低,链锁状晶形产品吸油值较高,由于在塑料加工需要使用增塑剂,如果碳酸钙吸油值高,吸收增塑剂的量也大,这样塑料的加工性能就会变差。用于塑料填充的超细钙,要选用合适的表面处理剂和相应的活化方式,以提高产品的分散性,防止二次凝聚。由于颗粒凝聚,碳酸钙产品的实际颗粒的粒径远大于原生粒子的粒径,而在塑料加工时混炼剪切

力有限,凝聚不容易打散,势必引起局部缺陷,其应用效果反而不及普通活性碳酸钙来得好。

2.3 造纸工业

世界造纸工业的重心正向亚洲转移,而中国则是亚洲发展潜力最大的市场。随着国内造纸行业的施胶技术由酸性施胶向中性施胶的转变,超细钙将逐步取代价格较贵的高岭土,成为高档纸品的理想填料。超细钙颗粒细小、均匀,对纸机的磨损小。超细钙的填入不但降低了成本,同时也提高了纸张的强度、白度、不透明度和平整光滑性,还赋予纸张良好的折曲性、柔软性,以及对油墨和水良好的吸收性。在卷烟纸、杂志纸、字典纸、新闻纸、书籍纸中,碳酸钙的填充量达 5%~30% 以上。在定量涂布纸、无光泽铜板纸等特殊纸制品中超细钙的填料甚至高达 80% 以上。

在美国、日本,一些大型超细钙厂就建在大型纸厂的旁边,其超细钙浆料无需活化处理,也无需脱水干燥,用管道直接输送到纸厂与纸浆直接混合均匀,其生产成本大大降低。我国也有类似的卫星厂开始投产使用,并在不断兴建。虽然不同类型的纸张对碳酸钙晶形、粒径的要求有所不同,但以纺锤体形应用较为普遍,目前国内造纸工业中,以微细碳酸钙的应用较多,超细钙的应用较少。但可以预见,未来中国的造纸工业将成为超细钙行业最大的用户之一。

2.4 油墨工业

印刷油墨市场要求高性能的超细钙。超细钙用于油墨产品中表现出优异分散性、透明性、极好的光泽和遮盖力,以及优异的油墨吸收性和干燥性。用于油墨的超细钙必须经过活化处理,晶形为球形或立方形。目前国内高档油墨填料大都采用超细钙,国内历史悠久的北京建材化工厂占据了国内油墨钙 2/3 左右的市场。

2.5 涂料工业

涂料工业中,超细钙不仅可作为增白的体质颜料,增容降低成本,提高涂料油漆的光泽,提高产品的光泽度、干燥性和遮盖力,同时还具有补强作用。用超细钙取代价格较贵的钛白粉,完全可以达到相同的效果。粒径小于 80 nm 的超细钙因具有良好的触变性而应用于汽车底盘防石击涂料及面漆,市场容量达 7 000~8 000 t/年,在国际市场的售价高达 1 100~1 200 美元/t,堪称碳酸钙家族的“贵族”。

2.6 保健食品与饲料工业

只要控制超细钙中铅、砷等对人和动物有害元素的含量,超细钙作为一种钙源添加剂可用于保健食品与饲料工业,具有质优价廉易于吸收等特点,目

前已经开始在奶粉等方面进行研究和应用,这方面的应用潜力较大。

2.7 日化与医药工业

超细钙可用作高档化妆品、香皂、洗面奶、儿童牙膏等日化产品的填料。在制药工业中超细钙是培养基中的重要成分和钙源添加剂,作为微生物发酵的缓冲剂而应用于抗生素的生产,在止痛药和胃药中也起一定的药理作用。

随着我国经济持续快速增长,碳酸钙微细化和表面活性技术的进步以及相关行业对提升产品质量档次的需要,超细钙行业必将得到空前的发展。

3 生产现状

目前国内碳酸钙生产企业 300 余家,碳酸钙年生产能力 300 万 t,其中重钙 140 余家,轻钙 250 余家。国内从 80 年代开始研制超细钙,80 年代末实现工业化,目前国内超细钙生产企业尚未形成规模。迄今为止,国内仅广东恩平化工有限公司、北京化工建材厂、湖南大乘氮集团公司、上海华明高科技集团公司等十多家企业生产超细钙,年总产量在 30 000 t 左右。我国碳酸钙行业存在的主要问题是:

(1)结构问题。全行业 90% 以上的产品是 400~600 元/t 的轻质钙,大部分企业是乡镇企业,规模小、设备陈旧、工艺落后,全行业超细钙的总产量之和仅相当于国外一家大型企业的产量,即便是现有超细钙生产企业,也处于生产规模小、产品型号少、高档产品少的状态,但每年却以 400~600 美元/t 的价格进口数万吨超细钙。

(2)体制问题。生产企业之间互相保密,科研院所、生产企业与用户三者之间缺乏沟通和协作。

(3)技术问题。虽然我国少数企业也能生产各种晶形和粒径的超细钙产品,但在新型助剂、表面活性剂和一些复合配方等方面的应用开发与发达国家还有较大差距。例如用日本产的造纸专用超细钙配出来的浆料不下沉,而用国产超细钙则不行,日本造纸附着剂是将涂料附着在纸浆上,纸张填料可以填到 45%^[7]。

(4)规模问题。国内现有的超细钙生产企业的规模普遍都很小,年产几千吨的规模已经是最大的了,这与国际先进水平相差很远,国外年产几万吨超细钙的企业已经是比较普遍的了。

4 发展趋势

4.1 管理要科学化、系统化

4.1.1 原料要有严格的检测手段

对碳酸钙的生产原料,首先是要严格控制石灰

石和煤的质量,这样才能得到合格的石灰和窑气。其次是要特别保证石灰的质量,因为石灰在出窑后如果与空气接触的时间稍长,就会与空气中二氧化碳和水的接触反应而生成原生碳酸钙,而且放置时间愈长,原生碳酸钙含量愈多,愈不利于碳化工序中晶形和粒径的控制,进入产品中还严重影响产品的细度指标。因此要严格管理,通过检测,严格控制其中原生碳酸钙的含量。原生碳酸钙的存在很大程度上还影响着石灰乳的活性度,而石灰乳的活性度又对产品的晶形和粒径有潜在的影响,从而引起不同批次产品质量波动,在行业中应该引起足够的重视。

4.1.2 工艺控制参数要不断优化

碳酸钙生产过程中,消化、碳化、活化、干燥等工序中,有许多参数需要不断优化。石灰消化时,消化温度是主要的控制指标,在生产中要不断地总结经验,确定最佳消化温度,以确保石灰乳的活化度。碳化过程是一个复杂的过程,也是决定产品质量最关键的工序。碳化温度、二氧化碳流量、石灰乳浓度及搅拌速度、添加剂的类型和配比等方面发生任何细微的变化均会影响碳酸钙晶体成核和生长,从而使产品质量出现波动。活化和干燥工序中的各项参数也必须严格控制,并不断优化,以提高产品的活化率和分散性。

4.1.3 生产记录要详细清楚

碳酸钙的生产中,生产报表、记录相当重要,要经常运用数理统计的有关方法,分析问题、发现问题,为控制参数的优化提供可靠的依据。

4.2 设备要现代化、精密化

我国碳酸钙生产企业,大多数设备陈旧、控制检测手段粗糙,从而使可控参数的重现性差,这是国产产品质量不如进口产品质量稳定的主要原因。我国碳酸钙生产设备研制技术也在不断地发展和进步,生产企业在设备改造时,要大胆地应用新设备、新工艺,新上马的企业要不惜加大前期投入。

4.3 人员要知识化、专业化

碳酸钙生产企业要培养一支致力于配方研究、产品开发、推广应用的复合型专业人才,使“研、产、销”三者紧密结合起来,通过“研、产、销”的不断循环,通过与用户的不断磨合,以生产出高档次的、符合市场需求的特色产品来。

4.4 产品要系列化、精细化

碳酸钙的用途广泛,不同行业对碳酸钙产品的要求也有所不同,因此碳酸钙产品必将朝系列化的方向发展。碳酸钙产品的系列化,主要是通过不同晶形、不同粒径,以及表面处理的多样化来实现的,

但对于某一类型的碳酸钙,则必须专一化,即通过控制晶形和粒径,通过选择合适的表面处理剂和活化方式,以达到精细高档的目的。

4.5 开发联产碳酸钙的新工艺

以煤为原料、间歇法造气、生产合成氨、并最终生产尿素的中小型氮肥厂富余有大量优质的二氧化碳,一个中型氮肥厂富余二氧化碳的数量与其尿素产量相当,足够一个年产 10 万 t 碳酸钙的碳酸钙厂的需要。大量文献报道^[2~8],这种几乎纯净的二氧化碳对大大缩短碳化时间、提高生产效率、控制产品的粒度和粒径分布都是行之有效的。由于不自产石灰,因而节省了对石灰窑及相关设备的大量投资(约占一个碳酸钙厂总投资的一半),湖南大乘资氮集团有限公司联产超细碳酸钙就是一个成功的范例。

5 结束语

目前,在我国加入 WTO 之际,如何全面提升我国碳酸钙行业整体技术水平和产品质量,缩小与发达国家的差距已经是一个值得引起我们重视的现实问题。近年来,英国、西班牙、日本等国的碳酸钙生产商纷纷看好我国市场,在广东、江苏、安徽、浙江等省相继建起一些年产 2~5 万 t 超细钙的独资或合资企业^[9],可以预见未来几年我国超细钙的产量将成倍增长。因此,我国碳酸钙行业既面临着发展的大好机遇,又面临着严重的挑战。我们只有充分利用我国非常丰富的石灰石资源和现有的技术资源,走自主开发与引进技术相结合的道路,在市场经济的风浪中优胜劣汰,才能使整个碳酸钙行业健康发展,使其产品质量、技术水平和规模效益迈上新的台阶。

【参考文献】

- [1]杜振霞,贾志谦,饶国瑛,等. 改性纳米碳酸钙表面性质的研究[J]. 现代化工, 2001, (4): 42-44.
- [2]钱海燕. 化学法制备超细碳酸钙[J]. 中国粉体技术, 2000, 6(2): 11-14.
- [3]姚超,俞志敏,张统潮,等. 超细碳酸钙制备的研究[J]. 无机盐工业, 2000, (1): 3-5.
- [4]肖品东. 超细碳酸钙生产中碳化工序控制因素的分析[J]. 无机盐工业, 2001, (2): 29-31.
- [5]陈建峰,邹海魁,刘润静,等. 超重力反应沉淀法合成纳米材料及其应用[J]. 现代化工, 2001, (9): 9-12.
- [6]黄承亚. 链状超细钙的合成研究[J]. 无机盐工业, 1995, (6): 7-9.
- [7]胡庆福,胡晓波,宋丽英,等. 碳酸钙工业发展之浅析[J]. 无机盐工业, 1999, (9): 18-21.
- [8]徐学波. 超细活性碳酸钙的生产及应用[J]. 化工新型材料, 1997 (9): 32-34.
- [9]叶丽君. 从碳酸钙的技术经济分析看我国粉体工程[J]. 化工技术经济, 1999, (2): 24-26.