

42-45, 49

重质碳酸钙的开发利用

TD95

1997.7.6

张寿稳

(冶金工业部华东地质调查局地质研究所·合肥·230022)

从碳酸钙的主要消费领域入手,分析其利用现状。从加工技术进步和消费领域工业发展两个方面探讨其发展前景,为碳酸钙的开发利用和碳酸钙加工企业的产品开发提供经济技术方面的参考。

关键词 重质碳酸钙, 造纸填料, 造纸涂料, 体质颜料, 橡塑填料, 质量指标, 消费领域

开发利用

1 概述

碳酸钙是最重要的工业矿物之一。按生产方式不同分为重钙和轻钙。轻质碳酸钙又称沉淀碳酸钙,是采用化工方法生产的。重质碳酸钙则是天然碳酸钙研磨而成。

碳酸钙产品的分类与命名主要依据为:(1)生产方式,一般用Z表示重钙(国外有GC表示),Q表示轻钙(国外用PCC);(2)粒度,按粒级分为粗粉 $45\mu\text{m} \sim 125\mu\text{m}$,微粉 $\leq 10\mu\text{m}$;(3)活化改性,用B表示未改性,G表示经过活化处理。例“ZzB”,表示 $-2\mu\text{m}$ 含量为主,未改性重质碳酸钙。

碳酸钙作为功能材料,大量用于涂料、油墨体质颜料、橡胶填料、塑料填料、造纸填涂料、日用牙膏磨擦剂、医药、食品、饲料添加剂,其主要质量要求如表1。

表1 碳酸钙应用领域与质量要求

应用领域	材料功能	质量要求
造纸工业	填料、涂料	高白度, $< 10\mu\text{m}$
涂料工业	体质颜料	高白度, $< 20\mu\text{m}$
油墨工业	体质颜料	高白度, $< 20\mu\text{m}$
橡胶工业	填料	白色, $2\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$
塑料工业	填料	白色, $5\mu\text{m} \sim 75\mu\text{m}$
日化牙膏	磨擦剂	高纯度, $< 45\mu\text{m}$ 有害组份低
医用、食品、饲料	添加剂	高纯度, $< 125\mu\text{m}$ 有害组份低

2 利用现状与发展前景

伴随现代工业发展,功能材料碳酸钙的消费结构变化显著。加工技术飞速进步,不断拓展着碳酸钙新的功能。

2.1 造纸填、涂料

造纸用工业矿物主要有高岭土、滑石和碳酸钙,分填料和涂料两类。随着酸性抄纸向碱性抄纸转变,造纸工业矿物正在发生重大变化,从使用高岭土、滑石为主,到使用碳酸钙、高岭土并重。由于碱性纸的使用寿命和质量大幅度提高,1995年欧美等发达国家碱性抄纸已达60%~70%。以欧洲为例,造纸工业用工业矿物变化见表2。我国造纸碳酸钙的用量近年来正在快速增长。

表2 欧洲造纸工业用工业矿物变化 (%)

矿物名称	填料			涂料		
	1980	1990	2000	1980	1990	2000
高岭土	64%	54%	31%	75%	53%	37%
碳酸钙	15%	30%	53%	20%	42%	56%
滑石	19%	14%	14%	1%	3%	4%
其它	2%	2%	2%	4%	2%	3%

造纸工业用碳酸钙中,轻钙具有纯度高、白度高、磨耗低的优点,但切变增稠。重钙稳定性好,具有切变增稀性能。随着重钙加工技术发展,从使用轻钙为主转为使用重钙为主。造纸工业用重钙的质量标准见表3。

本文1997年9月收到,张启芳编辑。

表3 造纸工业用重钙的质量标准

产品名称	CaCO ₃ (×10 ⁻²)	白度 (×10 ⁻²)	粒度分布 × 10 ⁻²					mg/2000
			+10μm	-5μm	-2μm	-1μm	-0.2μm	
填料	≥98	≥90	<1.0	≥80	40~60	10~30	-	15
底涂料	≥98.5	≥93	<1.0	≥90	50~70	20~50	-	5~12
面涂料(1)	≥99	93~94	-	100	≥91	≥61	20<	5
面涂料(2)	≥99	≥94	-	100	95~96	74~76	<15	2~5

造纸用重钙的加工技术进步,使得涂料纸中填涂料的功能显著提高,涂布纸质量大大改善,用量也在快速增加。1995年我国造纸工业用高岭土约14万t,碳酸钙约11万t,滑石约12万t。预计2000年需高岭土约26万t,碳酸钙达20万t,滑石约10万t。重质碳酸钙资源丰富,生产成本低,工艺性能好,在造纸工业中应用前景看好。

2.2 涂料及油墨颜料

在涂料和油墨生产中,碳酸钙常用作体质颜料,又称填充料。涂料中的填充料用来改善流动性、渗透性、光泽和流平性,同时也改善涂膜的机械性能。油墨中的填充料可调节油墨性能,减少色料用量,降低生产成本。

我国涂料、油墨用碳酸钙质量要求较低,特别是粒度规定不详细。参考国外标准,结合涂料、油墨应用性能要求,提出质量参考指标见表4。

表4 我国涂料、油墨用碳酸钙质量标准 (×10⁻²)

产品级别	CaCO ₃	白度	+45μm	-20μm	-10μm	-2μm
Q ₂₀	≥97	≥90	≤0.5	≥95	-	≥10
Q ₁₀	≥98	≥93	≤0.05	-	≥95	≥30
Z ₂₀	≥98	≥85	≤0.01	≥98	-	≥10
Z ₁₀	≥98	≥90	≤0.01	-	≥98	≥40

涂料、油墨用填充料要求功能作用更强,不仅要求其分散性好,还需要与连结料、基料具有较强的结合力,加强涂料的成膜作用,改善油墨附着性能。新型填充料要求:①粒度更细利于分散;②片状形态利于涂覆;③具涂料辅助成膜作用;④有机改性,增强粘合力,利于在油基中分散。寻找新的功能性填料和有机改性填料是碳酸钙填料面临的挑战。

目前世界油墨年产量300万t~400万t,年增长率为8%。我国油墨的产量、消费量极低,但发展速度很快,前景较好,水性油墨、紫外光固化油墨、喷射印刷油墨是新的发展方向。应用领域发展较快的是计算机用油墨和高档印刷油墨。填料在油墨中的用量为5%~20%。

目前世界涂料产量2000万t~2500万t,年增长率为3%。我国涂料年产量在100万t以上,年增长率高于世界平均增长率。涂料

向高固体粉涂料、水性涂料、粉末涂料、无溶剂涂料发展。建筑、汽车和家庭用涂料是最重要的消费领域。颜料在各种涂料中的用量:面漆20%~45%,底漆60%~80%,外用建筑涂料20%~45%,内用建筑涂料80%~87.5%。颜料的色料与填充料的比例,用有机颜色料时,填料用量大;用无机颜色料时,填料用量较小。

2.3 橡塑填料

碳酸钙是传统用量最大的橡塑填料之一。在发达国家,橡塑填料中使用轻钙与重钙的比例为1:18。在我国以使用轻钙为主。橡胶行业很少使用重钙,只有在低档塑料中使用重钙较多。

橡塑填料可改善橡塑制品的性能,降低制品成本。橡胶加工中,改进混炼胶性能,调节可塑性、粘性。改进硫化胶性能,增加抗张、抗撕裂强度,调节硬度、弹性、耐磨、耐热、耐油、耐候、电性能等。在塑料制品中,提高

制品的密度、尺寸稳定性、改善粘度、流动性、弹性及其它加工性能,调节耐热、耐候、耐水、耐溶剂、耐磨、电性能等。

橡塑填料的技术发展趋向:一是提高橡塑制品的特殊功能;二是使用改性剂,增强填料和树脂间的结合力;三是改进填料颗粒大

小、形状,提高分散均匀度和制品性能。

我国碳酸钙橡塑填料的质量标准较低,多为地方企业标准。近年来,随着技术设备的引进,引用了一些国外的标准。依据制品要求将重钙分为五个级别,轻钙分为 3 个级别,表 5 列出了主要质量指标,供参考。

表 5 我国碳酸钙橡塑填料的质量标准

指标	Z ₄₅	Z ₂₀	Z ₁₀	Z ₅	Z ₂	Q ₃₀	Q ₅	Q ₀₂
CaCO ₃ (× 10 ⁻²)	≥95	≥95	≥98	≥98	≥98	≥98	≥98	≥98
Fe ₂ O ₃ (× 10 ⁻²)	≤0.06	≤0.06	≤0.06	≤0.06	≤0.06	≤0.06	≤0.10	≤0.10
Mn (× 10 ⁻²)	-	-	-	-	-	≤0.0045	≤0.0045	≤0.0045
H ₂ O (× 10 ⁻²)	≤0.15	≤0.15	≤0.15	≤0.02	≤0.02	≤0.20	≤0.20	≤0.20
白度 (× 10 ⁻²)	90	91	93	94	96	90	92	95
比表面积 (m ² /g)							8	35
粒度 (10 ⁻²)	- 75μm	≥95	100	-	-	-	100	-
	- 45μm	≥80	≥99	100	-	-	≥99.5	-
	- 20μm	≥20	≥80	≥99.9	100	-	≥90	100
	- 10μm	≥5	≥65	≥90	≥95	100	≥70	≥99.5
	- 5μm	-	≥35	≥70	≥80	≥95	≥50	≥80
	- 2μm	-	≥15	≥25	≥65	≥90	≥20	≥60
	- 1μm	-	-	-	≥5	≥75	-	≥35
	- 0.2μm	-	-	-	-	-	≥5	≥90
	平均	36μm	18μm	9μm	3μm	1μm	10μm	2.5μm
							0.05μm	

1991 年,世界塑料树脂总产量为 9925.6 万 t,我国为 283.7 万 t。同年,世界塑料制品产量约 1.2 亿 t,我国 443.5 万 t。塑料制品中的填料用量平均达 20%,世界塑料填料的消费量达 2400 万 t,其中碳酸钙达 1300 万 t。估计,我国塑料填料用量超过 80 万 t,其中碳酸钙用量达一半以上。预计 2000 年我国塑料制品产量达 700 万 t。

1995 年世界橡胶消费量 1800 万 t,我国 85 万 t。世界年平均增长率 2% ~ 4%,我国增长较快,达 10% 左右。橡胶中填料用量可达 25%,以碳酸钙、碳黑为主。估计我国年需橡胶填料 20 万 t,其中碳酸钙超过 60%。预计 2000 年,世界橡胶需求量 2000 万 t,我国将达到 130 万 t。

从技术上看,橡塑用填料发展方向为:①微细化;②表面改性及包覆及塑料填充母料;③功能性强的品种。橡塑填料中碳酸钙的总

体用量将有所增加,重钙与轻钙的比例也将大幅改变。

2.4 牙膏磨擦剂和医药、食品、饲料添加剂

重质碳酸钙填充于牙膏中,改变膏体的流变性能,通过细粒的擦磨,除去牙齿中的垢物。碳酸钙用作医药、食品和饲料添加剂,主要是补充人和动物的钙质。所用为重质碳酸钙,主要质量列于表 6。

我国牙膏年需求量 25 万 t,碳酸钙添加量约 30%,我国饲料产量已超过 5000 万 t,碳酸钙添加量达 3%,食品、医药方面用量不大。近年来,这一应用领域受到强烈冲击。牙膏磨擦剂正在被矿物凝胶等逐步取代,用量有减无增。颗粒、配合饲料的迅猛发展,对补钙物质的技术要求正由磷酸氢钙等可溶性钙取代,并发展了沸石、膨润土、凹凸棒石、陶土、海泡石等多种以石代粮饲用矿物。

表6 重质碳酸钙质量指标

质量指标	食品级	医药级	家畜	家禽	牙膏
$\text{CaCO}_3 (\times 10^{-2}, \geq)$	99.78	98.80	96	95	98
氟化物 ($\times 10^{-2}, \leq$)	0.001	0.0005	0.15	0.15	硫化物:
As (mg/kg, $\leq$)	2	3	5	5	无
Pb (mg/kg, $\leq$)	30	30	30	30	还原性硫:
Hg (mg/kg, $\leq$)	0.05	0.5	0.5	0.5	$\leq 5\text{mg/kg}$
Fe ($\times 10^{-2}, \leq$)	0.05	0.05	-	-	0.05
粒度 最大 ($\times 10^{-2}$)	+10 μm , 0	+10 μm , 0	+250 μm , 0	+150 μm , 0	+45 μm , 0
多数 ($\times 10^{-2}$)	-2 μm , 80	-2 μm , 80	-150 μm , 95	-175 μm , 95	-38 μm , 99.2
白度 ($\times 10^{-2}, \geq$)	95	95	80	80	91

3 开发利用

我国高品位碳酸钙(包括方解石、大理岩、石灰岩)资源比较丰富,市场需求巨大。主要消费领域消费量及预测见表7(表中的消费量包括轻钙,目前年产70万t左右)。

表7 我国高品位碳酸钙消费量及预测 (万t)

消费领域	1995年	2000年	2010年
造纸填充料	11	20	46
体质颜料	25.45	28.0	30.83
橡胶填料	12	15	18
塑料填料	53	65	78
饲料添加剂	75	70	55
牙膏磨擦剂	6.80	7.50	7.50
小计	183.23	205.50	235.33

依据:①应用领域产品产量;②“九五”及2010年远景规划;③技术发展趋势;④近期发展速度。

重质碳酸钙很少选矿提纯,主要磨粉加工,按加工工艺分为3个级别:粗粉级,粒径45 μm ~175 μm ;细粉级10 μm ~45 μm ;微粉级1 μm ~10 μm 。粗粉一般选用干法粉碎,产品用于家禽、家畜饲料添加剂,牙膏磨擦剂,部分塑料填料。细粉多选用干法磨粉,产品主要用作橡塑填料,低品级体质颜料,造纸填料,造纸涂料,高品级体质颜料,橡塑填料,医用添加剂。

碳酸钙粗粉的加工设备简单,投资小,产品价值低。原料地的开采建设条件及到消费地的运输条件非常重要。我国目前这类加工企业多而小。加工成本80元/t~140元/t,销售价120元/t~200元/t,经营费用大,企业效益较差。

碳酸钙细粉的加工流程稍长,设备较多。重钙细粉是与轻钙争夺市场最为激烈的品种。塑料填充母料、改性填料,用量大,使用效果好,发展强劲。我国目前这类加工企业多而小且带有试验性质。加工成本350元/t~620元/t,销售价500元/t~1000元/t。若能规模生产,并配套系列产品,应有可观的经济效益。

碳酸钙微粉,加工设备要求质量高,投资大。我国目前已建1000t/a~10000t/a生产线7条,正在拟建中的有10条,其中5条是合资建设,年产可达5万t~15万t。全部建成后,年生产能力达20万t以上。纯度 $\geq 96\%$, -5 μm 含量100%, -2 μm 含量 $\geq 95\%$,磨耗值<2mg/2000次,干粉销售价1700元/t~2400元/t,滤饼900元/t~1300元/t,生产成本700元/t~1050元/t。

参考文献

- 1 刘英俊.我国塑料加工纵横谈.塑料改性通讯,1992,(4):6~12
- 2 冯胜.精细化工手册.广州:广东科技出版社,1993
- 3 傅华.世界天然橡胶经济计量预测及2000年预测.橡胶工业,1993,(4):236~239
- 4 蔡强.化学工业产业发展预测.现代化工,1993,(7):1~12
- 5 唐治韶.谈我国饲料工业的发展需要.饲料工业,1993,(9):1~2
- 6 宋宝祥.研磨开然碳酸钙在造纸工业中的应用及发展前景.非金属矿,1996,(3)
- 7 冯平仓.微细研磨重质碳酸钙加工工艺研究.非金属矿,1996,(1) (下转49页)

将迅速减小,此时,第2道支撑的轴力将增加并达到最大值。实测表明:当挖土至基底标高时,围护结构中主要承担地层中水土压力的是第3道支撑和第2道支撑。

5 总结

上海市地铁二号线杨高路车站的西部已施工到地面,该工程的成功经验表明:采用地下连续墙及钢管(含钢筋砼)的支护体系,采用现场监测手段和开挖前的井点降水施工等技术方案和控制方法,能够取得较好的施工

效果,能够安全地对深基坑进行开挖和支撑。其施工方法和支护手段在地下建筑工程中所获得的经验和数据,对提高基坑的围护施工和结构设计具有较大的参考和借鉴价值。

参考文献

- 1 软土市政地下工程施工技术手册.上海市市政工程施工局编.1990版
- 2 叶书麟,等.基础工程学.北京:中国建筑工业出版社,1993
- 3 李永盛.钻孔灌注桩围护结构的变形实测研究.建筑施工,1994,4

THE ANALYSIS ON STRESS OF UNDERGROUND DIAPHRAGM WALL AS AN EXTERIOR - PROTECTED CONSTRUCTION IN EXCAVATING AND BRACING OF A PIT

Zhang Xinjiang, Zhang Zhanbao

On the basis of design description, construction method and monitoring data of support system of Yanggao subway station of Metro line 2 in the Pudong New Area, Shanghai. The support system and its mechanical behavior are studied in earth excavation of the pit, the discussion and analysis will be significant for earth excavating and bracing of a pit in soft soil layer.

Key words underground diaphragm wall, exterior - protected construction, stress analysis, subway



第一作者简介:

张新江 男,1963年生。1986年毕业于辽宁工程技术大学采矿系矿建专业,1989年于东北大学获采矿工程硕士学位,1995年在同济大学获岩土工程博士学位。1995年~1997年在上海浦东新区建管署从事工程监理。目前主要从事建筑工程项目管理工作。

通讯地址:上海市浦东川沙城南路627弄3支弄11号303室 邮政编码:200127

(上接45页)

EXPLOITATION AND UTILITY OF HEAVY CALCIUM CARBONATE

Zhang Shouwen

The situation of utility of heavy calcium carbonate was analysed from its main field of consumption. The development future of heavy calcium carbonate was discussed from technical progress and industrial development of consuming field. Economical and technical reference was provided for exploitation and utility of heavy calcium carbonate and developed products of processing factory.

Key words heavy calcium carbonate, paper - making filling, paper - making paint, volume paints, filling of rubber and plastics, quality index, consuming field



第一作者简介:

张寿稳 男,1956年生。1981年毕业于中南矿冶学院地质系矿产普查及勘探专业。1992进修非金属矿开发利用。现任冶金工业部华东地质勘查局地质研究所高级工程师,主要从事矿产品应用开发研究和地质找矿科研工作。

通讯地址:安徽省合肥市黄山路254号 冶金工业部华东地质勘查局地质研究所 邮政编码:230022