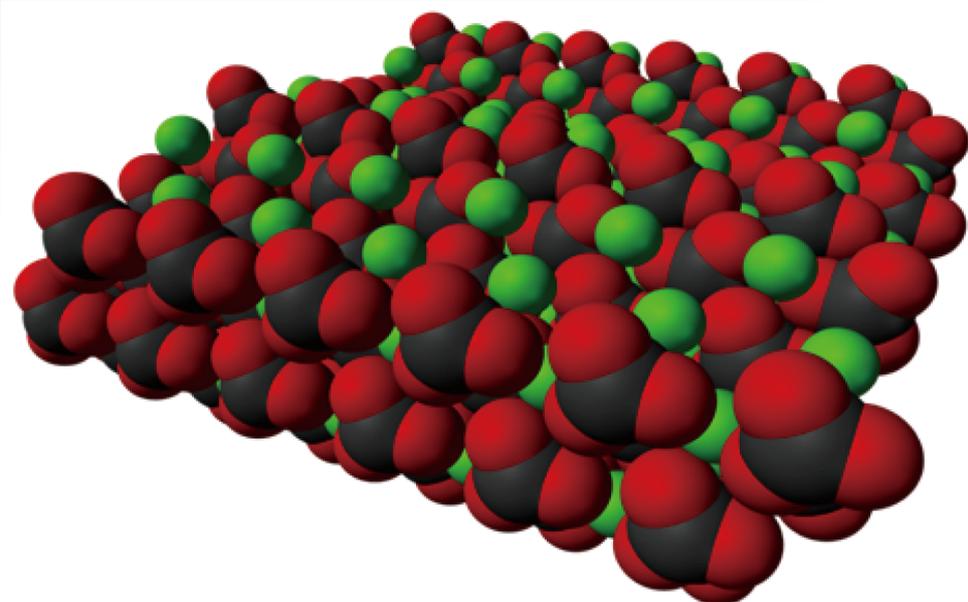




中国科学院
过程工程研究所

Institute of Process Engineering
Chinese Academy of Sciences



科技开发项目手册

碳酸钙领域技术



中国科学院过程工程研究所简介

中国科学院过程工程研究所前身是1958年成立的中国科学院化工冶金研究所。50多年来，研究范围逐步扩展到能源化工、生化工程、材料化工、资源/环境工程等领域，学科方向由“化工冶金”发展为“过程工程”。2001年更为现名。

在国家“十二五”时期和中国科学院“创新2020”实施过程中，过程工程所进一步明确“引领过程工程科学前沿，支撑过程工业技术创新”的发展目标，瞄准国家战略需求和世界科技前沿，针对当前制约过程工程跨越发展的突出问题，制定并实施“一三五”战略规划和科技布局：

“一个定位”是定位于大规模资源转化利用及替代的绿色过程的基础与应用研究，突破过程工程的共性理论、关键技术、关键装备及系统集成，建立资源高效转化或替代的过程工程研究平台，为国家过程工业发展提供强有力的科技支撑；着力实现的“三项突破”是多尺度放大调控及其重大应用、矿产资源高效清洁转化利用技术、生物过程关键技术与装备；重点部署的“五大方向”是煤热解及油气综合利用、生物过程强化与集成、绿色化工及污染控制技术、非常规介质催化与过程节能、功能材料化工及太阳能利用。围绕重大突破和产出，探索适应过程工程跨越发展的体制机制，提出了创新科研组织模式和完善成果转化链两项重大改革举措，形成符合过程工程学科发展规律的科研创新体系。

过程工程所现有生化工程国家重点实验室和国家生化工程技术研究中心（北京）、多相复杂系统国家重点实验室、湿法冶金清洁生产国家工程实验室、中国科学院绿色过程与工程重点实验室、离子液体清洁过程北京市重点实验室以及过程工程研发中心、生物质研究中心、循环经济技术研究中心、过程污染控制环境工程研究中心、太阳能研究中心、过程工程中关村开放实验室等科研机构。中国颗粒学会及中国化工学会离子液体专业委员会挂靠过程工程所，所内主办《过程工程学报》、PARTICUOLOGY（颗粒学报）和《计算机与应用化学》三个学术期刊。



我国碳酸钙资源丰富，目前中国碳酸钙年产量仅次于美国，占世界第二位，已成为碳酸钙生产大国，但还不是碳酸钙生产强国。同时，产品的分散度较大，性能稳定性差，远远不能满足市场需求，每年仍需进口十几万吨。国外纳米级超细碳酸钙已形成大规模工业化生产。我们所采用燃料主要是煤，而国外，既有用煤作燃料，也有用油和用气。最高品质的纳米碳酸钙多是采用天然气作为燃料。

目前规模较大的跨国公司主要有美国矿物技术集团、Omya（欧米亚）、英格瓷、邱博等，国外企业依靠强大的研发能力、稳定可靠的产品质量、精良的仪器、良好的品牌信誉，占据了国内大部分高端市场，价格普遍比国产同类产品高1-3倍。

目前碳酸钙广泛应用于造纸、塑料、涂料、橡胶、油墨、化学建材、粘接剂和密封材料、饲料、日化、食品、药品等诸多领域。近年来，这些行业在中国均保持较快的发展速度。随着技术的进步，碳酸钙新用途、应用新领域还在不断拓展、扩大、延伸。在发达国家的需求量将以年均10%的速度增长，在中国将以年均20%的速度增长，因其在可预见的未来里碳酸钙市场需求较强，发展潜力巨大。

“十三五期间”轻钙和重钙重并举的方针将成为碳酸钙行业发展的一个趋势。按轻重并举方针，开发适应市场需求的高端产品，引导企业向资源丰富的区域集中，不断提高产业集中度。碳酸钙行业要与塑料、造纸、涂料行业联合攻关，提高制成品的质量，使高端产品占领市场，低端产品退出市场。另外，碳酸钙行业还要不断优化进出口产品结构，从产业链、价值链的低端走向高端，重点发展无纺布、PVC塑管、塑料母料、造纸油墨、医药牙膏钙、精细陶瓷、高分子材料等高科技项目，确保碳酸钙行业的持续健康发展。

过程工程所在碳酸钙领域具有强大的科研团队和工程技术能力。目前，研究所在高值化纳米碳酸钙研制与应用、工业废弃物制备纳米碳酸钙、有机钙和无机钙产品制备技术、碳酸钙包膜缓释肥料等方面拥有大量的技术和工艺可以应用到碳酸钙行业领域。

我们满怀真诚、期待与您携手合作，共创碳酸钙行业的美好未来。

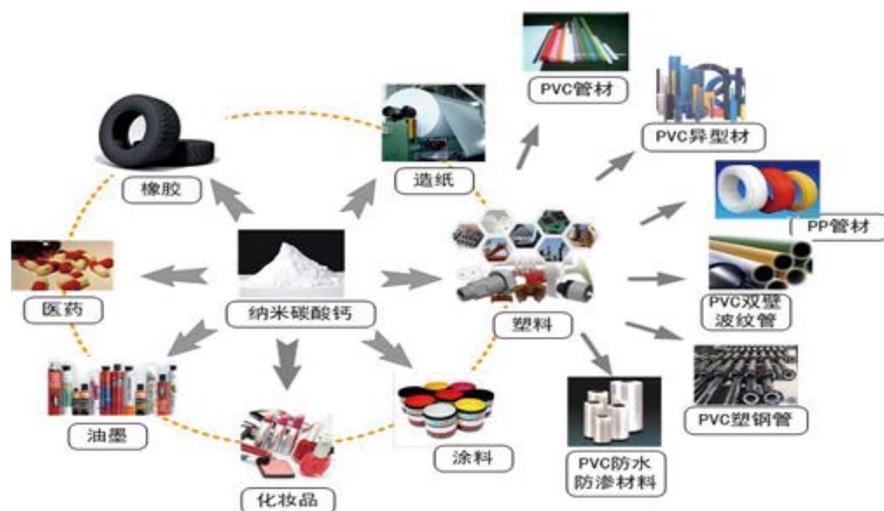
目录

CONTENT

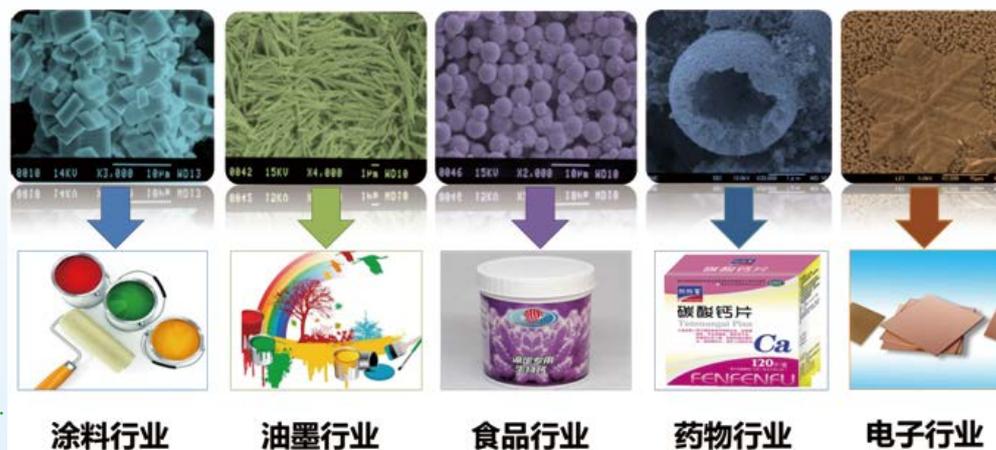
- 01 高值化纳米碳酸钙研制与应用
- 02 电石渣制备高分散纳米碳酸钙技术
- 03 循环利用电石渣制备活性氧化钙技术
- 04 食品级纳米生物碳酸钙制备技术
- 05 纳米碳酸钙晶须制备技术
- 06 利用大理石加工废渣制备新型人造岗石技术
- 07 电石渣制纳米活性碳酸钙技术
- 08 有机钙和无机钙产品制备技术
- 09 碳酸钙包膜缓释肥料工业生产技术
- 10 重钙基钛白颜料制备新技术
- 11 人造岗石行业含VOC废气活性炭吸附-低温再生新技术研发
- 12 冶金废渣碳酸化固定CO₂联产高值碳酸钙技术
- 13 高浓CO₂矿化磷石膏联产高值碳酸钙及硫基复肥技术

1. 高值化纳米碳酸钙研制与应用

背景及概况：碳酸钙广泛应用于造纸、涂料、塑料和橡胶等行业，同时它也是有机合成、医药、食品、日化、饲料等行业的重要填料和添加剂。用途不同对碳酸钙的粒径、晶形、表面改性等要求也不同，不同品种的碳酸钙性能相差很大，价格也十分悬殊。近年来，高值化纳米碳酸钙产品的研制与开发提高了碳酸钙产品的应用价值，拓展了它的应用领域。



技术特点：通过控制碳酸钙结晶过程，制备出不同晶型和大小的碳酸钙产品。通过控制碳酸钙晶型转化，制备了高长径比的碳酸钙纤维；通过控制碳酸钙的成核和聚集过程，制备了高生物活性的球状碳酸钙产品；通过控制反应和传质速率，制备了片状碳酸钙产品。此外，还制得了纳米碳酸钙产品和中空碳酸钙产品等。



高值化碳酸钙产品

示范及应用：参与了广西贺州“碳酸钙千亿元产业示范基地”项目。



2. 电石渣制备高分散纳米碳酸钙技术

背景及概况：电石渣是电石生产PVC产生的工业废渣，主要成分是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。电石渣浆的含水量大、碱性高，且流量大，是污水管网的重点污染源；干电石渣的主要成分是氢氧化钙，pH值可达12以上，是高碱性物质。电石渣的排放及存储将会占用大量的耕地；风天尘雾迷漫、雨天污水遍地，对本地生态环境及空气质量造成严重影响，电石渣的污染问题已成为影响PVC生产厂规模扩大、生产发展的主要制约因素。电石渣的资源化高值利用已是企业迫在眉睫的课题。

目前电石渣主要应用在以下几个方面：一是作为建材和路基材料使用；二是应用于酸性废水和电厂烟气脱硫处理，三是用来生产水泥等普通化工制品。这些方法不仅会产生新的钙基废渣、带来新的环境问题，而且生产的产品属于低附加值的低档产品，市场竞争力不强、销量不畅、规模受限，企业的积极性不高。

技术特点：在国家“十二五”“863计划”项目支持下，中科院过程所研究出了电石渣制备高纯高分散纳米碳酸钙技术。与传统纳米碳酸钙合成技术相比，该技术具有如下特点：（1）常温碳化反应，能耗大为降低，生产成本较低温控制方法降低300~400元/t；（2）产品纯度高、分散性好， CaCO_3 粒径40~80nm,二级粒径1~2 μm ，属于高纯高分散性纳米碳酸钙。

示范及应用



3000t/a纳米碳酸钙碳化合成工业装置



3. 循环利用电石渣制备活性氧化钙技术

背景及概况：电石渣是在电石法生产聚氯乙烯（PVC）过程中，水解反应副产物，主要成分是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，电石渣的颗粒很细，具有强碱性。电石渣浆如得不到妥善处理，将占有大量土地用于堆积、填埋，污染土壤及水体。国家环境保护部已将电石渣纳入Ⅱ类一般工业固体废物，要求进行处理、回收利用。

技术特点：针对我国PVC行业电石渣资源利用率低、污染严重等问题，在国家“十二五”“863计划”项目支持下，中科院过程所研究电石渣等钙基废弃物资源循环利用关键技术与装备，重点突破了固相复杂体系分离与过程强化、粉体成型结构调控与装备等关键技术，形成电石法PVC电石渣闭路循环利用的产业化技术体系，为电石渣废弃物大宗消纳与资源化利用提供了强有力的技术支撑。通过示范工程的建设，1吨产品可消纳电石渣2.3吨，设备投资略高于传统石灰、能耗比传统石灰降低20%~30%，石灰产品成本180元/吨。

示范及应用 



1万t/a循环利用电石渣制备活性氧化钙示范装置 



4. 食品级纳米生物碳酸钙制备技术

背景及概况：生物钙是以贝壳类海洋生物作为原料,经过特殊工艺精制而成。所含各种成分均为人体所需,钙在所含成分中居首位。目前对生物钙的作用价值日益受到重视。该技术以牡蛎等贝壳类海洋生物为原料,制备食品级纳米生物碳酸钙。牡蛎作为我国沿海地区主要海水养殖品种之一,是我国卫生部第一批批准的既是药材又可作为食品的保健疗效品。

近年来,我国牡蛎的养殖发展很快,但牡蛎等海产品的加工仅仅局限于其可食用的部分,对于占牡蛎质量60%以上的牡蛎壳加工却很少,每年约有230万吨的牡蛎壳作为固体废弃物被丢放在垃圾场或填海,已成为环境一大公害。牡蛎壳中,碳酸钙质量分数高达93%以上,充分利用这些海洋生物钙资源,不仅可变废为宝,还能减少环境污染。

技术特点：采用该技术制备的生物碳酸钙一次粒径为50~100nm,马尔文粒度分析D90为1.46 μm ,属高分散性纳米级生物碳酸钙。XRD分析生物碳酸钙属于方解石晶型,白度为95.6,满足食品级碳酸钙要求。



产品的SEM形态产品的XRD图

示范及应用：



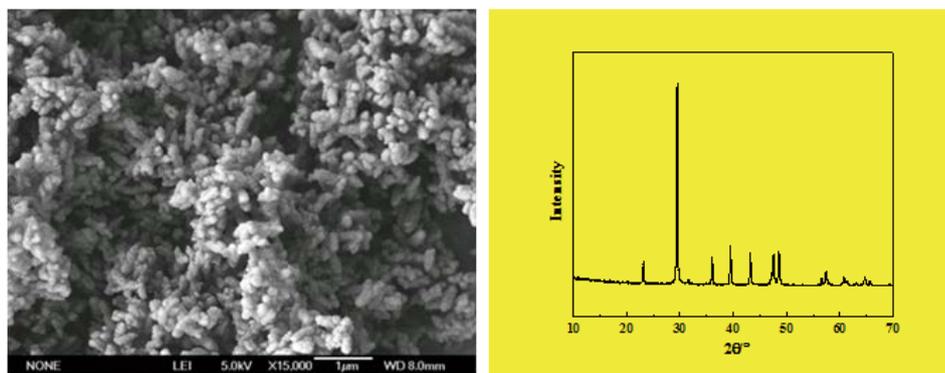
纳米生物碳酸钙反应合成工业装置



5. 纳米碳酸钙晶须制备技术

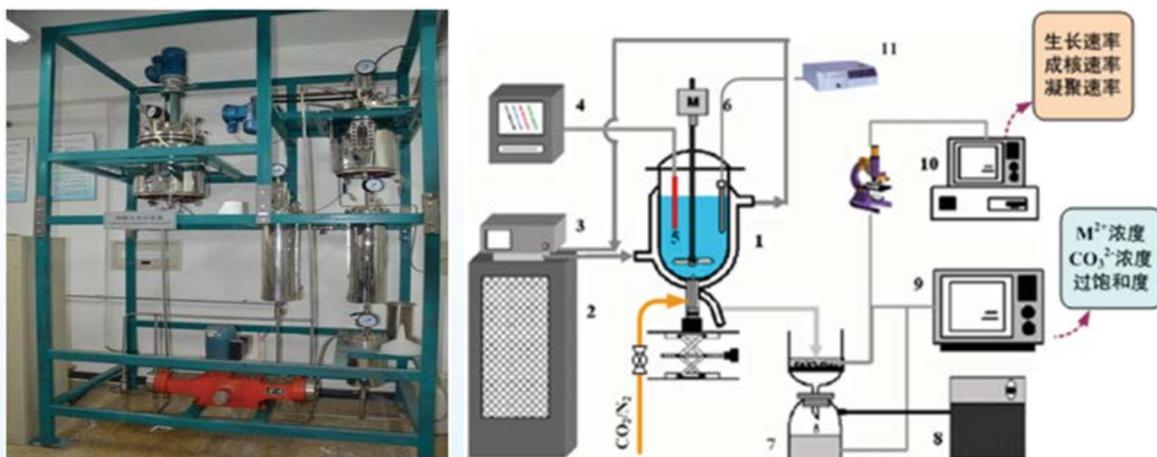
背景及概况：碳酸钙晶须(Whisker)是一种具有一定长径比的纤维状晶体,具有优良的力学性能、化学稳定性以及再生性能等，被称为二十一世纪的补强材料，在工程塑料、涂料及隔热材等领域具有广泛的应用，开发利用前景广阔。

技术特点：本项目产品主要是针对工程塑料、汽车刹车片材料、特种胶黏剂、橡胶专用碳酸钙晶须。合成 CaCO_3 晶须粒径为 $0.3\sim 2.0\ \mu\text{m}$ ，晶须长径比为 $20\sim 70$ 。



纳米碳酸钙晶须产品的SEM形态

示范及应用：



CaCO_3 晶须控制合成工艺原理示范装置



6. 利用大理石加工废渣制备新型人造岗石技术

背景及概况：传统大理石板材高速发展的背后，是尾矿、废渣的大量排放。恶劣的生态环境严重制约着钙基非金属工业的可持续发展。

技术特点：以人造岗石加工废渣为主要原料，通过添加钛酸酯、铝酸酯等偶联剂，采用超细粉碎及其强烈机械力作用的机械化学改性方法，改变其表面晶体结构和物理化学性质，结合真空成型控制技术制成新型实体面材。



石材加工废渣循环利用技术路线

示范及应用：



人造岗石生产工业装置级产品



7.电石渣制纳米活性碳酸钙技术

背景及概况：2010年全国产生的电石渣超过1776 万吨，2013年电石渣排放2700万吨。电石渣的堆存占用了大量土地，污染周边的水源，使水源、土地碱化，对人类生存环境造成危害。开展电石渣的综合利用，不仅能获得经济效益，更是具有良好的社会效益。纳米碳酸钙主要用于橡胶、塑料、造纸、涂料、化妆品、油墨、医药等行业，目前在PVC领域功能性专用碳酸钙产品的需求量约为每年350-400万吨，预计2015年可达到465万吨，可达到100-120亿元的市场规模。如果在造纸、涂料等潜在的市场广发应用，则需求量将成倍翻番，可到达300亿元的市场规模。

技术特点：项目以电石渣为原料，通过“减法型”清洁生产新工艺制备纳米活性碳酸钙。开发了复合除杂、粒度控制、晶型调控、解聚分散、表面改性等关键技术。制备的纳米活性碳酸钙粒度分布窄、纯度高，可广泛应用于涂料、塑料、橡胶、胶粘剂、造纸、油墨、油漆、化妆品和医药等领域。

示范及应用：建成100kg/d电石渣制纳米活性碳酸钙原理示范线，生产出平均粒径50-80nm纳米活性碳酸钙。建成1000t/a电石渣制纳米碳酸钙示范工程，已稳定批量生产合格纳米碳酸钙产品。



纳米碳酸钙生产线



纳米碳酸钙产品

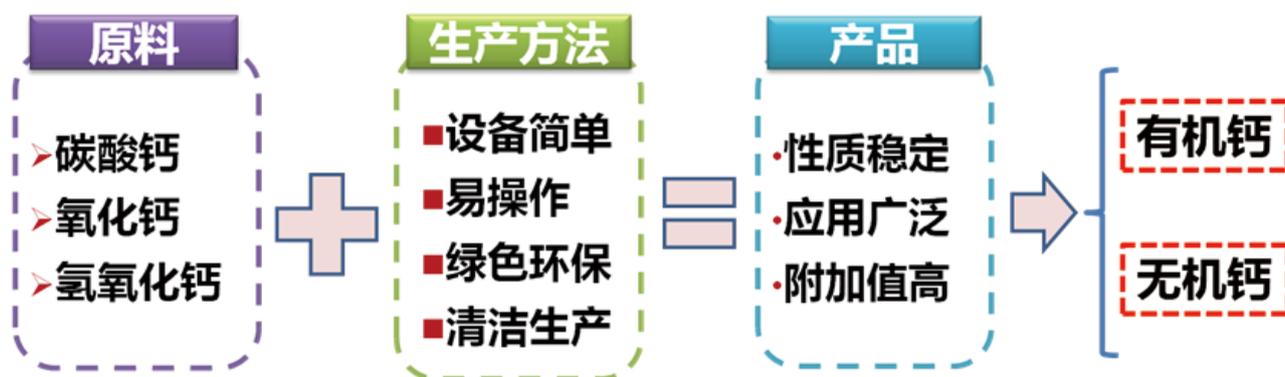


8. 有机钙和无机钙产品制备技术

背景及概况：碳酸钙是一种重要的无机原料，目前我国碳酸钙生产企业所产产品多为中低档的碳酸钙产品，产品结构单一，同质化、低质化现象严重，高端精细化、功能化产品严重缺乏，应用开发相对滞后。因此，碳酸钙行业还需不断优化产品结构，使碳酸钙产品从产业链、价值链的低端走向高端具有重大意义。

为了进一步提升碳酸钙附加值，以碳酸钙为原料，通过各种工艺制备出不同的钙产品，可提升产品质量档次，拓宽产品的应用领域，有效延伸产业链，以实现资源高值化利用。

技术特点：以碳酸钙粉体为原料，采用清洁短流程制备工艺，实现功能性钙产品质量控制，得到高质量、高附加值的产品，为碳酸钙粉体高值化综合利用提供理论和技术支撑。



示范及应用：已开发出符合食品添加剂国标要求的醋酸钙、丙酸钙、磷酸氢钙和焦磷酸钙等产品。



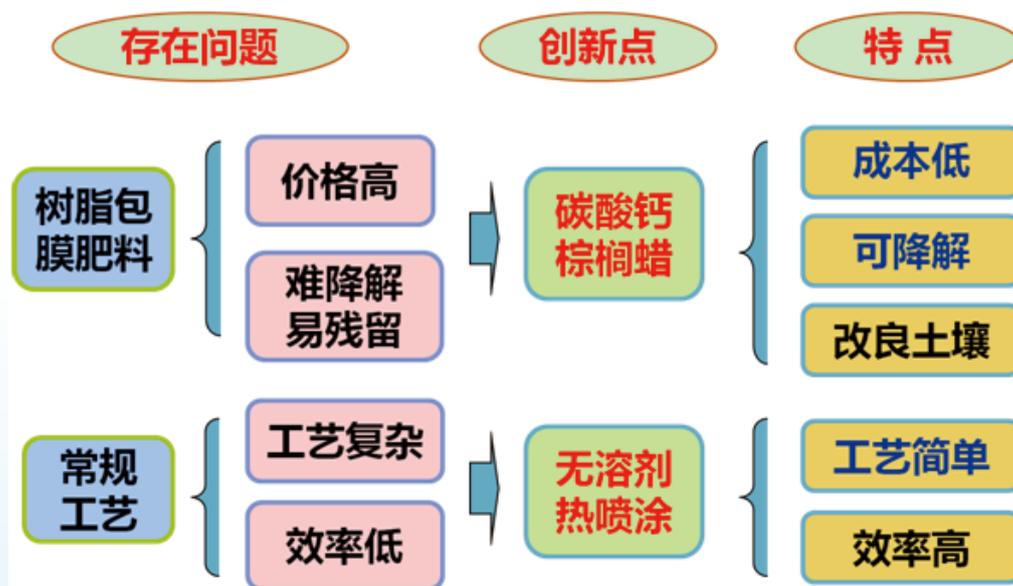
醋酸钙生产线及产品

9. 碳酸钙包膜缓释肥料工业生产技术

背景及概况：我国化肥利用率很低，肥料浪费巨大，对环境造成很大污染，缓释肥料可以有效提高养分利用率，减少肥料投入，节约人工成本，在农业和园艺上需求巨大，是肥料发展的方向。可降解材料包裹缓释肥料同时可以改良土壤，提高土壤的通透性，使板结的土壤得到恢复，提高土壤的长期利用率，具有明显的生态效益。

用碳酸钙和植物源封闭剂为包裹材料，通过特殊的包裹工艺对尿素和无机复合肥料颗粒进行包衣。由于包裹材料降解缓慢，并有微细孔，可以控制养分的均衡释放，使肥料养分达到缓慢可控的释放，提高肥料利用率，实现一次性施肥，减轻劳动强度，并显著提高农产品品质，这种肥料属物理型缓释肥料，释放期可以控制，制备成本较低，市场定位在水果、园艺、蔬菜、中药和粮食作物种植等方面，尤其是绿色农产品的种植。

技术特点：原料廉价易得，技术工艺简单，不需要复杂设备，投资规模可大可小。缓释肥料中的可降解包裹材料在土壤中可以转化为腐殖质，长期施用对土壤有改良作用。所生产的缓释肥料的缓释性能可以达到缓释肥料国标（GBT23348-2009）要求，提高肥料利用率1倍左右，节约肥料用量30-50%，显著提高农产品品质，生产成本低于国内外同类缓释肥料。



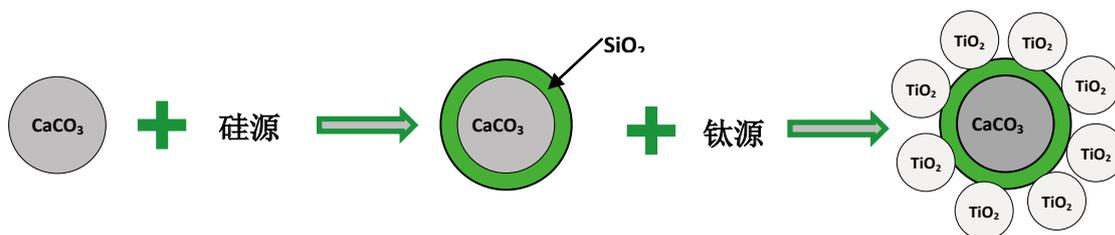
应用及示范：目前缓释肥料在玉米、水稻、枸杞、无公害蔬菜等得到大面积推广。



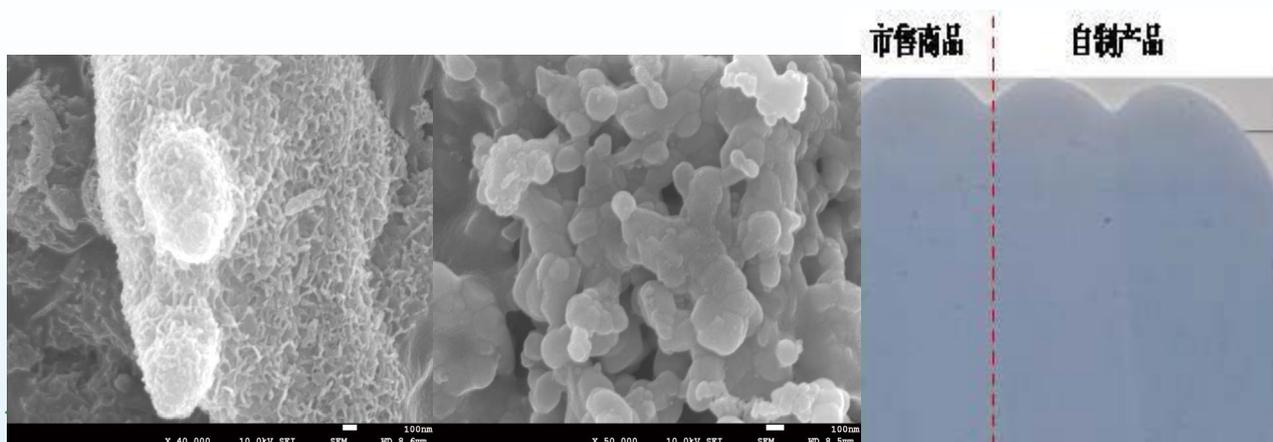
10.重钙基钛白颜料制备新技术

背景及概况：广西具有丰富、优质的碳酸钙资源，目前正在全力打造以贺州、来宾、河池等地区为中心的千亿元碳酸钙产业集群。重质碳酸钙（简称重钙）是自治区重点扶植的战略新兴产业之一。为使广西重钙资源得到高值化利用，本研究另辟蹊径，以重钙作为二氧化钛颜料的基体材料，通过二氧化硅膜作为保护层，将重钙和二氧化钛结合起来，制备新型钙基二氧化钛颜料。促进广西重钙产业转型升级换代，拓展高值化重钙产品的开发。

技术特点：为避免常规复合钛白颜料二氧化钛与被包覆粒子结合不牢易脱落，包覆不均匀消色力差的致命缺陷，该技术先将二氧化硅通过化学键牢固地键连在重钙粒子表面，既防止碳酸钙与酸性钛源反应，又可利用二氧化硅丰富的表面羟基将二氧化钛离子束缚在外层，从而形成包覆稳定、均匀，性能接近锐钛型钛白颜料的新型重钙基钛白颜料。



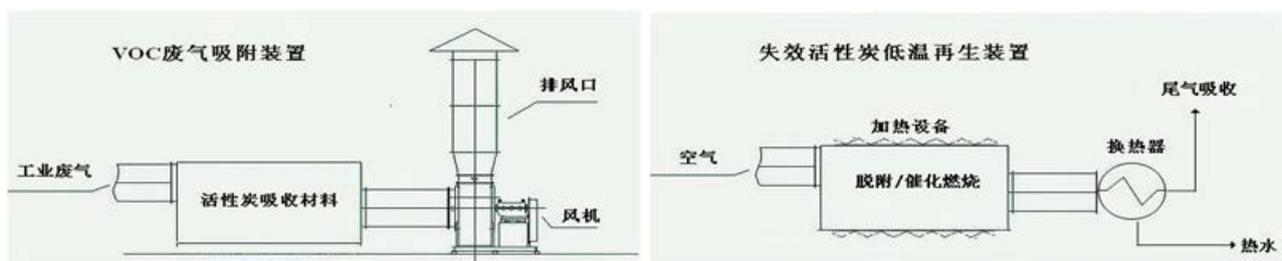
示范及应用：目前，该技术已完成实验室公斤级放大实验，其消色力、白度指标接近市售锐钛型百利联颜料，远优于市售常规复合钛白；但其吸油值较锐钛型百利联颜料偏高，该指标仍在优化、改进中。



11.人造岗石行业含VOC废气活性炭吸附-低温再生新技术研发

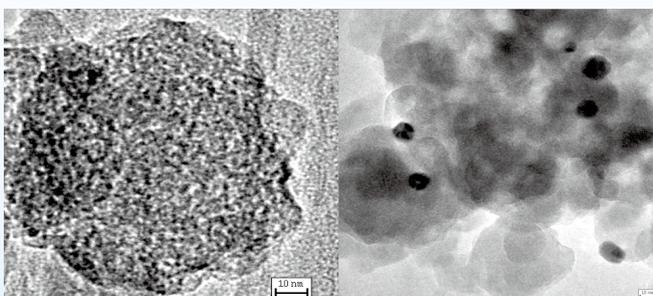
背景及概况：广西自治区为打造成为我国与东盟国家经贸交往的枢纽和中转站，正着力加快当地特色资源的绿色、高效开发。伴随着粤桂黔三省高铁线贯通所带来的物流优势，其贺州市已成为全国最大的人造岗石生产基地。然而，为了降低成本，尽管苯乙烯含量已严重超标，当地很多企业仍忽视了树脂型人造岗石生产过程中所必备的环保措施。因此，含VOC废气长期放任排放所造成的有害污染物在环境中的积累效应，必须进行有效干预和处理。为此，我们开发了活性炭吸附-低温催化燃烧再生技术对人造岗石行业含VOC废气进行无害化处理。

技术特点：广西贺州调研结果表明：活性炭在人造岗石行业含VOC废气处理中显示了较好的效果，但价格成本妨碍了其在工厂的实际应用。本技术将基于室温制备的纳米Al-HMS介孔材料的不同贵金属/过渡金属氧化物整体式催化剂，用于人造岗石行业VOC减排技术中，吸附饱和活性炭的低温催化燃烧再生过程。即降低了活性炭使用成本，又将吸附的有机物进行完全燃烧，实现达标排放和余热高效利用。



活性炭吸附-低温再生新技术装置

示范及应用：目前，该技术已完成实验室整体式催化剂的制备，整套装备能完成日处理50000m³含VOC工业废气达标排放。



催化剂	VOC完全转化温度(°C)	VOC起燃温度(°C)
粉体催化剂	200	140
整体式催化剂	260	150



12. 冶金废渣碳化固定CO₂联产高值碳酸钙技术

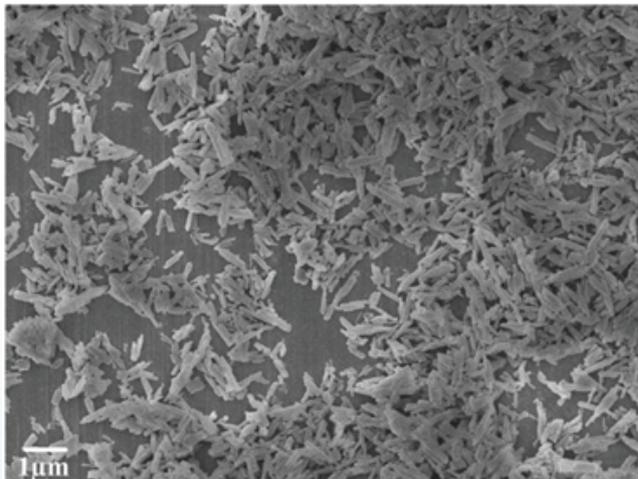
背景及概况：冶金废渣碳化技术主要是利用废渣中钙镁组分与二氧化碳发生碳化反应，一方面将废渣中钙镁活性组分转化为稳定的碳酸盐，由此消除废渣的不稳定因素，另一方面也可以实现温室气体CO₂矿化固定，有效减少二氧化碳排放。本项目所生产的特种超细碳酸钙可广泛应用于涂料、塑料、造纸、油墨、粘接剂等产品中，不仅可有效替代价格昂贵的钛白粉，而且还可以提高特种超细碳酸钙的添加量，并有效降低涂料、塑料、造纸、油墨、粘接剂等产品的生产成本。特种超细碳酸钙市场总容量将达到240万吨以上，其潜在市场价值超过100亿元。

技术特点：本项目以难利用冶金废渣（包括转炉渣、电炉渣、精炼渣等）为原料，以同步利用二氧化碳为目的，通过采用一系列核心关键技术，生产高附加值文石型纳米碳酸钙产品，可用于汽车面漆、高档涂料、油墨中替代价格昂贵的钛白粉，以及残渣制备隔音建材，并且无废水、废气、废渣排放，真正实现“以废制废，变废为宝”，促进我国节能环保等新兴产业发展。

示范及应用：本项目前期基础研究得到国家自然科学基金及国家“863”重大项目课题的支持，已申请3项中国发明专利，其中2项已获得授权，相关技术具有自主知识产权。目前已与企业合作建立了钢渣制备特种超细碳酸钙5000吨/年中试装置，实现产品批量化生产，产品质量指标稳定，关键技术现已完成现场检查验收工作。



钢渣制备特种超细碳酸钙中试装置



文石型超细碳酸钙产品电镜照片



13. 高浓CO₂矿化磷石膏联产高值碳酸钙及硫基复肥技术

背景及概况：我国磷石膏产生量超过7000万吨，利用率不足10%，因此本项目研发的磷石膏资源化利用技术市场需求广阔。磷石膏矿化CO₂主要是利用硫酸钙和碳酸钙在硫酸铵中的溶度积差别，在氨介质体系中使磷石膏中的硫酸钙与CO₂发生反应生成碳酸钙和硫酸铵。本项目以磷石膏高值化利用为目的，一方面采用酸洗萃取耦合技术，高效脱除磷石膏中的全部杂质，由此获得高纯、高白无水硫酸钙中间产品，进一步采用高浓CO₂加强硫酸钙碳化转化技术，实现硫酸钙高效转化为高纯工业微细碳酸钙产品以及硫酸铵产品，同步实现大规模温室气体CO₂矿化固定。

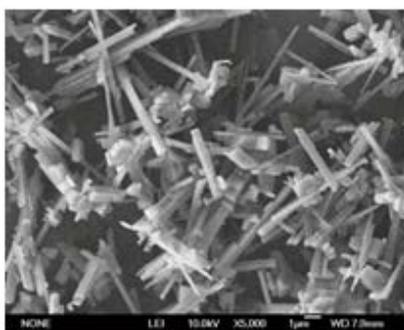
技术特点：本项目所生产的高纯工业微细碳酸钙产品白度大于90，纯度大于99%，平均粒径约为5微米，可广泛应用于涂料、塑料、造纸、油墨、粘接剂等产品中，并且所得硫酸铵产品可用于生产硫基复肥产品，市场需求量巨大。

示范及应用

本项目已申请三项中国发明专利，相关技术具有我国自主知识产权。目前已与企业合作建立了高浓CO₂矿化磷石膏3000吨/年中试装置，首次采用加压环流反应器，实现磷石膏在10-20分钟内碳酸化转化率达到97%以上。



3000吨/年扩试装置



无水硫酸钙中间产品



高纯工业微细碳酸钙产品



地址：北京市海淀区中关村北二街1号

网址：www.ipe.cas.cn

电话：010-62554257/82544871