

БЪЛГАРИЯ И СВЕТОВОНОТО ПРОИЗВОДСТВО НА КАРБОНАТНИ МИКРОПРОДУКТИ

Адонис Каладзис, Б. Денев, Валентин Велев, Иван Нишков

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София

РЕЗЮМЕ. Чрез анализиране на разнообразни източници са очертани някои от по-важните тенденции в производството и потреблението на карбонатни микропродукти. Систематизирани са насоките за приложение и общите закономерности, определящи предлагането и търсенето на микропродукти. Потърсена е връзката между ценовата политика на производителите и основните различия, които произтичат от регионалните особености степента на икономическо и технологическо развитие на отделните страни. Основните изводи са обвързани с бъдещото развитие на суровинната база у нас и производството на микропродукти за задоволяване на местни и регионални нужди.

BULGERIA AND THE GLOBAL PRODUCTION OF CALCIUM CARBONATE MICROPRODUCTS

Adonis Kaladzis, B. Denev, Valentin Velev, Ivan Nichkov

University of Mining and Geology, Sofia 1700

ABSTRACT. As a result of the analyzing various sources of information are outlined the most important trends of production and use of calcium carbonate microproducts. The tendencies of application and the main regularities that define the supply and demand of microproducts are rendered systematic. It is looked for a link between the price politics of the producers and the main differences, which come as a result of the regional characteristics and the level of economical and technical development of the different countries. The main conclusions are related to the growth of the sources of raw materials in our country and the production of microproducts for local regional use.

“Преди хилядолетия, в незапомнените времена на епохата на плеистоцена, първобитният човек намерил камък, който бил удобен за неговата ръка и за първи път разбрал, че притежава оръдие, което го прави много силен.” – предисловие на редактора К. Кронейс на книгата “Геология на неметалните полезни изкопаеми” с автор Бейтс (1965).

Сред неметалните полезни изкопаеми, наричани още “нерудни полезни изкопаеми” и “индустриални минерали”, карбонатните скали са едни от най-разпространените и намират широко приложение в строителството, металургията, химическата промишленост, стъкло-производството, захарната промишленост и селското стопанство.

През втората половина на XX-ти век стартира и се разви ново направление в използването на карбонатните суровини, чрез производството на микропродукти. Те намират приложение при създаването на редица съвременни продукти, предназначени за различни промишлени дейности и за бита. Основните направления при потреблението на микропродукти от природен калциев карбонат са отразени в табл.№1

В зависимост от предназначението на карбонатните микропродукти, потребителите предявяват съответни изисквания. При производството на хартия, пластмаси и бои по важните са/виж.табл.2/:

Освен като природен продукт калциевият карбонат и съответните микропродукти може да бъдат произведени синтетично под формата химически калциев карбонат наричан още утаечен калциев карбонат. В някои отношения химическият калциев карбонат притежава по добри качествени показатели и е сериозен пазарен конкурент на природния калциев карбонат.

Анализът на редица източници показва, че производството на природни карбонатни микропродукти се развива динамично и разкрива добри икономически възможности пред ангажираните с добив и преработка на нерудни карбонатни суровини. Същевременно, независимо от наличието на известна историческа практика, може да се отбележи, че у нас съществува сериозна празнота по отношение бизнеса с карбонатни микропродукти, преодоляването на която изисква изясняването на редица въпроси, свързани с тяхното производство, пазари и реализация.

Добив и технологии за преработване

Годишното производство на варовици в световен мащаб към края на 80 год. надхвърля 123 млн. тона, като производството в бившите съветски републики е около 32 млн. тона, САЩ - 16 млн. тона, Япония и Германия – 8 млн. тона и други. У нас то е сравнително константна величина и достига до 40 хил. т годишно.

Таблица 1. Основни приложения на карбонатни микропродукти

Приложение	Предимства	Основни качествени параметри
Лепила	Подобрява физическите параметри, намалява количеството на смола	Постоянна белота, цвят и размер на частиците
Храни за животни	Добавките повишават ефективността при усвояване на храните	Строг контрол на среден размер на частиците от 4 до 16 μ . Липса на тежки метали
Бои/покрития	Осигурява нетоксичност, ниска абразивност, издръжливост на климатични условия, постоянен цвят	Добра белота, финост, ниска абразивност, добро диспергиране и течливост
Пигментни покрития за хартия	Осигурява висока белота, високо съдържание на твърди частици в състава на пастата за покритие, добра течливост, добро покриване, блясък на крайното покритие	Висока белота: - >94 % и 90 wt % <2 μ m - >92,5 % и 95 wt % < 2 μ m, ниски съдържания на железни и манганови окиси, ниска абразивност
Пълнител в хартия	Висока белота, подобрява здравината на листовите, високо съдържание на пълнител, лесни дренниране и сушене	Добра белота (>90-95 % по ISO). Размер на частиците 50-75 wt % <2 μ m, ниска абразивност
Лекарствени препарати	Функционален пълнител за медицински хапчета. Нетоксичен	Строг контрол на частиците от 4 до 16 μ m, контрол за следи от елементи.
Пластмаси	Подобрява съпротивление на деформация, якост на удар и постоянни размери на изделията. Използва се при термопластика и ПВХ	Широка гама на разпределение на фините частици, добра белота Органофилизирани и неорганомфилизирани продукти. Ниска абразивност.
Полиолефин	Пелени-мъхест филм позволява пелените да абсорбират влагата. Пазарът се разраства	Внимателно контролирано разпределението на фините частици по време на преработка. Химически третирани.
Гума	Евтин функционален пълнител	Контролирано разпределение на частиците.

Таблица 2. Изисквания към качествените показатели на карбонатните микропродукти при производството на хартия, пластмаси и бои

Качествени показатели	Стойности
Грубо смлян	
Wt.% >10 μ m	10-25
Wt.% <2 μ m	20-50
ISO белота, %	88-94
Фино смлян	
Wt.%, <2 μ m	60-95
ISO белота, %	89-96
Химичен състав (Wt.%)	
CaO	>54-55,6
MgO	<1
Fe ₂ O ₃	<0,4
Неразтворими в киселина	<0,3
Mn (ppm)	<100

Добивът на варовици и мрамори в повечето случаи се извършва в открити рудници и кариери. Начинът на изземване е тясно свързан с предназначението на суровината. Основно се прилага добив на блокове и натрошена маса при изземването.

Повишените изисквания към химическия състав и физико-механичните свойства налагат използването на

обогатителни процеси. За варовиковите суровини се прилагат следните обогатителни методи:

- Фотометрично сортиране или разделяне на компонентите по оцветяване на късове. Прилага се често пъти за разделяне на късове с високо съдържание на MgO (сиви) от по-бедните на този оксид (бели).

- Ръчно сортиране на късове с повишена белота за производство на скъпи бели финодисперсни пълнители.
- Разделяне в тежки суспензии на едри плътни или тези с повишена механична якост късове от по-малко плътните порести, т.е. слаби късове. По-плътният варовик се използва във високоякостни бетони.
- Разделяне в утаечни машини според плътността на средноедри и дребни късове варовици.
- Промивно обогатяване – най-широко прилаган обогатителен метод, с който се отстраняват глината, пръстта и разтворимите соли.
- Селективното натрошаване се прилага при наличие на слаби, порести и глинести късове. То дава много добри резултати, защото при наситняване споменатите примеси образуват дребни зърна, които с обикновено отсяване могат да бъдат отстранени от здравите плътни по-едри късове и зърна.
- Не много често прилагано е ръчното отбиране на късове с повишена белота за производство на скъпи бели финодисперсни пълнители.
- Флотационното обогатяване се прилага в случаите когато се цели получаване на продукт с висока чистота, а примесите се отделят в търговски продукти.

Изискванията предявени от консуматорите за производството на по-фини пълнители стимулира към развитието на нови технологии. Въвеждането на вертикални мелници позволи получаване на по-fino продукт. Чрез прилагането на двустепенна класификация в пневмокласификаторите се произвеждат крайни продукти с микронна едрина на частиците.

Преминването от кисела към алкална технология при производството на хартия доведе до замяна на каолина със суперфин варовик – 99,9% под 3 микрона. Технологичните схеми за такъв варовик са мокри и включват мелници със суперобтривно действие.

Основни приложения на карбонатните микропродукти

Карбонатните микропродукти намират на-широко приложение като пълнители при производството на хартия, на пласмаси, гума, бои, а така също при производството на микропорести изделия.

Използването на калциевия карбонат в хартиената промишленост започва преди около 40г., първоначално като пълнител, а след това като пигмент в пигментните покрития. Сред по-важните фактори, определили навлизането и разширяването на приложението на карбонатите са:

- по-висока степен на белота
- по-ниска цена
- добра регионална разполагаемост
- възможно е по-високо съдържание на пълнител в хартията
- намаляване на разходите за алуминиев сулфат
- намаляване на корозията на машините и съоръженията
- по-голяма дълготрайност на хартията

В съответствие с усъвършенстването на технологиите при производството на хартия, промените в изискванията към нейните качествени показатели и състоянието на производството на пълнители, анализаторите предвиждат, че в бъдеще карбонатите ще бъдат равнопоставени с известни предимства в сравнение с каолина и талка.

Другото динамично развиващо се приложение на минералните пълнители е производството на порести покрития. Това се определя от обстоятелството, че тези пълнители и особено природният калциев карбонат позволяват на порестото покритие да диша благодарение на мрежата от микропори, а на водата да прониква навътре, но не и да излиза обратно.

Микропорестите покрития са разработени в Япония през осемдесетте години на миналия век с основно предназначение пазара за хигиенни продукти и бързо се разпространяват в целия свят.

Микропорестите покрития се прилагат в две основни направления:

- За хигиенни нужди – пелени и хигиенни превръзки.
- Строителство – обшивка на къщи, стени, покрития и подкеремиден покривен слой.

През 2001 г световното потребление на покрития за хигиенни и строителни нужди е бил 500 000 тона /стандартни и микропорести/, като се наблюдава относителен паритет в тяхното производство. Следващите пет години бележат подчертана ориентация към производството и потреблението на микропорести покрития, както в Европа така и в света като цяло в сравнение със стандартните (виж. Фиг.1 и фиг.2).

Очакванията са, че Европа има сериозен потенциал в развитието на микропорестите покрития, и че достигнатото през 2005 година ниво от 150 000 тона пелени за микропорести покрития, ще се запази и надхвърли.

Съществуват и мнения, че оригиналните качества на микропорестите покрития и възможностите за нови приложения ще стимулира още повече ръста на тяхното производство.

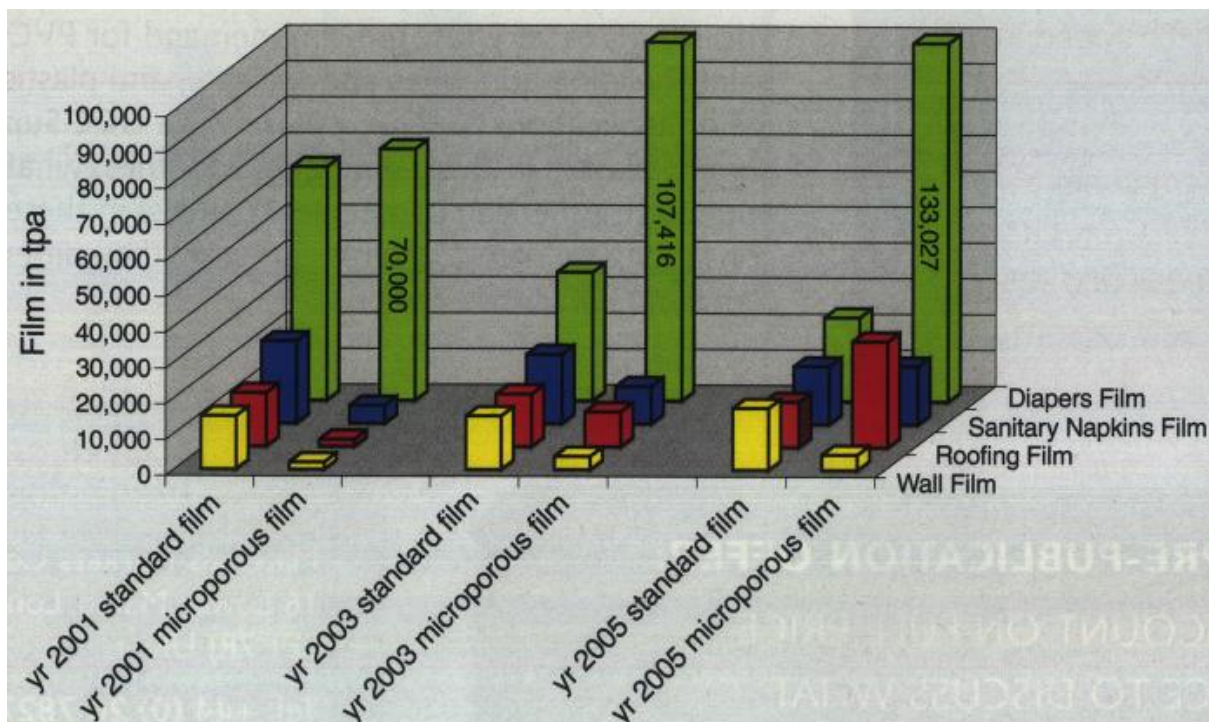
Континентални особености в производството и потреблението на карбонатни микропродукти

Северна Америка. Природният калциев карбонат намира широко приложение в производството на различни продукти в Северна Америка. Това е продиктувано от наличието на голям брой находища от висококачествена суровина, разработвани с ниски производствени разходи.

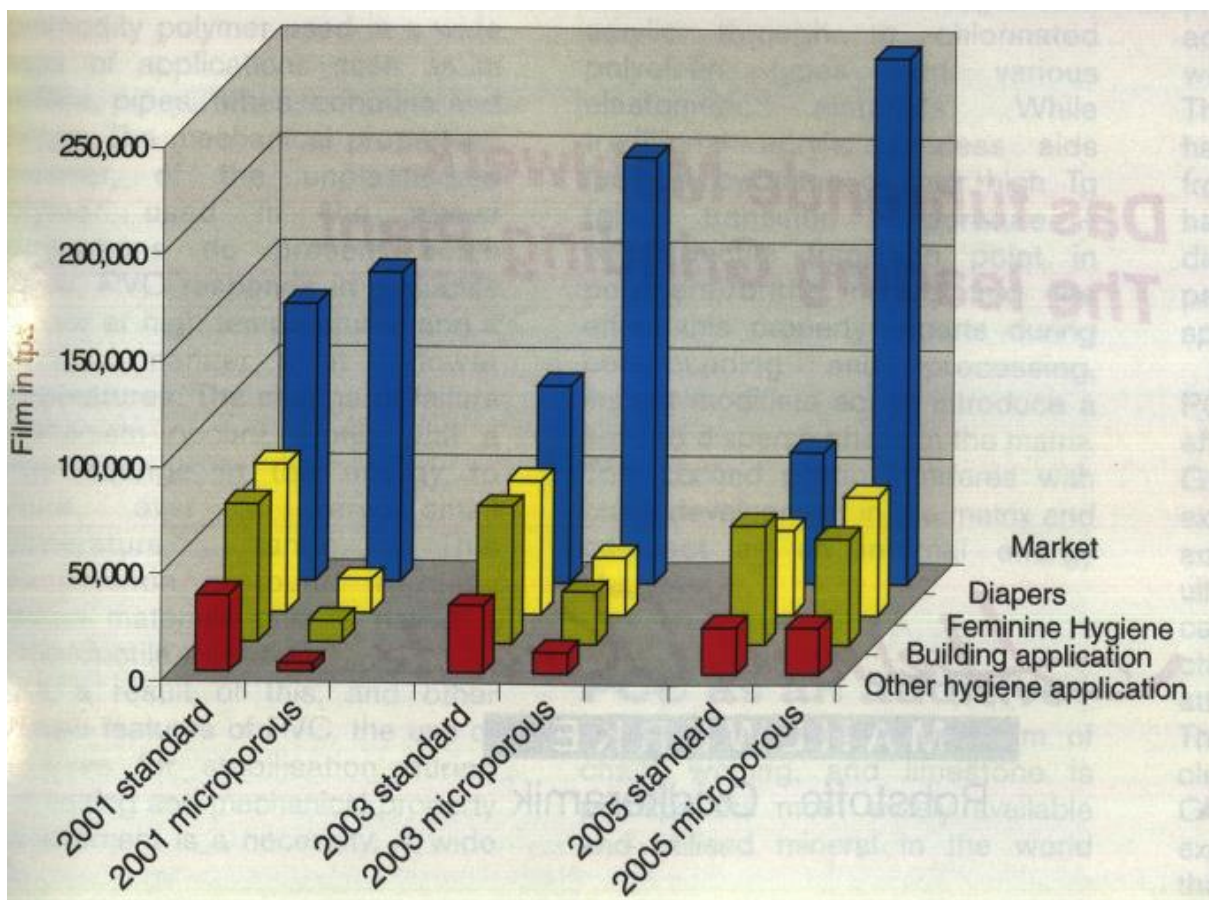
Производството на природен калциев карбонат в САЩ и Канада поддържа годишно равнище от над 21 милиона тона. Основното приложение на карбоната е като пълнител при производството на бои, пласмаси, хартии, лепила и уплътнители, пигментни покрития, подови настилки и гума. Предвид широкото разпространение на находища и на изградени към тях производствени мощности, реализацията има регионална ориентация, като

е наложен стремеж за минимизиране на транспортните разходи. Приложението на природния калциев карбонат се определя от качествените показатели, а цените по които се реализира силно зависят от едрината - от 20\$ за тон за

груб (44 микрона) до повече от 300\$ за тон ултрафин материал (1 микрон) пигментно покритие.



Фиг. 1. Европейски пазар за покрития 2001-2005 – сравнение между стандартни и микропорести /Diapers film – покритие за пелени; Sanitary napkin – покритие за хигиенни превръзки; Roofing film – подпокривно покритие; Wall film – покритие за стени



Фиг. 2. Сравнение на потреблението на стандартни и микропорести покрития в световен мащаб /Diapers – пелени; Feminine hygiene – дамски превръзки; Building application – приложение в строителството; Other hygiene application – други хигиенни приложения.

В таблица 3 са показани основните продукти, произвеждани от природен калциев карбонат, които заемат основния дял от пазара в Северна Америка.

Таблица 3. Продукти, произвеждани от природен калциев карбонат в Северна Америка

Груб пълнител със средна белота с разнообразни приложения <i>№.7, Thomasville Stone and Lime Co.</i> Цена: 39\$/тон насипен материал FOB фабриката Среден размер на частиците 16,5µ < 50µ 97% < 25µ 61% Белота 90%	Евтин разширител за зифт, равни бои и гуми <i>Camel-Carb; Genstar Carbonates</i> Цена: 65\$/тон насипен материал Среден размер на частиците 7µ < 44µ 99,5% < 7µ 50% < 1µ 10% Белота 90%
Пълнител за полиестер, ПВХ, полипропилен, лепила и уплътнения <i>Camel-Fil, Genstar Carbonates</i> Цена: 86\$/тон насипен материал Среден размер на частиците 5,5-6µ < 25µ 97% < 6µ 46% < 2µ 23% Белота 93%	Пълнител за хартии с висока белота (мокро смлян пулп) <i>Microna S-58 H.B., Columbia River Carbonates</i> Цена: 161\$/тон сух материал Среден размер на частиците 1,5µ < 10µ 99,1% < 5µ 93% < 2µ 58% < 1µ 37% Белота 96%
Стеаратно органофилизиран за термовтвърдител, термопластмаси, бои и други <i>Camel-Cal ST, Genstar Carbonates</i> Цена: 284\$/тон насипен материал Среден размер на частиците 0,7µ < 2µ 90% Белота 96%	Пигментни покрития за хартия (мокро смлян пулп) <i>Microna S-58 H.B., Columbia River Carbonates</i> Цена: 175\$/тон сух материал Среден размер на частиците 0,55µ < 1µ 71% < 2µ 93% < 5µ 100%

Добивът и преработването на природен калциев карбонат с разнообразно качество в Северна Америка надхвърля 14 млн. тона на година, като в основната част се осъществява от 10 компании – *Columbia River Carbonates, ECCI Calcium Products Inc, Franklin Industrial Minerals, Genstar Carbonates Inc, Georgia Marble Co, J.M.Huber Group, Omya Inc, Specialty Minerals Inc, Pluess Staufer (California) Inc, Steep Rock Resources Inc*

Основният проблем пред фирмите, произвеждащи природен калциев карбонат поставят производителите на химически такъв. През 80-те години популярността на химическия калциев карбонат се увеличи поради въвеждането на алкални технологии при производство на хартия, по подобие на Европа. Според някои източници, потреблението на химически калциев карбонат нараства с 30% на година в периода 1986-92 и продължи нагоре с 15% през 90-те. По настоящем производствения капацитет на САЩ за химически калциев карбонат се оценява на 1,36 – 1,63 млн. тона на година.

Европа. Доминирана от няколко производителя при висока конкуренция, европейската индустрия за природен калциев карбонат се стреми да разнообрази произвежданата продукция, като развие възможностите на пазарите и суровините в Източна Европа.

Западноевропейският пазар на природен калциев карбонат е един от най-големите в света, заемащ 38% дял от световното потребление. През 2003 г той беше 20,5 млн

тона (включително Турция). Почти ¼ от производството се осъществяваше в няколко страни: Франция, Германия, Австрия, Норвегия, Испания и Италия. Норвегия и Австрия са водещи с 14% от произвежданото количество.

Суровините от които се добива природен калциев карбонат оказват влияние върху качеството и на крайните продукти. В Европа, повечето от него се добива от мрамор, варовик и креда.

Хартиената индустрия е най-големият консуматор на природен калциев карбонат – 60% от производството през 2003 година.

Западноевропейският пазар се доминира от 4 силно конкуриращи се компании. Към настоящия момент *Omya AG* е най-големият производител. Според приблизителни оценки, *Omya* държи 70% от пазара през 2003 г. Другите големи производители са *Imerys* - 8-15% пазарен дял, *Reverte* (6%) и *Provencale* (3%). Останалата част от пазара се състои от по-малки производители.

Производственият капацитет в източноевропейския регион е малък в сравнение със западните съседни и е около 2 милиона тона годишно. Прогнозите са, че в бъдеще ще се развива чрез утвърждаване позициите на основните производители и на относително малки но динамични и агресивни като технологично и пазарно поведение фирми.

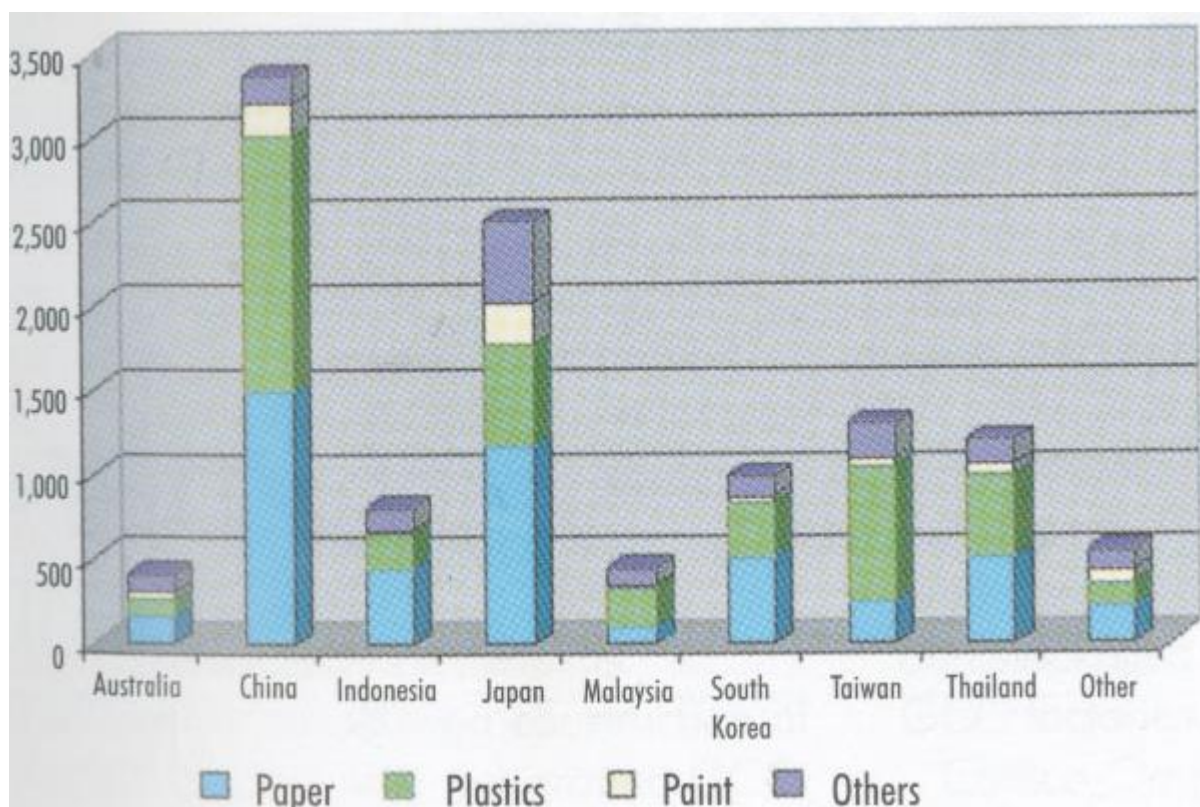
Динамичното развитие на производствата на бои и пластмаса също се сочат като фактори в бъдещото развитие на производството на карбонати, тъй като заедно с хартията те формират над 80% от общата консумация в Европа.

В България потреблението на природен калциев карбонат е 10-12 хил. тона годишно. Основно той е вносен продукт от Отуа АГ и фирми от Турция и Гърция. Съществуват няколко много малки български фирми, които произвеждат природен калциев карбонат от български суровини. Основни потребители са производителите на бои и покрития, лепила, пластмасови продукти. Потребностите на България в бъдеще от природен калциев карбонат ще се увеличават поради възстановяване на хартиеното производство, производство на пластмасови профили за дограма за прозорци и врати, производство на изделия от полимербетон. У нас има качествена суровина за производство на природен калциев карбонат и е въпрос на инвестиции за задоволяване на потребностите ни от български микропродукти.

Азия. Пазарът за природен калциев карбонат в Тихоокеанска Азия през 2002 г. е реализирал 11,6 млн. тона. Доминиращите производители са Китай - 29% и Япония - 21% от общото производство. Използва се основно за нуждите на хартия 41%, пластмаса 38%, бои 7% и други 14%.

Ръстът на производството се дължи главно на разрастването на употребата му като пигментен пълнител в хартиената промишленост. Тенденцията в региона е големите производители на хартия да създават сателитни фабрики за природен калциев карбонат, вместо да внасят продукта.

Карбонатните микропродукти в Тихоокеанска Азия основно се произвеждат от мрамори - 95 % и само 5 % от варовик с висока белота. Мраморът е предпочитаната суровина, особено в производството на хартия, тъй като е с по-висока белота от кредата и варовика. Основните страни производители и потребители имат относително еднаква структура на потребление (виж фиг.3).



Фиг. 3. Пазари през 2002 г. (x1000 тона) в Тихоокеанска Азия

Латинска Америка През последните три десетилетия минералната индустрия в Латинска Америка преживява тежки времена. Причините за това са консервативното законодателство по отношение на чуждестранните инвестиции, сериозните сътресения в макроикономическите процеси, обхванали повечето латиноамерикански страни и остарелия мениджмънт на производствената и на инвестиционната дейност на основните производители.

Тази политика предизвиква дълбоки негативни резултати, довели до масови фалити на компании с широк спектър на производствени възможности. С възприемането на курс към реализирането на оздравителни програми, през 90-те години се създаде по-добър климат за икономиките на отделните страни и за развитие на минералната индустрия.

Промяната в законодателството по отношение на минералното производство позволи на редица международни компании, които в по ранен период не са

инвестирали в богатите на минерални суровини страни от региона, да преразгледат и променят своите инвестиционни стратегии. Извършиха се редица обединения с местни производители, което позволи на традиционни в този бизнес международни фирми да стъпят на пазарите на Латинска Америка. От 1990-1996 е регистриран годишен растеж повече от 8%, който се запазва и през следващите години. Най-голямо влияние за това оказва развитието на хартиената индустрия. В началото на настоящия век тя консумира повече от 400 000 тона годишно химически калциев карбонат.

Като резултат на подобрените технологии и навлизането на международните фирми в Латинска Америка се очаква цените на индустриалните минерални и особено тези на калциевия карбонат да намаляват. При осигуряването на конкурентни разходи за транспорт, пред латиноамериканските производители се разкриват сериозни възможности за експорт в страни от други континенти, което беше считано преди за невъзможно.

По важни изводи

От направеният анализ на производството, пазарите и приложението на микропълнители от природен калциев карбонат следват следните основни изводи:

1. Обогащаването на природен калциев карбонат се извършва в мокра или суха среда, в зависимост от изискванията към крайния продукт. Сухото смилане - икономически по-изгодната алтернатива, често е ограничено до 2-3 µ размер на продукта, защото след това материалът се слепва и е труден за класификация и товарене. Мократа преработка се прилага когато се изисква ултрафин материал или когато ще се използва във вид на суспензия.
2. Стремелът към производството на все по-фини частици поставя няколко основни проблема: цена, производителност и разходи за енергия. Освен производствените, транспортните разходи са сред най-важните фактори влияещи върху приложението и конкурентноспособността на природния калциев карбонат. Този производител, който успее да се възползва от цената и разположението на суровината ще доминира на пазара.
3. Природният калциев карбонат е един от индустриалните минералите с най-голямо приложение в производството на различни продукти в Северна Америка. Производството му достигна над 21 милиона тона годишно, като 10 компании създават повече от 2/3 от продукцията. Свързващи смеси, хартия и пластмаси формират основно обема на пазара (73%), като пазарния дял на пластмасите е най-голям – 44%.
4. Западно европейският пазар на природен калциев карбонат е един от най-големите в света, заемащ 38%

дял от световното потребление - 20,5 млн тона годишно, като хартиената индустрия е най-големия консуматор на природен калциев карбонат – 60% от брутното производство. Европейският пазар се доминира от 4 силно конкуриращи се компании, като Omya AG държи 70% от пазара. Производствения капацитет на страните от Източна Европа е около 2 милиона тона годишно. Това е важен и развиващ се пазар на калциев карбонат.

5. Пазарът за природен калциев карбонат в Тихоокеанска Азия е 11,6 млн. тона с доминиращи производители Китай и Япония. Използва се основно за нуждите на хартия 41%, пластмаса 38%, бои 7%. Ръстът на индустрията се дължи главно на разрастването на употребата му като пигментен пълнител в хартиената промишленост. Тенденцията в региона е големите производители на хартия да създават сателитни фабрики за природен калциев карбонат, вместо да внасят продукта.
6. През последните три десетилетия минералната индустрия в Латинска Америка преживява тежки времена. От началото на 90-те намаляващата инфлация и деноминацията на много местни валути създадоха по-добър климат за развитието ѝ. Пазарът на калциев карбонат достигна 1,5 млн тона годишно, от които около 1,1 млн тона – природен калциев карбонат и 400 000 тона химически калциев карбонат.
7. Като цяло производството в бъдеще на пълнители от природен калциев карбонат е много обещаващо. Разрастване на пазарите на строителството, пластмаси и хартия са главните фактори. Откриват се непрекъснато възможности за използването му в нови производства.

Литература

- Ковачев В. и др. 1991. Неметални полезни изкопаеми, С. Пиронков и колектив. 1991. Нерудни изкопаеми – технологичен и икономически преглед, С. Техника.
- Шобер В, Фегерл М, 1994., Използване на природен калциев карбонат, Целулоза и хартия (1), 1-4
- Hassan Fattah, February 1995, North American GCC, Industrial Minerals, 33-47
- Ted Dickson, White carbonate fillers, August 1987, Industrial Minerals, 65-73
- Lindsey Taylor, The white stuff – European GCC supply, July 2004, Industrial Minerals, 22-31
- Luiz Ricardo Renha, Calcium carbonate – Markets in Latin America, November 1998, Industrial Minerals, 91-93
- Gil Morieras, GCC in microporous films, July 2001, Industrial Minerals, 29-33
- Ian Wilson, GCC in Asia Pacific, February 2004, Industrial Minerals, 40-45
- Paul Harris, Crushed, ground and bagged North American GCC, January 2002, Industrial Minerals, 22-33