



ID 12

## KARBONATNI PRAH PRI PROIZVODNJI KAMENIH AGREGATOV IN NJEGOVA POTENCIALNA UPORABA (PRIMER ČRNOTIČI)

dr. Željko POGAČNIK<sup>1</sup>, dr. Rok MIHELIC<sup>2</sup><sup>1</sup> *Salonit Anhovo d.d., Vojkova 1, DESKLE*<sup>2</sup> *Biotehnična fakulteta, LJUBLJANA*[zeljko.pogacnik@kamnolomi.si](mailto:zeljko.pogacnik@kamnolomi.si)[rok.mihelic@bf.uni-lj.si](mailto:rok.mihelic@bf.uni-lj.si)

### POVZETEK

Kamnolom tehničnega kamna Črnotiče, ki pripada območju Petrinjskega krasa, leži v t.i. Kraškem robu in spada po Uredbi o posebnih varstvenih območjih (Ur. l. RS 49/04) pod območje NATURA 2000. V ožjem geološko strukturnem pogledu spada kamnolom v luskasto strukturo Čičarije, v makrotektonskem smislu pa enoti Zunanjih Dinaridov.

Razmeroma intenzivna raba kamninskih virov iz kamnoloma Črnotiče in drugih kamnolomov kraškega roba pomeni tudi povzročanje velikih količin sekundarnih mineralnih surovin, ki so opredeljeni tudi v Direktivi 2006/21/ES. Apneno moko – fino zrnat karbonaten in visoko-karbonaten prah, lahko uporabljamo v okoljevarstvenih posegih in kmetijstvu pri postopkih sanacije in nevtralizacije kislosti, kot polnila k betonom in asfaltom. Ob primernem tehnološkem postopku in selektivni pripravi osnovne surovine pa lahko zajeto sekundarno mineralno surovino oplemenitimo in s tem razširimo njeno uporabnost.

V pričujočem prispevku podajamo možnosti uporabe sekundarne mineralne surovine take zvrsti, v industrijskih (papirna industrija, industrija barv in lakov,...) in kmetijskih panogah (kot dodatek – apnilo za kislina in mineralno osiromašena zemljišča).

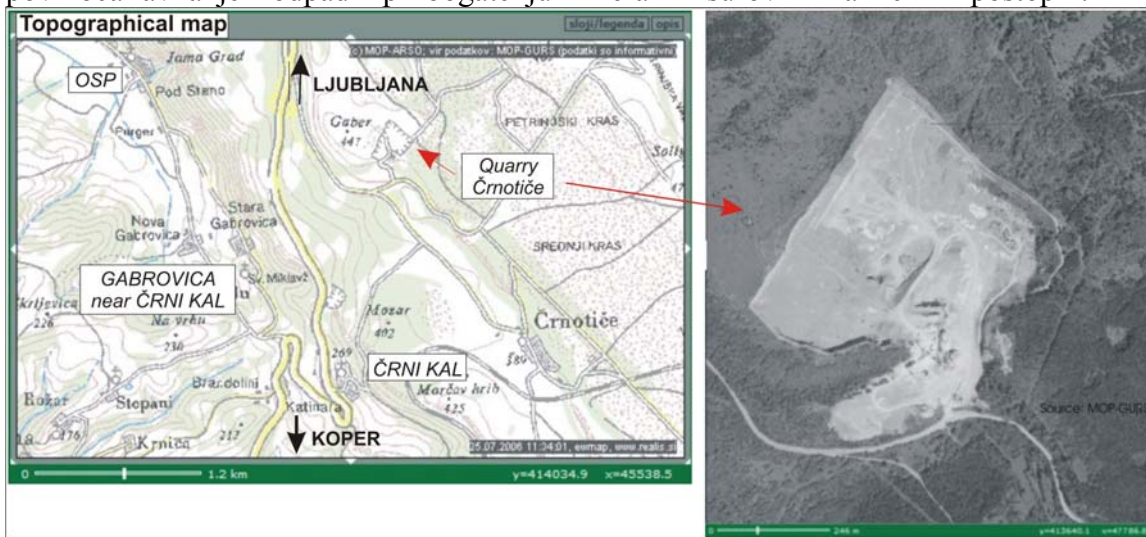
**Ključne besede:** zakonodaja, prah karbonatne kamnine, lastnosti, uporaba.

### UVOD

Kamnolom tehničnega kamna Črnotiče, ki pripada območju Petrinjskega krasa, leži v t.i. Kraškem robu in spada po Uredbi o posebnih varstvenih območjih (Ur. l. RS 49/04) pod območje NATURA 2000. V ožjem geološko strukturnem pogledu spada kamnolom v luskasto strukturo Čičarije, v makrotektonskem smislu pa enoti Zunanjih Dinaridov.

Intenzivna raba mineralne surovine iz kamnoloma Črnotiče pomeni tudi povzročanje velikih količin sekundarnih mineralnih surovin, ki so opredeljeni tudi v Direktivi 2006/21/ES. V skladu s cilji okoljske politike Evropske Skupnosti je potrebno določiti minimalne zahteve, ki

v največji meri preprečujejo oz. zmanjšujejo škodljive učinke na okolje ali zdravje ljudi, ki jih povzročata ravnanje z odpadki pri bogatenju mineralnih surovin z različnimi postopki.



Slika 1. Geografski položaj kamnoloma Črnotiči.

Karbonatni prah, ki nastane pri drobljenju in sejanju mineralne surovine je iz te direktive sicer izključen, saj nastane neposredno kot posledica postopka bogatenja mineralnih surovin, zato ga uvrščamo v tem primeru kot sekundarno mineralno surovino, katero morebitno uporabnost v industrijske in kmetijske namene, glede na njeno sestavo in rezultate analiz lahko tudi potrdimo.

## ANALIZA IN REZULTATI

Pri analizi karbonatnega prahu smo uporabili lasersko granulometrične metode, rentgensko fluorescenčne-XRF in difrakcijske-XRD metode, termične metode. Za oceno posameznih prašnatih delcev pa smo uporabili elektronski vrstični mikroskop.

V kamnolomu je bil odvzet statistični kompozitni vzorec mineralne surovine na terciarnem delu separacije., ki ga sestavljajo apnenci tipa BUNDSTONE, MUDSTONE in MUDSTONE-WACKESTONE (Dunham, 1962) . Tem je bila določena glavna oksidna sestava s pomočjo XRF analize in delež  $\text{CaCO}_3$ , določen s termičnimi analizami, rezultati so podani v tabeli 1.

Tabela 1.: Oksidna sestava in delež  $\text{CaCO}_3$  (v mas.%) apnenca iz kamnoloma Črnotiči.

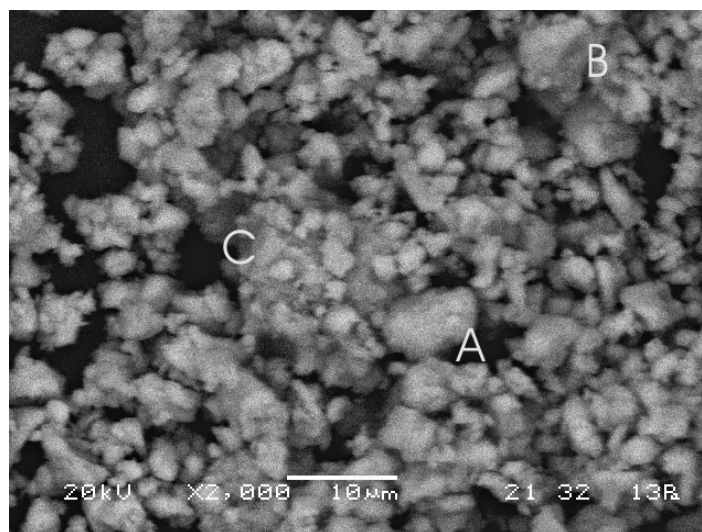
MERJENEC	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaCO}_3$	emitiran $\text{CO}_2$	$\text{CaCO}_3$ preračunan
Kompozitni vzorec	0,31	0,27	0,23	54,38	0,85	< 0,1	< 0,1	< 0,1	97,10	42,30	96,13

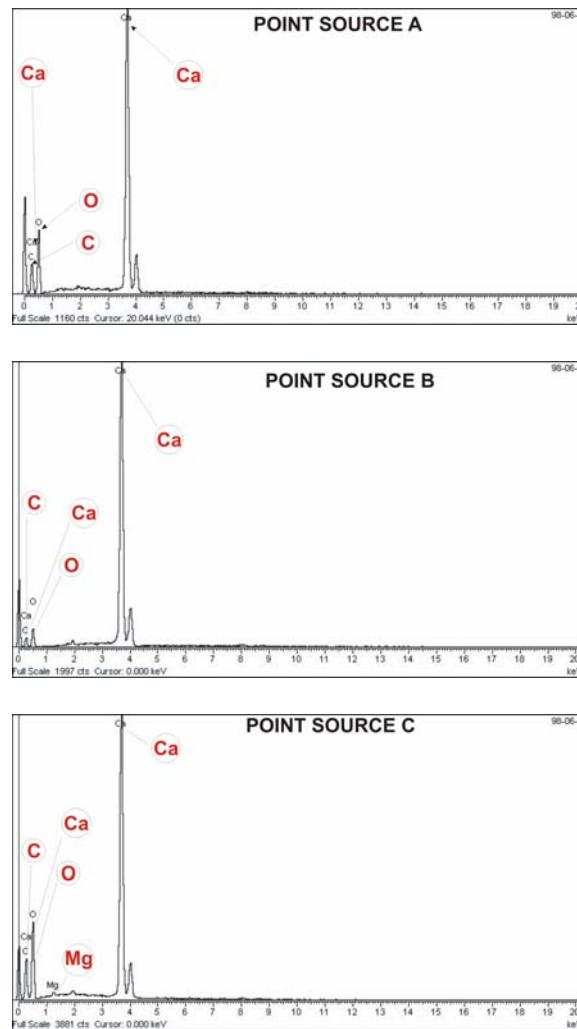
Zaradi sledenja kakovosti prahu in ponovljivosti rezultatov sta bila odvzeta vzorca s pomočjo sesalnika in analizirana z lasersko granulometrično metodo (tabela 2).

**Tabela 2.:** Granulometrična analiza (v mas.%) prahu iz terciarnega dela postrojenja.

Merjenec 98-06							
Distribution Type: Volume Mean Diameters: D [4, 3] = 5.14 $\mu\text{m}$		Concentration = 0.0002 %Vol D (v, 0.1) = 1.12 $\mu\text{m}$ D [3, 2] = 2.56 $\mu\text{m}$		Result Statistics Density = 1.000 g / cub. cm D (v, 0.5) = 3.79 $\mu\text{m}$ Span = 2.493E+00		Specific S.A. = 2.3412 sq. m / g D (v, 0.9) = 10.56 $\mu\text{m}$ Uniformity = 8.103E-01	
Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
1.00	7.87	9.00	85.88	50.00	99.92	130.0	100.00
2.00	24.41	10.00	88.70	60.00	99.96	140.0	100.00
3.00	39.59	12.00	92.61	70.00	99.98	150.0	100.00
4.00	52.56	15.00	95.91	80.00	100.00	180.0	100.00
5.00	62.97	20.00	98.32	90.00	100.00	200.0	100.00
6.00	71.16	25.00	99.24	100.00	100.00	250.0	100.00
7.00	77.44	30.00	99.59	110.0	100.00	300.0	100.00
8.00	82.22	40.00	99.85	120.0	100.00	400.0	100.00
Merjenec 165-06							
Distribution Type: Volume Mean Diameters: D [4, 3] = 5.80 $\mu\text{m}$		Concentration = 0.0006 %Vol D (v, 0.1) = 1.24 $\mu\text{m}$ D [3, 2] = 2.88 $\mu\text{m}$		Result Statistics Density = 1.000 g / cub. cm D (v, 0.5) = 4.50 $\mu\text{m}$ Span = 2.362E+00		Specific S.A. = 2.0800 sq. m / g D (v, 0.9) = 11.86 $\mu\text{m}$ Uniformity = 7.459E-01	
Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
1.00	6.80	9.00	81.55	50.00	100.00	130.0	100.00
2.00	19.49	10.00	85.15	60.00	100.00	140.0	100.00
3.00	32.24	12.00	90.28	70.00	100.00	150.0	100.00
4.00	44.49	15.00	94.70	80.00	100.00	180.0	100.00
5.00	55.15	20.00	97.93	90.00	100.00	200.0	100.00
6.00	64.03	25.00	99.16	100.00	100.00	250.0	100.00
7.00	71.26	30.00	99.71	110.0	100.00	300.0	100.00
8.00	77.00	40.00	100.00	120.0	100.00	400.0	100.00

Za določitev kemijske sestave in oblike prašnatih delcev smo uporabili elektronski vrstični mikroskop, katerega rezultate prikazuje slika 2.





Slika 2.: SEM-EDX analiza karbonatnega prahu iz kamnoloma Črnotiči.

## UPORABA

V tabeli 3 povzemamo oceno uporabnosti karbonatnega prahu iz kamnoloma Črnotiči na osnovi opravljenih analiz, zgolj kot primerjalno referenco vrednosti (Harben, 1999), ki določajo uporabo apnencev v industrijskih panogah.

Tabela 3.: Referenčne vrednosti uporabe apnencev, za primer surovine iz kamnoloma Črnotiči.

Uporaba	parametri		drobnozrnat	finozrnat	prah Črnotiči
karbonat ni pigmenti	Vsebnost $\text{CaCO}_3$	mas. %	96,63		OK
	Vsebnost $\text{MgCO}_3$	mas. %	2,43		OK
	Vsebnost $\text{Al}_2\text{O}_3$	mas. %	0,28		OK
	Vsebnost $\text{Fe}_2\text{O}_3$	mas. %	0,09		

Uporaba	parametri		drobnozrnat	finozrnat	prah Črnotiči
	Vsebnost SiO <sub>2</sub>	mas. %	0,37		OK
	Delež izgubljene vode pri 110	°C	0,2		OK
	pH v nasičeni raztopini		9,1		
	Specifična gostota	t/m <sup>3</sup>	2,71	8,71	2,69
	Povprečni lomni količnik		1,58	1,58	
	Trdota (Mosh)		3	3	
	Temperatura dekarbonatizacije	°C	800-900	800-900	OK
	Površina	m <sup>2</sup> /g	3.2	9.6	
	Oljna absorbcija	cc/100g	13	23	
Smole, lepila in kiti, tesnilna sredstva	Povprečna velikost grobozrnatega delca	μm	12-22		OK
	Maksimalna velikost grobozrnatega delca	μm	100		OK
Papirna industrija, barvila, plastika	Povprečna velikost drobnozrnatega delca	μm	3-10		OK
	Maksimalna velikost finozrnatega delca	μm	44		OK

Karbonatni prah pa je uporaben tudi v kmetijstvu za nevtralizacijo kislosti tal (npr.  $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ), teoretično potrebujemo ca. 7 kg  $\text{CaCO}_3$  za vsak kg nitrificiranega amonijskega dušika. V dolgoletnih poljskih poskusih v Angliji so ugotovili, da na negnojnih kmetijskih tleh v poljedelskem kolobarju za nevtralizacijo potrebujejo 500 kg  $\text{CaCO}_3$ , na gnojenjih z 48 kg amonijskega-N/ha pa kar 1000 kg  $\text{CaCO}_3$ /ha letno (Goulding in Annis, 1998).

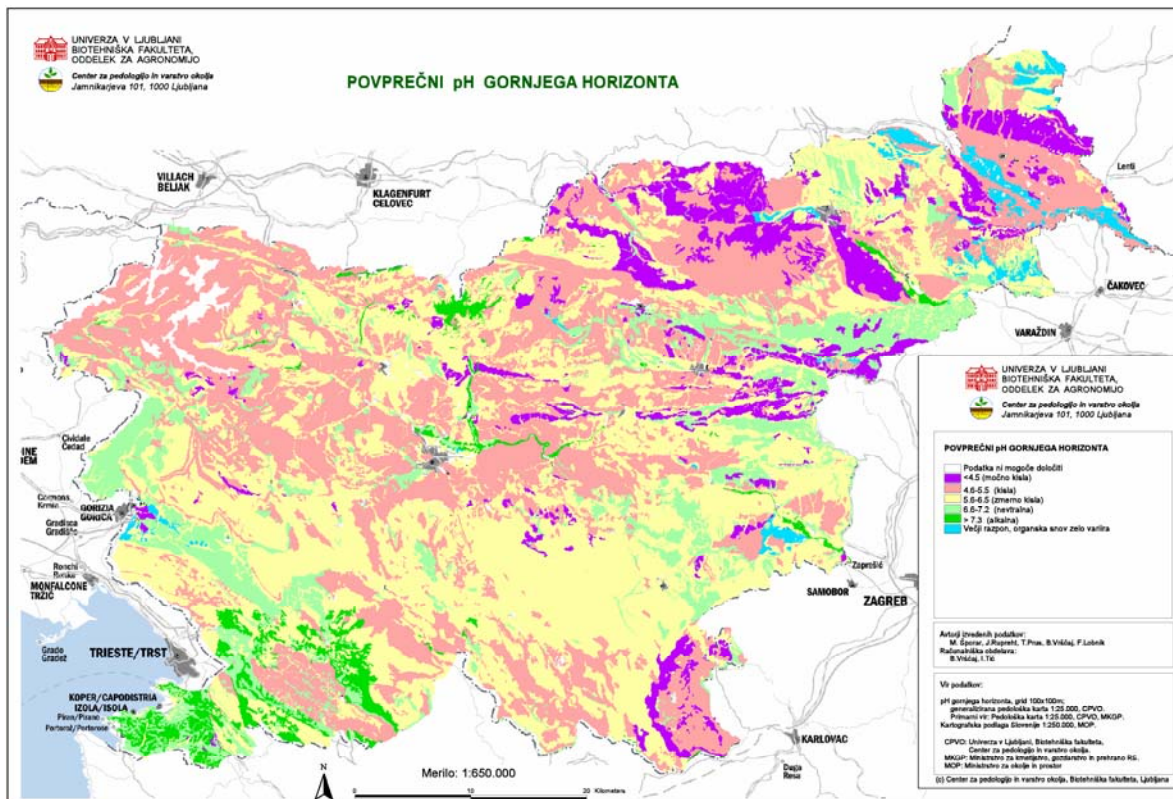
**Tabela 4.:** Optimalna reakcija tal (za tla do 4% humusa) in maksimalni odmerki CaO

Tekstura	Optimalni pH (0,01 M CaCl <sub>2</sub> )	zaželen % CaCO <sub>3</sub>	Ciljna pH vrednost (= cilj apnjenja)	Največji enkratni odmerek CaO (dt/ha)
<b>lahka tla</b>				
P-peščena (< 5% gline)	5,3-5,7	-	5,5	10
iP - ilovnato-peščena (5 do 15% gline)	5,8-6,2	-	6,0	15
<b>srednje težka tla</b>				
M-meljasta, iM, pI	6,3-6,7	-	6,5	20
I-ilovnata (15 - 25% gline)	6,8-7,0	0,2	7,0	25
<b>težka tla</b>				
gM-glinasti melj, gI, iG, G	> 6,9	0,5	7,0	30

Tekstura	Optimalni pH (0,01 M CaCl <sub>2</sub> )	zaželen % CaCO <sub>3</sub>	Ciljna pH vrednost (= cilj apnjenja)	Največji enkratni odmerek CaO (dt/ha)
(> 25% gline)				

Za določitve pravih odmerkov apna obstajajo različne metode na podlagi določitve pH tal v blagih ali/in močnejših ekstrakcijskih raztopinah. Obstajajo pregledne tabele iz katerih je mogoče enostavno odčitati potrebno količino apna na podlagi izmerjene pH vrednosti tal (ekstrakcija tal z 0,01 M CaCl<sub>2</sub>), talnega tipa (glede na teksturo tal), vsebnosti humusa in glede na kmetijsko kulturo (bodisi poljščine bodisi travinje), poenostavljen primer take tabele prikazuje tabela 4 (Leskošek in Mihelič, 1998).

Optimalna reakcija (pH) tal je odvisna predvsem od teksture in vsebnosti humusa. Čim lažja so tla in čim več humusa vsebujejo, tem nižja je optimalna pH vrednost. Če vsebujejo tla 4 - 7% humusa, je optimalni pH okoli 5,5 na lahkih in do 6,5 na težkih tleh. Na travinju je optimalna pH vrednost za 0,5 do 1 manjša kot na njivah. Lažja tla se apni vsake 3 - 4 leta, težka pa na 4 - 6 let. Apneno moko je priporočljivo zadeliti v tla. Povprečna pH vrednost zgornjega horizonta tal Slovenije je prikazana na sliki 3.



Slika 3.: Povprečna pH vrednost zgornjega sloja tal v Sloveniji.

Podatki so bili pridobljeni s pedološkim kartiranjem na Centru za pedologijo in varstvo okolja, ki deluje na Biotehniški fakulteti. Tla so glede na reakcijo razdeljena v stopnje: pH < 4,5:

močno kislta tla (vijolično barvana območja); 4,6 - 5,5: kislta tla (rožnato barvana območja); 5,6 – 6,5: zmerno kislta tla (rumeno); 6,6 – 7,2: nevtralna (zeleno);  $\text{pH} > 7,3$ : alkalna (bazična) tla (temno-zeleno).

Iz lahko razberemo, da je največ tal v Sloveniji zmerno kislih. Razprostirajo se po vsej Sloveniji. Tako  $\text{pH}$  vrednost imajo pokarbonatna tla, koluviji, rendzine... večina Krasa, visokega krasa, dinarskega sveta, predalpskega hribovja, zasavskih hribov itd. Izrazito oz. močno kislta so tla v Beli krajini, ponekod na Pohorju, na Kobanskem, na Koroškem, na delu Dravskega polja, v delu Murskega polja, na obrobju Goriškega itd. Nasprotno so nevtralna tla večinoma v pasovih vzdolž večjih rek (Save, Krke, Savinje, Vipave, Soče), v delu Haloz itd. Bazična tla se pojavljajo pogosto na flišu (slovenska Istra, deli Vipavske doline, Brd). Izjema so Brkini kjer prevladujejo kislta tla.

## ZAKLJUČEK

Ob primernem zajetju prahu lahko slednjega dejansko poimenujemo kot sekundarna mineralna surovina, kateri je mogoče ob pravilnem načrtovanju eksploatacije določiti zaloge in oceno povrnjene investicije v odpraševalne naprave.

Pri določevanju apnilne vrednosti nekega materiala je potrebno določiti sledeče značilnosti: kemijsko obliko (oksid, hidroksid ali karbonat), nevtralizacijsko vrednost sredstva (npr. koliko apnilnega sredstva moramo uporabiti, da bomo dobili enako apnilno vrednost, kot ga ima 100 kg čistega  $\text{CaO}$ ) ter reaktivnost (koliko časa traja apnilno delovanje določenega sredstva pri kontroliranih razmerah). Če je nevtralizacijska vrednost  $\text{CaCO}_3$  100%, potem je nevtralizacijska vrednost  $\text{CaO}$  179%,  $\text{Ca(OH)}_2$  132% in  $\text{MgCO}_3$  117%. Na podlagi analize tal na  $\text{pH}$  lahko sklenemo, da bi moralo biti apnjenje v večjem delu Slovenije nujen in reden ukrep. Država trenutno z ukrepi kmetijsko okoljske politike ne pospešuje apnjenja, čeprav bi bilo to zaradi zgoraj navedenih razlogov nujno. Glede na čistoto apnena prahu iz kamnoloma Črnotiči (velikega deleža čistega  $\text{CaCO}_3$ ) in fino granulacijo pričakujemo, da bodo poskusi z apnjenjem pokazali, da ima prah približno ekvivalentno delovanje kot  $\text{CaCO}_3$ . Letno bi ga na hektar morali dati okrog 500 kg za nevtralizacijo kislh padavin in izpiranja apna + še dodatnih 500 kg za nevtralizacijo vsakih 50 kg N/ha iz fiziološko kislh amonijev gnojil. Na kislh tleh so seveda potrebne še bistveno večje količine za melioracijo  $\text{pH}$  vrednosti tal. Ekonomsko vrednost sredstev za apnjenje tal je težko opredeliti, saj se negativni rezultati zaradi poslabšane rodovitnosti tal pri zanemarjanju apnjenja ne pokažejo takoj, temveč izrazito šele čez 20 ali 30 let, škoda pa je nato težko popravljiva, uspeh remediacije pa je prav tako postopen. Kmetijsko – okoljski program bi moral vključiti apnjenje v reden obvezen ukrep za kmete, ki so vanj vključeni. V takem primeru bi morali za trg pripraviti večje količine sredstev za apnjenje. Če predpostavimo, da je treba redno vzdrževalno apniti vsaj njivska zemljišča s ca. 1000 kg  $\text{CaCO}_3$ /ha letno, potem bi potrebovali v Sloveniji letno ca. 170.000 ton  $\text{CaCO}_3$  letno. Če v oceno vključimo še potrebe meliorativnega apnjenja kislh tal in apnjenje drugih kultur (npr. travinje, ki obsega 310.000 ha), potem so potrebne količine lahko še mnogokrat večje.

## ZAHVALA

Za kemijsko analizo karbonatnega prahu s pomočjo elektronskega vrstičnega mikroskopa in nasvete se zahvaljujemo Mateji Golež iz Zavoda za gradbeništvo.

## SEZNAM LITERATURE

1. Direktiva 2006/21/ES Evropskega parlamenta in Sveta z dne 15. marca 2006 o ravnanju z odpadki iz rudarskih in drugih ekstraktivnih dejavnosti ter o spremembi Direktive 2004/35/ES. Uradni list L 102, 11. april 2006, str. 15–34.
2. Dunham, R. J. Classifications of Carbonate Rocks According To Depositional Textures. V Classification of Carbonate Rocks, a Symposium. Uredil Ham, E.W. Tulsa, 1962. str. 108 – 122.
3. Goulding, K. W. T., Annis, B. Lime, liming and the management of soil acidity. The Fertiliser Society. 36 s. (1998). ISBN 0 85310 044 6.
4. Harben, P.W. The industrial Minerals Handbook 3rd edition, A Guide to Markets, Specifications & Prices. Industrial Mineral Information Ltd. Surrey, 296 str.
5. Leskošek, M., Mihelič, R. Smernice za strokovno utemeljeno gnojenje. 1. del: Poljedelstvo in travništvo. Ljubljana, Ministrstvo za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano, 51 s. (1998)
6. Uredba o posebnih varstvenih območjih (območjih Natura 2000), Uradni list RS št. 49/04.
7. Uredba o spremembah in dopolnitvah Uredbe o posebnih varstvenih območjih (območjih Natura 2000), Uradni list RS št. 110/04.