

Testovanie vhodnosti mramoru z Bohúňova ako mikromletého plniva do papiera

PETER RUŽIČKA a JURAJ MORAVČÍK

Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava; ruzicka@fns.uniba.sk

(Doručené do redakcie 29. 6. 2015, prijaté na publikovanie 24. 11. 2015)

Testing the suitability of a marble from Bohúňovo (Slovakia) as a micronized filler into the paper

Chemical analyses during testing of the marble from Bohúňovo as a perspective filler for a papermaking process demonstrated its high purity. Despite the particle size distribution, as an important property for the papermaking process, influencing the retention, whiteness, opacity, light scattering and absorption coefficients, has not provided sufficiently satisfactory parameters. For this reason the presented technological study deals with the different ways of the marble milling and separation, which seems to be crucial for achieving the best filler properties. Optimizing the technology allows to use the marble as a potential short-term source for the papermaking.

Key words: marble, calcium carbonate filler, paper, Bohúňovo village

Úvod

Cieľom príspevku je kvalitatívne testovanie použitia mramoru z lokality Bohúňovo ako plniva do papiera. Testovanie mramoru inovatívne rozširuje technologický výskum v oblasti implementácie minerálnych plnív do papierov na Slovensku. V minulosti bolo na Slovensku realizovaných niekoľko prieskumných prác zameraných na využitie karbonátových surovín v priemysle plnív (Michel et al., 1986; Tabak et al., 1997; Čechovská a Derco in Hroncová et al., 2006). Napriek niektorým pozitívnym výsledkom nebol využitý ich technologický potenciál, a preto Slovensko vsúčasnosti nemá zastúpenie na európskom trhu s minerálnymi plnivami. Situácia v Českej republike je odlišná. V priebehu druhej polovice 20. storočia bolo na území Českej republiky realizovaných množstvo prác zameraných na zhodnotenie karbonátovej suroviny na výrobu minerálnych plnív (napr. Harazim, 1982; Balcárek, 1984; Harazim et al., 1985; Kudělásek et al., 1994; Kalenda et al., 1999; Jehlička et al., 2008).

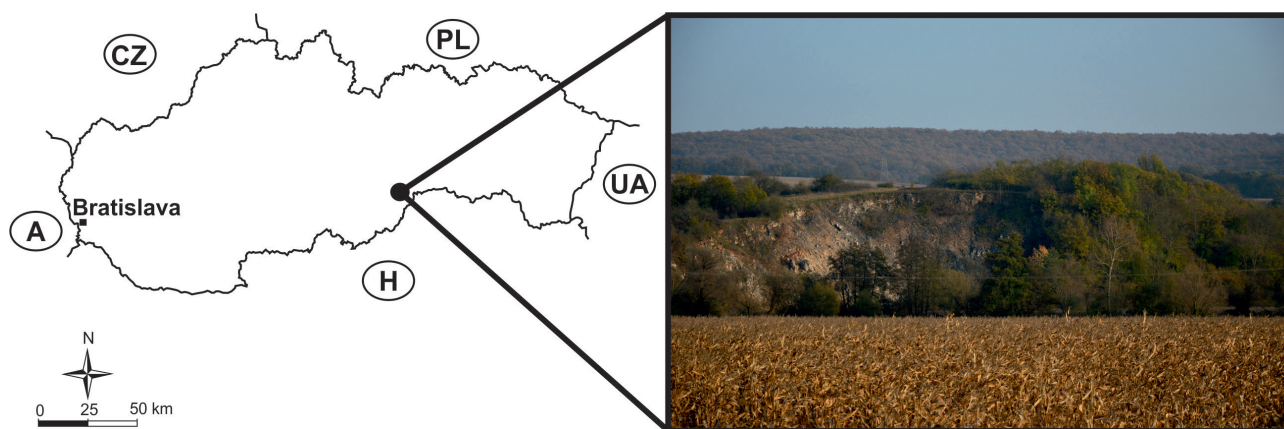
Minerálne plnivá musia spĺňať špecifické požiadavky spojené s vhodným chemickým zložením, sfarbením, morfológiou častíc a mechanicko-optickými vlastnosťami (Těhník a Nečas, 2011).

Hlavnými dôvodmi plnenia papiera je snaha dosiahnuť čo najvyššiu belosť, opacitu, rozmerovú stálosť, hladkosť, zvýšiť adsorpciu kvapalín a znížiť pórovitosť (Zhao et al., 2005). Uhlíčanové plnivá sa stali dominantnými pri produkcii papiera koncom 20. storočia (Laufmann a Forsblom,

2000). Získavajú sa z prírodných surovín, ktorými sú krieda, vápenec a mramor. Výrobcovia papiera často používajú termín GCC (Ground Calcium Carbonate), ktorý zahŕňa mletý vápenec alebo mramor. Vyrába sa aj zrážaný CaCO_3 reakciou Ca(OH)_2 s oxidom uhličitým. Následne sa CaCO_3 páli na CaO a ďalej sa hasí na Ca(OH)_2 . Uvoľnený plyn CO_2 pri výpale sa používa na zrážanie. Vysoká čistota sa dosahuje plavením vzniknutého Ca(OH)_2 , čím sa uvoľňujú nečistoty SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Produktom zrážania bývajú najčastejšie dve formy častíc: rombický aragonit a trigonálny kalcit. Nadmerné pridávanie uhličitanového plniva môže mať za následok stratu tvrdosti, pevnosti, zvýšenie prašnosti a abrazivity (Hu et al., 2009).

Geologická charakteristika

Lokalita Bohúňovo je situovaná na juhovýchodnom Slovensku v okrese Rožňava (obr. 1). Nachádza sa na východnom brehu rieky Slaná cca 500 m južne od obce. Poloha lokality zodpovedá $48^\circ 30' 317''$ severnej šírky a $20^\circ 23' 130''$ východnej dĺžky s nadmorskou výškou 200 m. Skúmané územie tvorí morfológická vyvýšenina (olistolit s rozmermi cca 100 x 50 m) vystupujúca z okolitého prevažne zarovnaného terénu (obr. 1). Lokalita je prístupná poľnou cestou zo severnej strany od obce Bohúňovo, ktorá kopíruje smer toku rieky Slaná až k opustenej lomovej stene. Zo západu lokalitu ohraničujú aluviálne sedimenty, ktoré čiastočne prekrývajú karbonáty. Východnú stranu ohraničujú terciérne štrky, piesky a íly.



Obr. 1. Lokalizácia a pohľad na opustený kameňolom v Bohúňove (foto P. Ružička, 2014).

Fig. 1. Location and view on an abandoned quarry at the Bohúňovo village (photo P. Ružička, 2014).

Skúmaná lokalita je zaradená do tektonickej jednotky meliatika. Mramor litostratigraficky patrí do súvrstvia hončianskych vápencov (Gaál, 1987). V olistolitoch meliatika sa svetlé rekryštalizované hončianske vápence striedajú so silicitmi, tmavými bridlicami a vápencami (Mello et al., 1997). Biostratigraficky na základe konodontov bol stanovený stredotriasový vek hončianskych vápencov (Kozur a Mock, 1973; Gaál, 1982; Kozur, 1991). Triasové vápence predriftového štádia mezozoického bazénu v súčasnosti vystupujú vo forme olistolitov v jurskej olistostrome. Melanžové štruktúry vznikli po tektonickej inkorporácii blokov meliatika do permsko-spodnotriasových evaporitov nadložnej tektonickej jednotky silicika počas migrácie príkrovov v kolíznom štádiu vývoja orogénu (Mello, 1997; Mello et al., 1997, 2004).

V skúmanej lokalite sa v rámci vyhľadávacieho prieskumu stavebného a dekoračného kameňa realizoval vrt BV-2 s hĺbkou 32 m (Suchár et al., 1970). Nevhodnosť použitia mramorov na dekoračné účely vyplývala zo zistenia hrúbky subhorizontálne uložených lavíc, ktorá dosahovala 15–30 cm, ojedinele do 60 cm. V rámci technologického výskumu využitia mramorov ako suroviny pre biele a farebné betóny bola skúmaná lokalita vyhodnotená ako neperspektívna (Michel et al., 1986). Vyhľadávanie evaporitových ložísk v okolí Bohúňova bolo podnetom na realizáciu niekoľkých prieskumných prác (Rozložník, 1977; Dianiška et al., 1984; Bajtoš et al., 1996). Vrt SA-6 s dĺžkou 600 m (Dianiška et al., 1984) zachytil rekryštalizované hončianske vápence (323,7–346,6 m) a bridličnato-karbonátové súvrstvie meliatika (537,9–600 m). Neskôr bola podobná geologická pozícia potvrdená vrtom v Držkovciach, kde zachytená triasová olistostróma je viazaná okrem jurského bridličnatého súvrstvia aj na evaporitovú melanž silicika (Mello et al., 1994).

Metodika

Príprava mikromletého plniva

Prvou technologickou fázou bolo mletie vzorky mramoru z lokality Bohúňovo (Bo-1) v planetárnom mlyne

na veľkostnú frakciu hlavného podielu častíc pod $2,1 \mu\text{m}$. Zvolený bol suchý spôsob mletia v planetárnom mlyne Pulverisette 6 od firmy Fritsch. Mletie prebiehalo vo volfrámo-vo-karbidovej komore s objemom 250 ml s použitím 50 ks volfrámo-vo-karbidových guľôčok s priemerom 10 mm, ktorých trenie spôsobilo drvenie vzorky. Navážka vzorky bola 20 g a otáčky mlyna 500 ot./min. Z dôvodu najvyššej kvality bol zvolený čas mletia 10 min. Po zomletí vzorka Bo-1 preosiata cez sito s veľkosťou oka $36 \mu\text{m}$ bola pripravená na analýzu veľkosti a distribúcie častíc.

V druhej etape mletia bol použitý vysokoenergetický planetárny mlyn TB-2. Príprava vzorky spočívala v ručnom drvení a preosiatí (sito s veľkosťou oka $500 \mu\text{m}$). Mlecím médiom boli guľôčky na báze ZrO_2 s pomerom hmotnosti k prášku 20 : 1. Otáčky mlyna dosahovali 500 rpm, pričom boli zvolené tri časy mletia (5, 10, 20 min.). Pre každý časový interval bolo odobraté potrebné množstvo vzorky na veľkostnú analýzu častíc.

Meranie veľkosti a distribúcie častíc

Meranie veľkosti a distribúcie častíc nasledovalo po mlecí procese na difrakčnom spektrometri Helos & Rodos od firmy Sympatec. Vzorka dispergovaná do vody (navážka 0,2 g) vytvorila suspenziu, ktorá sa dávkovala do nádoby s miešadlom. Nádoba bola vybavená ultrazvukovou vaňou z dôvodu lepšej dispergácie počas 60 min. Z nádoby bola vzorka prečerpaná do opticky priehľadnej kyvety, na ktorú bol kolmo nasmerovaný laserový lúč. Lúč sa rozptyľoval na časticiach v kyvete a vytváral difrakčný obraz snímaný mnohokanálovým detektorom. Detekcia častíc bola v intervale od $0,9 \mu\text{m}$ do $175 \mu\text{m}$.

V druhej fáze meraní bola skúmaná veľkosť častíc po mletí v planetárnom mlyne TB-2 v závislosti od dĺžky mletia, štruktúrneho a veľkostného charakteru častíc vzhľadom na rozdielny čas mletia. Opakované merania distribúcie častíc boli realizované analyzátorom Mastersizer 2000 od firmy Malvern. Analyzátor pracoval na podobnom princípe ako v predchádzajúcom prípade (analýza laserovým lúčom). Detekcia častíc prebehla v intervale od 0,2 do $2000 \mu\text{m}$.

Numerický výsledok zrnitostného zloženia z laserového difrakčného analyzátoru Helos & Rodos bol graficky zobrazený v podobe kumulatívnej krivky určenej veľkosťou častíc (μm) a ich súhrnným podielovým zastúpením (%). V druhej etape merania boli zo zrnitostných parametrov zhotovené distribučné krivky, ktorých priebeh spočíval vo vyjadrení veľkosti častíc (μm) k zodpovedajúcemu objemu (%).

Úprava veľkostnej frakcie mikromletého plniva

Mikromleté plnivo Bo-1 bolo dodatočne upravené z dôvodu potreby odstrániť veľkostnú frakciu presahujúcu $2,1 \mu\text{m}$. Odstránením častíc väčších rozmerov dochádza pri rovnakom objeme k zvýšeniu celkového špecifického povrchu a zároveň k belosti plniva. Metodický postup úpravy spočíval v sedimentácii častíc na princípe Stokesovho zákona. Navážka vzorky s hmotnosťou 20 g bola vložená do litrového odmerného valca a zaliata po okraj vodou. Vzorka bola v rozsahu 5 – 6 min. vystavená pôsobeniu ultrazvuku, ktorý zabezpečil dokonalé rozptýlenie častíc. Po 24 hod. bol z valca odobratý vodný stĺpec po úroveň hladiny 250 ml, ktorý bol následne vložený do sedimentačnej nádoby. Odmerný valec so zvyšnou vzorkou bol opäť zaliaty vodou a postup sa zopakoval. Proces sedimentácie bol ukončený po dosiahnutí čírosti roztoku. Zvyšná voda bola odobratá a finálna vzorka sa vysušila.

Meranie belosti mikromletého plniva

Meranie belosti (W – whiteness) plniva Bo-1 prebiehalo na meracom prístroji SpectroDensitometer od firmy Techkon. Pri meraní belosti mramorového prášku boli použité špecifické parametre dané geometriou merania $0/45^\circ$ (uhol dopadu a spätnej detekcie lúča meracím prístrojom), spektrálnym rozsahom 400 – 700 nm (denné svetlo so štandardnou chromatickou teplotou 6500 K) a krokom prístroja 10 nm. Ako štandard pre kalibráciu prístroja bola použitá reflektivita oxidu horečnatého. Rozdielnosť jednotlivých meraní spočívala v nastavení prístroja, pri ktorom sa modifikovala hodnota štandardného (kolorimetrického) pozorovateľa [SO – standard (colorimetric) observer]. SO je odozva priemerného ľudského oka na farebný signál pod uhlom, akým je signál sledovaný (CIE Standard observer, 2008; www.techkon.com). Na dodržanie štandardizovaných postupov určených medzinárodnou komisiou CIE (International Commission on Illumination) boli realizované 2 fázy merania, a to pri 2° a 10° pozorovateľovi. Výsledná hodnota bola určená ako aritmetický priemer 10 nameraných hodnôt belosti pri 2° a 10° pozorovateľovi (www.myprintguide.org). Grafickým výstupom merania je remisná krivka percentuálne vyjadrujúca hodnoty odrazeného svetelného spektra (R) k vlnovej dĺžke viditeľného svetla (λ).

Meranie Zeta potenciálu mikromletého plniva

Meranie Zeta potenciálu plniva bolo realizované na prístroji Zetasizer Nano Z pracujúceho na princípe Laser-Dopplerovskej mikroeletroforézy. Prístroj meral v rozsahu napätia 0,13 – 0,15 kV s konduktivitou (merná elektrická

vodivosť) v rozsahu 0,05 – 0,07 S·m/cm² (Siemens-meter/cm²). Po zapnutí prístroja prebehla jeho kalibrácia a zahrievanie na optimálnu teplotu merania 25 °C. V prvej etape meracieho postupu bola vzorka plniva rozptýlená v 100 ml destilovanej vody. Na dosiahnutie čo najvyššej homogenizácie bola použitá ultrazvuková sonda Sonopuls-Bandeline, ktorá zabezpečila rovnomerné rozptýlenie častíc v roztoku. Následne bol injekčnou striekačkou implikovaný roztok do meracej kyvety. Meranie jednej vzorky trvalo približne 2 min. V tomto časovom intervale bolo realizovaných 20 čiastkových meraní, ktorých aritmetický priemer predstavoval výslednú hodnotu Zeta potenciálu v milivoltoch (mV). Prístroj automaticky vyhodnocoval smerodajnú odchýlku a zobrazoval ju spolu s hodnotou Zeta potenciálu v softvérovom programe. Merania boli realizované na mikromletom plnive Bo-1, ktoré bolo získané v rámci druhej etapy mlecieho procesu na vysokoenergetickom planetárnom mlyne TB-2.

Chemická analýza mikromletého plniva

Účelom chemickej analýzy bolo stanovenie rozsahu hlavných oxidov v mramorovom plnive. Identifikácia hlavných oxidov bola realizovaná v AcmeLabs (Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Kanada) spektrometrickou metódou ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry – emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou). Detekčné limity pre SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO a K_2O boli definované hodnotou 0,01 hm. %. Detekčný limit Fe_2O_3 je 0,04 hm. %. Stanovovala sa aj strata žíhaním (LOI – loss on ignition) pri zahriatí nad 1 000 °C. Kvalitatívne vyhodnotenie mramorového plniva na základe chemickej analýzy bolo realizované podľa STN 72 1217.

Výroba laboratórnych hárkov papiera

Výroba laboratórnych hárkov papiera s použitím mikromletého plniva Bo-1 bola realizovaná vo Výskumnom ústave papiera a celulózy, a. s. (VÚPC) v Bratislave. Na prípravu laboratórnych hárkov sa použila zmes sulfátovej smrekovej buničiny a sulfátovej eukalyptovej buničiny v pomere 30 : 70. Buničina bola pomletá pri 2 % koncentrácii vlákien na prístroji Valley hollander podľa STN ISO 5264-1. Odvodňovací odpor suspenzie bol stanovený podľa STN EN ISO 5267-1 na 30 °SR (Schopper-Riegler). K mletej zmesi buničín sa postupne pridávalo plnivo Bo-1 dispergované v prístroji Polytron PT-MR 3100 D bez prídavku aditív. Výroba bola realizovaná na hárkovacej sústave Rapid Köthen v klimatizovanom skúšobnom laboratóriu pri teplote 23 °C a relatívnej vlhkosti 50 %. Na kvalitatívne vyjadrenie boli vyrobené tri kusy laboratórnych hárkov. Prvý laboratórny hárok pozostával zo zmesi eukalyptovej a smrekovej sulfátovej buničiny bez prídavku mikromletého plniva. Druhý hárok obsahoval okrem zmesi buničín aj mikromleté plnivo Bo-1. Dávkovanie mikromletého uhlčitanu vápenatého bolo zvolené tak, aby obsah plniva v papieri bol v rozsahu 20 až 25 %.

Analyza fyzikálno-optických vlastností papiera

Laboratórne hárky boli testované z hľadiska fyzikálno-optických vlastností. Testovanie fyzikálnych vlastností (plošná hmotnosť, obsah a retencia plniva v papieri, stanovenie zvyšku po žíhaní) bolo realizované na Výskumnom ústave papiera a celulózy, a. s. (VÚPC), v Bratislave. Analýza optických vlastností (belosť, koeficient absorpcie a odrazu svetla) sa zisťovala v akreditovaných laboratóriách spoločnosti Cigest Slovakia, s. r. o., vo Veľkých Levároch. Stanovenie plošnej hmotnosti papiera bolo realizované podľa STN ISO 536. Postup skúšky spočíval v príprave 20 skúšobných vzoriek z laboratórnych hárkov s rozmermi 200 mm x 250 mm (plocha skúšobnej vzorky musela mať minimálne 50 000 mm² a maximálne 100 000 mm²). Každá skúšobná vzorka sa musela presne odvážiť a odmerať, aby mohli byť zistené hodnoty dosadené do vzťahu na výpočet plošnej hmotnosti (g/m²). Stanovenie zvyšku po žíhaní bolo určené na základe STN ISO 1762. Podstatou skúšky bolo zistenie celkového obsahu anorganických látok v testovaných hárkoch papiera s prídavkom plniva po žíhaní pri teplote 525 °C. Z hárkov boli pripravené malé kúsky vzoriek, ktoré nesmeli presiahnuť 1 cm². Odber bol z rôznych častí hárku, aby zodpovedal jeho skutočnému stavu. Určenie obsahu vlhkosti vzorky bolo stanovené podľa STN EN ISO 638 na analytických váhach značky Sartorius. Tesne pred vložení vzorky do pece sa vzorka spolu s porcelánovým téglikom odvážila. Žíhanie bolo realizované v muflovej peci HT 60B s počiatočnou teplotou 23 °C. Dôležitou fázou bolo postupné zohrievanie vzorky na 525 °C (okolo 200 °C/h) z dôvodu zabránenia samovznieteniu materiálu. Teplota žíhania 525 °C bola udržiavaná viac ako 2 hod. Následne bola vzorka vybratá z pece a ochladená v desikátore WST 510 na teplotu 23 °C. Téglik bol odvážený s presnosťou na 0,1 g podobne ako v predchádzajúcom vážení.

Následovalo určenie obsahu a retencie plniva v laboratórnych hárkoch. Analýzy prebiehali internými skúšobnými metódami v VÚPC. Obsah plniva (%) bol vypočítaný z rozdielu obsahu zvyšku v papieri s plnivom a v papieri bez plniva. Retencia bola vypočítaná ako podiel obsahu plniva v papieri a obsahu plniva v suspenzii zmesi pred hárkovaním.

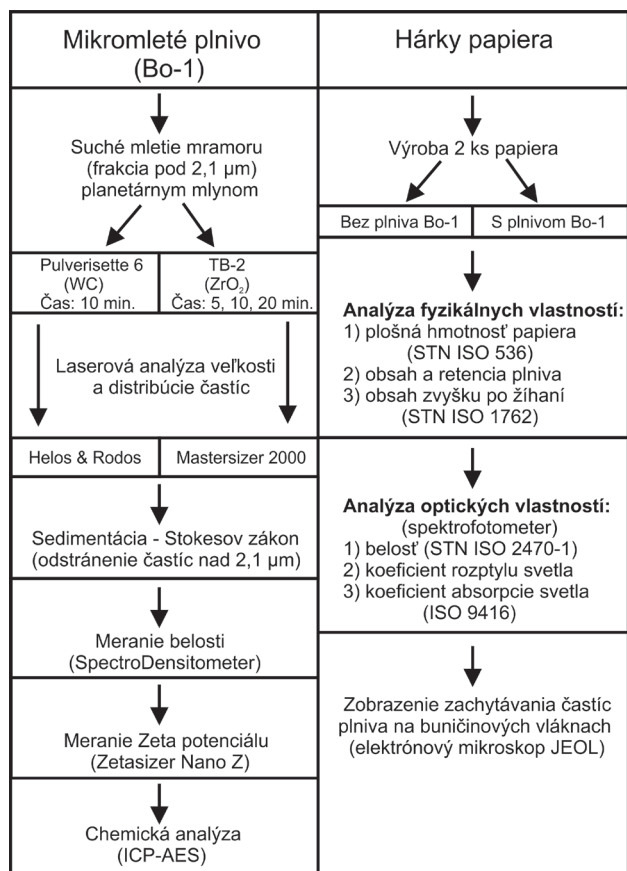
Meranie optických vlastností (koeficientu absorpcie a rozptylu svetla, belosť) laboratórnych hárkov bolo realizované prístrojom spektrofotometer Elrepho 070 od firmy Lorentzen & Wettre. Pri postupoch boli použité normy STN ISO 2470-1 a ISO 9416. Príprava vzoriek spočívala v narezaní pravouhlých skúšobných hárkov s rozmermi cca 75 mm x 150 mm, ktoré sa uložili po 10 kusov do stohu. Stoh bol chránený pred zbytočnou kontamináciou umiestnením prídavného (označeného) hárku na vrchnú aj spodnú stranu. Pri zisťovaní belosti laboratórnych hárkov bolo potrebné pred meraním nakalibrovať merací prístroj podľa ne fluorescenčných a fluorescenčných referenčných etalónov podľa inštrukcií výrobcu. Následne sa odstránili ochranné hárky a stoh skúšobných vzoriek bol vložený do prístroja. Vzorka sa po odmeraní vždy preložila na spodok a meranie sa opakovalo. Takýto postup nastal pri všetkých 10 skúšaných vzorkách. Princíp merania bol založený na

osvetlení skúšobnej vzorky v spektrofotometri Elrepho monochromátorom SP 2000 a na spätnom zachytení odrazeného svetla pomocou fotocitlivých diód. Diódy boli rozmiestnené v intervaloch 2 nm, pričom každá dióda reagovala na rôznu efektívnu vlnovú dĺžku. Belosť laboratórnych hárkov sa určila z výstupov fotocitlivých diód ako priemerná hodnota limitného činiteľa žiarivosti s najbližšou hodnotou na 0,5 % (ako dôsledok nedostatku rozlišovacej schopnosti v nastavení UV filtra).

Rastrovacia elektrónová mikroskopia

Rastrovacia elektrónová mikroskopia (Scanning Electron Microscope – SEM) bola použitá na morfológické štúdium veľkosti a tvaru mramorových mikromletých častíc a na pozorovanie spôsobu zachytávania častíc plniva na buničinových vláknach. Vzorky laboratórnych hárkov v tvare štvorca umiestnené na podložné pliešky s rozmermi cca 1 cm² boli pokovené zlatom na pokovovačke JEOL JFC-1200. Vzorky papiera boli pozorované elektrónovým mikroskopom JEOL JSM 6390 LV pri zväčšeniach od 200 do 5 000 x pri napätí 20 kV.

Na lepšiu orientáciu sme vyhotovili schému použitého metodického postupu (obr. 2).



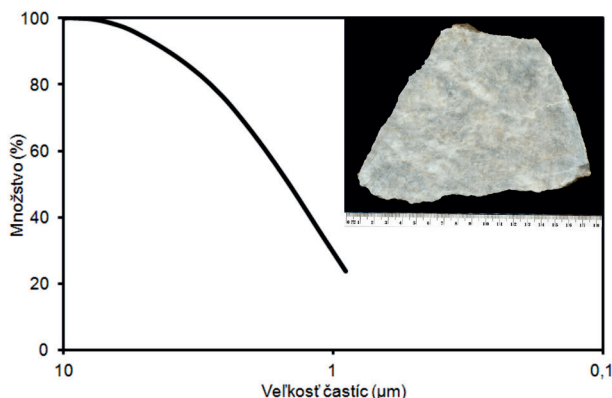
Obr. 2. Metodická schéma technologického výskumu mramoru z Bohúňova.

Fig. 2. Methodical scheme of the technological research of the marble from the Bohúňovo locality.

Výsledky

Distribúcia a veľkosť častíc mikromletého plniva

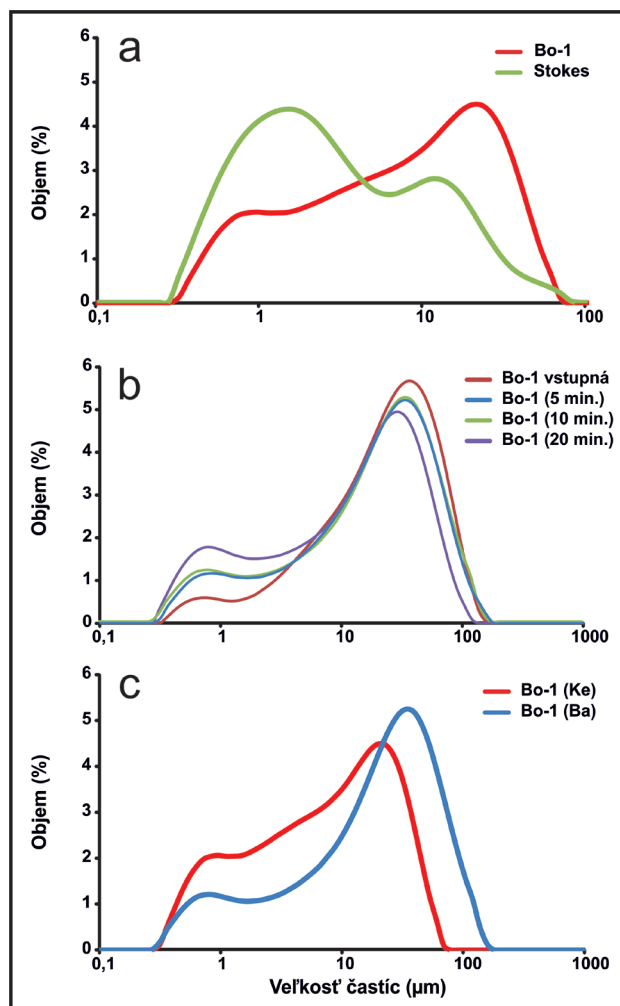
Výsledky prvej etapy merania distribúcie a veľkosti častíc sú zobrazené pomocou kumulatívnej krivky. Krivka plniva Bo-1 (obr. 3) bola vynesena na základe numerických hodnôt z laserového analyzátoru častíc Helos & Rodos. Hodnota veľkosti častíc v kumulatívnej krivke je zobrazená na vodorovnej osi a percentuálne zastúpenie v danej veľkosti na zvislej osi. Smerný priebeh krivky Bo-1 je určený v intervale častíc od 0,9 – 10,5 μm . Zastúpenie frakcie plniva Bo-1 pod 2,1 μm je 68 % (obr. 3).



Obr. 3. Kumulatívna krivka plniva Bo-1 a pohľad na prierez vzorky testovaného mramoru.

Fig. 3. Cumulative curve of the filler Bo-1 and view on the section through the sample of tested marble.

Druhá etapa meraní bola realizovaná prístrojom Mastersizer 2000. Cieľom meraní bola snaha odhalíť závislosť veľkosti častíc od rozdielnych časov mletia vo vysokoenergetickom planetárnom mlyne TB-2. Experimentu predchádzalo domeranie veľkosti častíc Bo-1 mletých na planetárnom mlyne Pulverisette 6. Spôsob zobrazenia častíc bol na základe distribučných kriviek. Zvislá os distribučných kriviek predstavovala percentuálne vyjadrenie objemu častíc. Vodorovná os bola zobrazením veľkosti častíc pre daný objem vyjadrená v μm . Plnivo Bo-1 vyznačené červenou krivkou (obr. 4a) má širší priebeh distribučnej krivky, čo poukazuje na prítomnosť častíc väčších rozmerov. Hlavné zastúpenie častíc s prislúchajúcim objemom bolo numericky vyjadrené pre plnivo Bo-1 hodnotou (d_{50}) 8,71 μm . Z dôvodu odstránenia častíc väčších rozmerov bola zvolená sedimentačná separácia častíc na princípe Stokesovho zákona, ktorá je zobrazená zelenou krivkou. Hlavné zastúpenie častíc (d_{50}) dosahovalo v tomto prípade hodnotu 2,612 μm . Vzhľadom na postup periodického odoberania kvapaliny, v ktorej boli rozptýlené sedimentujúce častice, sme dostali krivku zodpovedajúcu tomuto spôsobu úpravy plniva. Veľkostne rozdielne maximá boli spôsobené opakovaným odberom kvapaliny v intervale 24 hod. Výsledný priebeh krivky poukazuje na redukciu väčších častíc a objemový nárast menšej frakcie. Eliminácia veľkostného rozptylu nebola taká dôkladná ako pri použití napr. cyklónovej separácie častíc.



Obr. 4. Porovnanie veľkosti a distribúcie častíc. a – plnivo Bo-1 získané v planetárnom mlyne Pulverisette 6 (červená krivka) a upravené podľa Stokesovho zákona (zelená krivka); b – plnivo Bo-1 získané vysokoenergetickým planetárnym mlynom TB-2, merané v rôznych časových intervaloch mletia (vstupná vzorka, vzorka po 5, 10, 20 min. mletia); c – porovnanie veľkostnej frakcie mramoru Bo-1 mletého v rôznych typoch planetárnym mlynov.

Fig. 4. Comparison of particle size and distribution. a – filler Bo-1 prepared in the planetary mill Pulverisette 6 (red curve) and modified by the Stokes sedimentary method (green curve); b – filler Bo-1 prepared in the high-energy planetary mill TB-2, measured in a different milling time intervals (input sample, samples after 5, 10, 20 minutes of milling process); c – comparison of a size distribution from the marble Bo-1 milling in different planetary mills.

Mleciemu procesu vo vysokoenergetickom planetárnom mlyne TB-2 predchádzalo ručné drvenie kusových vzoriek mramoru z Bohúňova (Bo-1) z dôvodu lepšieho dávkovania do prístroja. Upravené vzorky boli pracovne označené ako „vstupné“ (červené krivky; obr. 4b) a boli súčasťou experimentu veľkostného zastúpenia častíc závislého od času mletia (Bo-1 vstupná d_{50} = 25,636 μm).

V ďalšom kroku boli analyzované častice podliehajúce mleciemu času 5 min. (modré krivky; obr. 4b). Z grafických výstupov distribučných kriviek je viditeľný nárast častíc v oblasti jemnozrnnej frakcie menšej ako 1 μm , ktorá je

spôsobená mletím vo vysokoenergetickom planetárnom mlyne. Z maximálnych kriviek je pozorovateľná aj eliminácia častíc väčších rozmerov a posun hlavného zastúpenia častíc do jemnozrnnejšej frakcie (Bo-1, 5 min. $d_{50} = 22,799 \mu\text{m}$). Vzájomným porovnávaním kriviek pozorujeme ich takmer identický priebeh (obr. 4b). Čas 10 minút sa preukázal pri mletí ako ideálny a bol zvolený ako referenčný pre mletie experimenty na výrobu mikromletého plniva. Hlavné zastúpenie častíc (d_{50}) pre vzorku Bo-1 bolo $21,726 \mu\text{m}$. Smerný priebeh kriviek mikromletej frakcie Bo-1 (zelená krivka; obr. 4b) je podobný ako v predchádzajúcom prípade (5 min. interval mletia), s miernym nárastom v oblasti jemnej frakcie (pod $1 \mu\text{m}$). Vzájomné porovnanie poukazuje na pomerne identické priebehy kriviek. V poslednej fáze mletia (20 min.) boli pozorované najvýraznejšie rozdiely. Pri vzorke Bo-1 (fialová krivka; obr. 4b) zostal veľkostný interval nezmenený, ale nastalo výrazné zvýšenie jemnej frakcie. Vzájomným porovnaním kriviek sú viditeľné rozdiely vo veľkostnom aj objemovom zastúpení častíc. Hlavné zastúpenie častí Bo-1 bolo d_{50} (20 min.) $15,485 \mu\text{m}$. Hoci prítomnosť hrubozrnnejších foriem sa nepodarilo úplne eliminovať, separačná metóda (na princípe Stokesovho zákona) sa ukázala ako pomerne úspešná (podarilo sa docieľiť zvýšenie objemu jemnozrnnej frakcie v požadovanom intervale). Posledným experimentom v oblasti mletia bolo porovnanie dvoch rozdielnych planetárnych mlynov počas identických podmienok mletia. Planetárny mlyn Pulverisette 6 s volfrámovo-karbidovým mlecím médiom sa ukázal ako výkonnejší a pri čase mletia 10 min. dosiahol s otáčkami 500 rpm výrazne jemnozrnnejšiu frakciu (červená krivka; obr. 4c). Vysokoenergetický planetárny mlyn TB-2 sa prejavil ako menej výkonný.

Belosť mikromletého plniva

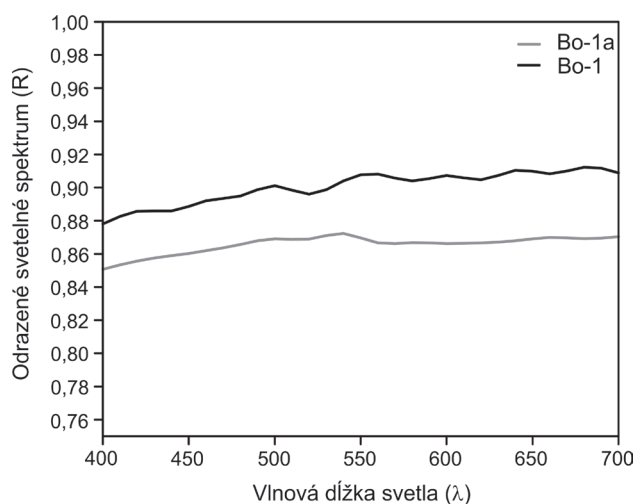
Na meranie belosti plniva boli zvolené 2 vzorky z Bohúňova (Bo-1; Bo-1a). Hlavný rozdiel medzi vzorkami z Bohúňova bol vo veľkostnej frakcii, ktorá v prípade Bo-1 zodpovedala výslednému produktu mletia v planetárnom mlyne Pulverisette 6 a pre Bo-1a bola finálna frakcia mletia dodatočne upravená sedimentačnou metódou na princípe Stokesovho zákona. Na dodržanie štandardizovaných postupov sa realizovali 2 fázy merania: pri 2° a 10° pozorovateľovi (z hľadiska výpovednej hodnoty má význam meranie 2° pozorovateľa). Výsledná hodnota (tab. 1) bola určená ako aritmetický priemer nameraných hodnôt. Z tab. 1 vyplýva, že priemerné hodnoty belosti v prípade plniva Bo-1 dosahujú 85,91 %. Z experimentálneho hľadiska sme sa pokúsili zvýšiť hodnotu belosti vzorky Bo-1 separáciou častíc väčších rozmerov (sedimentácia na princípe Stokesovho zákona), čím sa nám podarilo zvýšiť hodnotu na 87,13 %. Grafické zobrazenie merania vyjadrujúce hodnoty odrazeného svetelného spektra (R) k vlnovej dĺžke viditeľného svetla (λ) je uvedené v remisnej krivke (obr. 5).

Zeta potenciál plnív

Hlavným dôvodom merania Zeta potenciálu plniva bola snaha zistiť elektrokinetický charakter povrchu častíc, ktorý

Tab. 1
Prehľad nameraných hodnôt belosti pri 2° (W2) a 10° (W10) pozorovateľovi
Tabular summary of the whiteness measured by 2° (W2) and 10° (W10) observers

Meranie	Bo-1		Bo-1a	
	W ₂ CIE	W ₁₀ CIE	W ₂ CIE	W ₁₀ CIE
1	86,57	86,40	87,47	87,11
2	86,45	86,88	87,07	87,57
3	86,01	85,84	87,02	87,42
4	85,53	86,56	87,02	86,47
5	85,37	86,09	87,47	86,66
6	86,35	85,57	86,62	86,76
7	85,48	85,98	87,38	85,75
8	85,08	86,56	87,25	86,46
9	86,49	85,13	86,65	85,90
10	85,74	84,48	87,31	85,76
Priemer	85,91	85,95	87,13	86,59

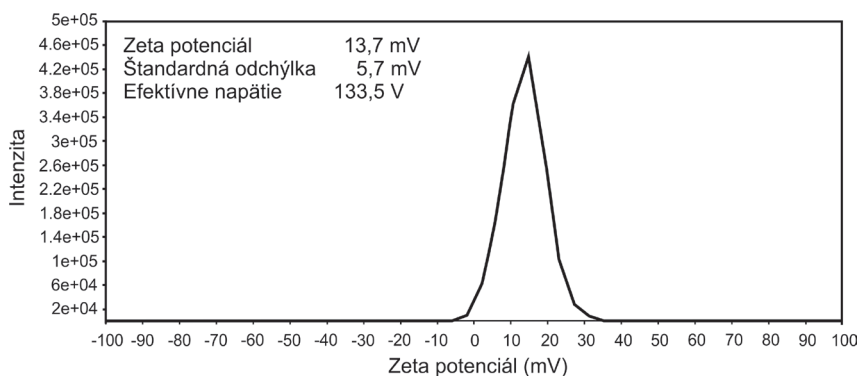


Obr. 5. Remisná krivka určujúca hodnoty odrazeného svetelného spektra plniva Bo-1a a Bo-1 k vlnovej dĺžke viditeľného svetla.
Fig. 5. Remission curve determining values of a reflected light spectrum to wave length of the daylight spectrum in the fillers Bo-1a and Bo-1.

má vplyv na ich celkový stupeň stability. Vzorka z Bohúňova, získaná v rámci druhej etapy mletia, dosahovala hodnoty Zeta potenciálu, ktoré sa blížili k 14 mV (obr. 6). Pomerne vysoká štandardná odchýlka naznačovala rozdielnosť čiastkových meraní, z ktorých bola aritmetickým priemerom získaná výsledná hodnota Zeta potenciálu. Častice v intervale (0; 25) alebo (-25; 0) majú tendenciu vzájomne flokulovať vplyvom prítomnosti Van der Waalsových síl. Hodnoty Zeta potenciálu vzorky z Bohúňova vypovedajú o menšej tendencii vzájomného zhlukovania.

Chemické zloženie

Kvalitu minerálnych plnív významne ovplyvňuje chemické zloženie. Pomocou chemických analýz sme získali zloženie mramorového mikromletého plniva Bo-1 (tab. 2). Hodnoty hlavných oxidov vybraných prvkov sú určujúcimi kritériami na zaradenie mramorov do kvalitatívnych tried.



Obr. 6. Grafické zobrazenie hodnôt Zeta potenciálu Bo-1 s výslednou číselnou hodnotou vypočítanou aritmetickým priemerom čiastkových meraní.

Fig. 6. Graphical visualization of the Zeta potential Bo-1 with final value determined as an arithmetic mean from the partial measurements.

Na základe tejto skutočnosti bolo plnivo Bo-1 porovnané s hodnotami hlavných oxidov v STN 72 1217. Hodnota detekčného limitu Fe_2O_3 (0,04 hm. %) je nad hornou hranicou určenia prvej kvalitatívnej triedy. Vzorka Bo-1 z pohľadu chemického zloženia spĺňa kvalitatívne kritériá na výrobu minerálnych plnív do papierov.

Fyzikálno-optické parametre laboratórných hárkov papiera

Prvé tri fyzikálno-optické parametre laboratórných hárkov papiera (tab. 3) vyjadrujú optické vlastnosti hárkov merané spektrofotometrom. Belosť je vyjadrená ako priemerná hodnota limitného činiteľa žiarivosti. Papier bez plniva dosiahol hodnotu 78,5 %. Papier plnený plnivom Bo-1 mal belosť 81 %. Koeficient absorpcie svetla v prípade papiera bez plniva dosiahol hodnotu 0,3 m^2/kg . Papier s plnivom Bo-1 mal hodnotu 0,38 m^2/kg . Veľkosť koeficientu rozptylu svetla je určujúcim kritériom opacity papierov. Laboratórny hárok bez plniva mal koeficient rozptylu svetla 32,3 m^2/kg a s plnivom Bo-1 42,3 m^2/kg (opacita 90,5 %).

Ďalšie výsledky sú zamerané na vlastnosti fyzikálneho charakteru hárkov a plnív. Jednou z určujúcich vlastností bola retencia plniva. Percentuálne vyjadrenie hmotnosti častíc zachytených na buničínové vlákna (retencia) dosiaholo v prípade vzorky Bo-1 63,7 %. Stanovením zvyšku po žíhaní bola určená prítomnosť anorganických látok v papieri. Hárok bez plniva dosiahol zvyšok po žíhaní 0,44 %, v papieri s plnivom Bo-1 bolo 21,65 %. Rozdiel prítomnosti anorganických látok v papieri s plnivom a v papieri bez plniva vyjadroval hodnotu celkového obsahu plniva v papieri. Hárok Bo-1 dosiahol hodnotu 21,2 %. Ostatné vlastnosti (tab. 3) určujú obsah plniva v suspenzii zmesi a prídavok plniva k vláknám na splnenie podmienky celkového obsahu plniva v papieri.

Morfológia a spôsob viazania častíc na vlákna

Pri SEM boli analyzované líčne strany laboratórných hárkov. Hárok bez prídavku plniva (obr. 7a, b) predstavoval sieť navzájom pospájaných buničínových vlákien rôznych

Tab. 2
Chemické zloženie minerálnych plnív
(*PDL – pod detekčným limitom)
The chemical composition of mineral fillers
(*PDL – below the detection limit)

	Bo-1	hm. %
CaO		56,05
MgO		0,02
SiO_2		0,04
Al_2O_3		PDL*
Fe_2O_3		PDL*
MnO		PDL*
LOI		43,8
Suma		99,91

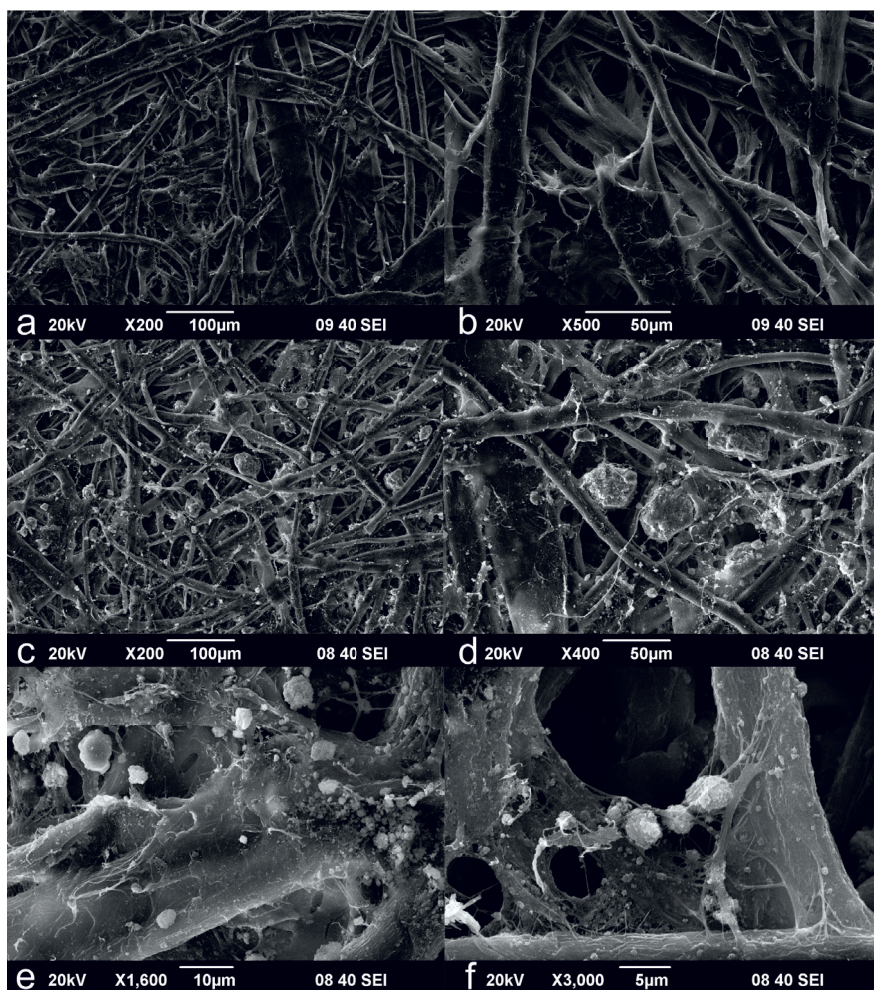
Tab. 3
Hodnoty fyzikálno-optických parametrov laboratórných hárkov papiera
Physical-optical parameters of the laboratory sheets

Parameter		Vyjadrenie v jednotkách	Papier bez plniva	Papier s plnivom Bo-1
Belosť	priemer	%	78,5	81,0
	smerodajná odchýlka		0,4	0,6
Koeficient rozptylu svetla		m^2/kg	32,3	43,2
Koeficient absorpcie svetla		m^2/kg	0,30	0,38
Plošná hmotnosť papiera		g/m^2	$79,6 \pm 0,6$	$80,0 \pm 0,6$
Prídavok plniva na vlákna		%	0	50
Obsah plniva v suspenzii zmesi		%	0	33,3
Obsah zvyšku po žíhaní		%	0,44	21,65
Obsah plniva v papieri		%	0	21,2
Retencia plniva		%	–	63,7

rozmerov. Orientácia vlákien mala rôzny priebeh. Na niektorých vláknach boli pozorované drobné „výčnelky“ vystupujúce z primárnej štruktúry vlákna, ktoré sa stali účinnými pascami pre aplikované plnivo. Po pridaní plniva Bo-1 k buničínovým vláknám bola pozorovaná pomerne rovnomerná distribúcia v zastúpení rôzne veľkých častíc (obr. 7c, d). Rozmerovo väčšie častice boli umiestnené do medzivláknových priestorov, kde dochádzalo k ich mechanickému zachytávaniu. Fixácia častíc menších rozmerov bola dominantne lokalizovaná na povrchu vlákien. Tvar rozmerovo väčších častíc plniva Bo-1 bol dominantne oválny s viditeľnými hranami. S postupnou redukcii veľkosti dochádzalo k zaočleniu častíc, ktoré v niekoľkomikrónoch rozmeroch prejavovali znaky flokulácie (obr. 7e, f).

Diskusia

Výroba mikromletého plniva Bo-1 (prvá etapa) bola realizovaná suchou metódou v planetárnom mlyne Pulverisette 6 volfrámovo-karbidovými guľôčkami s priemerom 10 mm, pričom otáčky prístroja boli nastavené na 500 rpm. Guzzo et al. (2014) sa zaoberajú vhodne



Obr. 7. Zobrazenie laboratórnych hárkov v rastrovom elektrónovom mikroskope. a, b – papier bez plniva; c, d – papier s plnivom Bo-1; e, f – detail na veľkosť a tvar častíc.

Fig. 7. Laboratory sheets in a scanning electron microscope. a, b – paper without filler; c, d – paper filled with Bo-1; e, f – detail on size and shape of particles.

zvoleným časom mletia a veľkosťou mlecích guľôčok v lanetárnom mlyne. Z ich zistení vyplýva, že stupeň mletia klesá s výskytom väčšej aglomerácie častíc pod $20\ \mu\text{m}$. Na dosiahnutie požadovanej frakcie bol zvolený dlhší čas mletia a znížili sa otáčky prístroja. Na základe práce Guzzoa et al. (2014) vznikla idea realizácie experimentu zameraného na porovnanie plniva z hladiska dĺžky času mletia (druhá etapa). Experiment prebehol vo vysokoenergetickom planetárnom mlyne TB-2 s mlecími guľôčkami na báze ZrO_2 . Otáčky prístroja (500 rpm) boli nastavené identicky s prvou etapou mletia. Výsledkom obidvoch mlecích etáp bola frakcia mikromletého mramoru skúmaná laserovým analyzátorom Mastersizer 2000.

V snahe eliminovať veľkostnú variabilitu plniva Bo-1 sme použili metódu na princípe Stokesovho zákona, ktorá odstránila častice väčších rozmerov. Z distribučnej krivky (obr. 4a) je viditeľný objemový pokles častíc väčších rozmerov, ktorý je stále neporovnateľný s úzkym veľkostným intervalom dosiahnutým vďaka cyklónovým metódam separácie častíc.

Výsledky druhej etapy mletia priniesli niekoľko zaujímavých zistení. Prvým, vyplývajúcim z distribučných kriviek, bolo zistenie dôležitosti voľby vhodného mlecieho média. Volfrámovo-karbidové guľôčky sa ukázali ako vhodnejšia al-

ternatíva so splnením podmienky identických technologických parametrov a času mletia (10 min.). Nevýhodou bola kontaminácia plniva volfrámom, ktorý však nemal výrazný negatívny vplyv na kvalitatívne vlastnosti plniva. Ďalším zistením bola rozdielnosť správania sa plniva z hladiska dĺžky času mletia. Táto skutočnosť mohla byť spôsobená niekoľkými dôvodmi. Prvý dôvod by mohol spočívať v prítomnosti dynamickej rekryštalizácie spôsobujúcej štruktúrnú nehomogenitu mramoru. Mechanická deštrukcia suroviny by v tomto prípade mohla narušiť súdržnosť veľkostne rozdielnych častíc (Bo-1), ktoré by sa vzájomne odčlenili. Ďalším dôvodom v tomto procese môže byť nedodržanie presných metodických postupov, napr. vhodný čas rozptýlenia častíc ultrazvukom. Z grafických výstupov je možná interpretácia potvrdzujúca štúdiu Guzzoa et al. (2014) a hovoriaca o nepriamo úmernej zmene veľkosti častíc mletím od určitého veľkostného intervalu.

V dôsledku nábojovej bilancie je povrch väčšiny častíc plniva nabitý. Ak sa takáto častica nachádza v kvapaline, povrchový náboj spôsobí vznik elektrickej dvojvrstvy. Vnútrná časť (Sternova vrstva) je tvorená silne viazanými iónmi. Vonkajšia (difúzna) vrstva iónmi, ktoré majú slabšie väzby. Hranica vonkajšej vrstvy nesie elektrokinetický náboj, ktorý sa nazýva Zeta potenciál (www.xray.cz;

Krkoška et al., 2014; Burke a Renaud, 2003). Hodnoty Zeta potenciálu sa pohybujú v rozsahu +100 mV až -100 mV. Častice s hodnotami Zeta potenciálu väčšími ako +25 mV alebo menšími ako -25 mV majú vysoký stupeň stability. Naopak, častice s hodnotami Zeta potenciálu v intervale (0; 25) alebo (-25; 0) majú tendenciu vzájomne sa zhlukovať a flokulovať – prítomnosť Van der Waalsových síl (Krkoška et al., 2014; Burke a Renaud, 2003; www.cdn.shopify.com). Podľa publikácie Krkošku et al. (2014) začiatky koagulácie sú viazané na interval v rozsahu (20; 3 mV), pričom maximálne hodnoty sú dosiahnuté v numerických hodnotách Zeta potenciálu najtesnejších pri 0. Finálna hodnota Zeta potenciálu môže byť závislá od rôznych špecifických faktorov. Medzi najdôležitejšie patrí pH prostredie, špecifický povrch plniva, teplota a hodnota dielektrickej konštanty kvapalného prostredia. V dôsledku zlepšenia kvality retenčných vlastností plnív boli experimentálne testované mnohé chemicky upravené aditíva. Zistilo sa, že flokulácia je ľahko modifikovateľná škrobmi, polyakrylátmi, polyamidmi a pod. (Polčík, 2010).

Koeficient rozptylu svetla (sr) a koeficient absorpcie svetla (kr) sú optické parametre merané spolu s belosťou v laboratórnych hárkoch papiera s použitím plniva z Bohúňova. Sr je funkciou fyzikálnej štruktúry a kr funkciou chemického zloženia látky (Kubelka a Munk, 1931). Koeficient rozptylu svetla má dve zložky, a to index lomu látky, ktorá rozptyl svetla spôsobuje, a celkový povrch, na ktorom rozptyl prebieha.

K dôležitým vlastnostiam plnív patria veľkosť a tvar častíc. Veľkosť pri papierenských plnivách sa pohybuje v rozpätí mikrónových hodnôt (najčastejšie cca 1 – 10 μm). Tvar GCC (Ground Calcium Carbonate) častíc býva prevažne klencového tvaru, čo spôsobuje pórovitosť papiera (Alén, 2007). Výskyt kalcitu je najmä vo forme prízium, romboédrov a skalenoédrov. Romboédrické kryštály spôsobujú väčší svetelný rozptyl papiera, pričom skalenoédrické a prizmatické formy jeho hodnotu negatívne ovplyvňujú, čím rastie celková opacita (Häggblom a Komulainen, 2006). Zmenšovanie veľkosti častíc spôsobuje nárast optických nehomogenít a celkovo ovplyvňuje hodnotu špecifického koeficientu svetla. Z doterajších výskumov je potvrdené, že veľkosť a morfológia častíc sú hlavnými určujúcimi kritériami fyzikálno-optických vlastností laboratórnych hárkov papiera (Schurz, 1972; Kozmál, 1966; Fairchild, 1992). Na základe výsledkov analýz je možné konštatovať, že aj v tomto prípade sa potvrdila táto skutočnosť. Na plnenie háрку Bo-1 bola použitá mikromletá frakcia bez akejkoľvek následnej úpravy. Nehomogénna veľkosť častíc sa prejavila najmä pri fyzikálno-mechanickej vlastnosti plniva. Retencia plniva v papieri môže prebiehať dvomi spôsobmi. Prvým spôsobom je mechanické zachytávanie častíc v medzivláknových priestoroch a na ich povrchových diskontinuitách. Druhým je fixácia na základe fyzikálno-chemických síl (Londonove a Van der Waalove sily; Schurz, 1972). Veľkostná variabilita testovaného plniva Bo-1 mala za následok uplatnenie obidvoch fixačných procesov. Treba poznamenať, že pri rastrovacej elektrónovej mikroskopii bola študovaná len jedna strana papiera. Pri nátoky papieroviny a implikácii plniva môže dochádzať k primárnemu zachyteniu väčších častíc, ktoré nepreniknú do spodnej časti papiera. Z toh-

to dôvodu je v niektorých situáciách pozorovateľný rozdiel medzi vzájomne inverznými stranami. Veľkosť a tvar častí môže mať vplyv okrem retencie aj na časť ostatných parametrov testovacích hárkov (koeficient rozptylu svetla, belosť, mechanická pevnosť). Optické vlastnosti (belosť, koeficient rozptylu svetla) úzko súvisia so špecifickým povrchom častíc. Čím viac častice zmenšujeme, tým je veľkosť povrchu väčšia a zmena vlastností výraznejšia. Rozmerovo veľké častice plniva Bo-1 mechanickým zachytávaním v mnohých prípadoch zabránili fyzikálno-chemickému fixovaniu menších častíc na povrchu vlákien. Táto skutočnosť viedla k zníženiu celkového špecifického povrchu, a teda aj k celkovému ovplyvneniu optických vlastností. Danú skutočnosť sme potvrdili zvýšením špecifického povrchu častíc plniva čiastočným odstránením veľkej frakcie (separačnou metódou na princípe Stokesovho zákona). Hoci stúpila belosť len nepatrne (okolo 1 %), voľbou vhodnej separačnej metódy (napr. cyklónovými metódami) môžeme docieľiť priaznivejšie výsledky. Rozdiely v meraniach belosti boli spôsobené kompozičnou diferenciou testovaného plniva. V prvom prípade išlo o samotné mramorové plnivo, zatiaľ čo v druhom prípade bolo plnivo súčasťou meraného laboratórneho háрку papiera. Vzniknutý rozdiel (4 – 6 %) bol spôsobený použitím sulfátovej, smrekovo-eukalyptovej buničiny, ktorá bola opticky tmavšia a spôsobila redukciu meranej belosti.

Záver

Najpreberanejším problémom pri aplikácii plnív do papierov bola variabilita veľkosti častíc. Veľkostná nehomogenita sa ukázala ako hlavný modifikátor fyzikálno-optických parametrov (retencia, belosť, opacita, koeficienty rozptylu a absorpcie svetla) laboratórnych hárkov papiera. Prínosom boli testovania veľkosti a distribúcie častíc s porovnávaním metodických postupov.

Nároky výrobcov a odberateľov sú pri výrobe papiera určené dohodou. Z tohto pohľadu by plnivo Bo-1 pri voľbe správnej metódy mletia a aplikácii vhodného separačného postupu na dosiahnutie veľkostnej homogenity (cyklónová separácia) mohlo byť sériovo použité do papiera. Na druhej strane prípadnú ťažbu mramorov limituje pomerne malá veľkosť ložiska (100 x 50 x 30 m), čo nepredstavuje ekonomicky efektívne využitie. Menšie zásoby chemicky čistých mramorov sú potenciálne využiteľné ako krátkodobé surovinné zdroje pre farmaceutický a kozmetický priemysel.

Podakovanie. Vyslovujeme podakovanie prof. RNDr. Petrovi Balážovi, DrSc., z Ústavu geotechniky SAV v Košiciach, doc. Petrovi Billikovi, PhD., z Katedry anorganickej chémie PriF UK v Bratislave, prof. Ing. Karolovi Jesenákov, CSc., z Katedry anorganickej chémie PriF UK v Bratislave, Mgr. Lukášovi Gálovi, PhD., z Fakulty chemických a potravinárskych technológií STU v Bratislave, Ing. Ondrejovi Hanzelovi, PhD., z Ústavu anorganickej chémie SAV v Bratislave, Ing. Jurajovi Gigacovi, PhD., z Výskumného ústavu papiera a celulózy, a. s., v Bratislave, Ing. Erichovi Novákovi, CSc., zo spoločnosti Civesť Slovakia, s. r. o., vo Veľkých Levároch a Mgr. Nataši Halašiovej z Ústavu vied o Zemi v Banskej Bystrici. Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV LPP-0109-09, APVV-0081-10, APVV-0546-11 a grantu VEGA 1/0079/15.

References

- ALÉN, R., 2007: Papermaking Science and Technology. Book 4. *Papermaking Chemistry*. Jyväskylä: Fapet Oy, Finland, 28 – 55.
- BAJTOŠ, P., ČIČMANOVÁ, S., DOJČÁKOVÁ, V., ĐUROVE, J., KAROLI, S., LAJČÁK, Š., MAŠLÁR, E. & PRAMUKA, S., 1996: Bohúňovo – prieskum ložiska sadrovca, vyhladávací ložiskový prieskum – hydrogeologická časť. *Manuskript. Archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 77 s.
- BALCÁREK, P., 1984: Ložiska minerálnych plnív v sileziku. Diplomová práca. *Manuskript. Archív Českej geologickej služby, Praha*, 47 s.
- BURKE, T. & RENAUD, S., 2003: Applying charge measurements to papermaking. *TAPPI Spring Technical Conference & Trade Fair*, 10 p.
- ČECHOVSKÁ, K. & DERCO, J., 2006: Chemicko-technologická charakteristika vápencov Slovenska a ich produktov. In: *Hroncová, Z., Vavrová, J., Janega, A., Kánová, E. & Tuček, L. (eds.): Súčasný trendy a problémy vo výskume nerudných nerastných surovín. Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 104 – 113.
- DIANIŠKA, I., TOMÁŠIKOVÁ, Z. & VALKO, P., 1984: Gemerská Hôrka – Bohúňovo – surovina: anhydrit, sadrovec, vyhladávací prieskum. Záverečná správa a výpočet zásob. *Manuskript. Archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 130 s.
- FAIRCHILD, G. H., 1992: Increasing the filler content of PCC-filled alkaline papers. *Tappi Journal*, 75, 8, 85 – 90.
- GAÁL, L., 1982: Zhodnotenie konodontovej mikrofauny vrtu MEL-1, úsek od 0,0 do 1 889,0 m. Čiastková záverečná správa. *Manuskript. Archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 12 s.
- GAÁL, L., 1987: Súčasný otázky stratigrafie meliatskej skupiny. *Geol. Práce, Spr.*, 86, 143 – 156.
- GUZZO, L. P., SANTOS, B. J. & DAVID, C. R., 2014: Particle size distribution and structural changes in limestone ground in planetary ball mill. *International Journal of Mineral Processing*, 126, 41 – 48.
- HARAZIM, S., 1982: Projekt geologicko-průzkumných prací Lipová Lázně – Na Pomezí. Projekt GP, Ostrava.
- HARAZIM, S., TEISLER, O. & ZÁBRODSKÝ, K., 1985: Lipová Lázně – Na Pomezí. *Manuskript. Archív Českej geologickej služby, Praha*, 73 s.
- HÄGGBLUM-AHNGER, U. & KOMULAINEN, P., 2006: Kemiällinen metsäteollisuus II. Paper in ja kartongin valmistus. 5th edition. Jyväskylä: Opetushallitus. In: *Grönfors, J. (ed.) 2010: Use of fillers in paper and paperboard grades. Final thesis*, 36 p.
- HU, Z., SHAO, M., LI, H., CAI, Q., ZHANG, X. & DENG, Y., 2009: Synthesis of needle-like aragonite crystals in the presence of magnesium chloride and their application in papermaking. *Advanced Composite Materials*, 18, 4, 315 – 326.
- ISO 9416, 2009: Paper – Determination of light scattering and absorption coefficient (using Kubelka-Munk theory). *International standard. SÚTN, Bratislava*, 9 s.
- JEHLIČKA, J., ŠTASTNÁ, A. & PŘIKRYL, R., 2008: Raman spectral characterization of dispersed carbonaceous matter in decorative crystalline limestone. *Karlova univerzita, Praha*, 6 s.
- KALENDA, F., OLSAŘ, J. & TIŠNOVSKÁ, V., 1999: Přehodnocení zásob výhradního ložiska Horní a Dolní Lipová. *Manuskript. Archív Českej geologickej služby, Praha*, 30 s.
- KOZMÁL, F., 1966: Výroba papiera v teórii a praxi 2. *Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava*, 542 s.
- KOZUR, H., 1991: The geological evolution at the western end of the Cimmerian ocean in the Western Carpathians and Eastern Alps. *Zbl. Geol. Paläont.*, T. 1, 1, 99 – 121.
- KOZUR, H. & MOCK, R., 1973: Die Bedeutung der Trias-Conodonten für die Stratigraphie und Tektonik der Trias in den Westkarpaten. *Geol. Paläont. Mitt.*, 3, 2, 1 – 14.
- KRKOŠKA, P., PANÁK, J., HANUS, J., VIZÁROVÁ, K. & ŠUTÝ, Š., 2014: Technológia výroby papiera. 2. vyd. *Slovenská technická univerzita, Bratislava*, 649 s.
- KUBELKA, P. & MUNK, F., 1931: Ein Beitrag zur Optik der Farbanstiche. *Z. techn. Physik*, 12, 593 – 601.
- KUDÉLÁSEK, V., PROCHÁZKA, J., SYNEK, V., ŠČOBÁK, M. & ZÁBRODSKÝ, K., 1994: Záverečná správa podrobného a vyhladávacího prízkumu Lipová Lázně – Na Pomezí. *Manuskript. Archív Českej geologickej služby, Praha*, 54 s.
- LAUFMANN, M. & FORSBLOM, M., 2000: GCC vs. PCC as the primary filler for uncoated and coated wood-free paper. *Tappi Journal*, 76, 5, 1 – 13.
- MELLO, J., 1997: Geodynamický vývoj vnútorných Západných Karpát počas mladšieho paleozoika až jury. Čiastková záverečná správa. *Manuskript. Archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 50 s.
- MELLO, J., 2004: Mezozoické sedimentárne panvy vnútorných Západných Karpát. In: *Elečko M.: Tektonogéza sedimentárnych panví Západných Karpát. Manuskript. Archív ŠGÚDŠ, Bratislava*, 64 s.
- MELLO, J., VOZÁROVÁ, A., GARGULÁK, M., KÁČER, Š., ŠUCHA, V., ĐURKOVIČOVÁ, J., GÉCZOVÁ, M., HLŔŠKOVÁ, Z., ONDREJIČKOVÁ, A., REPČOK, I., STRNIŠTĚ, K., HUSÁK, L. & MADARÁS, J., 1994: Vyhodnotenie štruktúrneho vrtu DRŽ-1. Čiastková záverečná správa. *Manuskript. Archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 109 s.
- MELLO, J. (ed.), ELEČKO, M., PRISTAŠ, J., REICHWALDER, P., SNOPOK, L., VASS, D., VOZÁROVÁ, A., GAÁL, L., HANZEL, V., HÓK, J., KOVÁČ, P., SLAVKAY, M. & STEINER, A., 1997: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského krasu 1 : 50 000. *Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 255 s.
- MICHEL, J., TABAK, J. & SMIEŠKOVÁ, K., 1986: Slovensko – kamenivo pre biele a farebné betóny. Záverečná správa. *Manuskript. Archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 85 s.
- POLČÍK, M., 2010: Sledování nanášení barviva pomocí měření Zeta-potenciálu. *Chemmagazín*, 4, XX, 28 – 29.
- ROZLOŽNÍK, O., 1977: Výsledky vyhladávacího prieskumu sadrovca pri Bohúňove. Čiastková záverečná správa. *Manuskript. Archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 69 – 71.
- SCHURZ, J., 1972: Das Österreichische Papier. In: *Blažej, A. & Krkoška, P., 1989: Technológia výroby papiera. 1. vyd. Vyd. Alfa, Bratislava*, 571 s.
- STN 72 1217, 1992: Vápeneč, dolomit, kvalita. *SÚTN, Bratislava*, 5 s.
- STN EN ISO 638, 2009: Papier, lepenka a buničiny. Stanovenie obsahu sušiny. Metóda sušenia v sušiarňi. *SÚTN, Bratislava*.
- STN ISO 5264-1, 1993: Buničiny. Laboratórne mletie. Časť 1: Metóda vo Valley holandri. *SÚTN, Bratislava*.
- STN EN ISO 5267-1, 2001: Buničiny. Určenie odvodňovacej schopnosti. Časť 1: Metóda Schopper-Rieglera. *SÚTN, Bratislava*.
- STN ISO 1762, 2009: Papier, lepenka a buničiny. Stanovenie zvyšku (popola) po žihaní pri teplote 525 °C. *SÚTN, Bratislava*, 4 s.
- STN ISO 536, 2012: Papier a lepenka. Určenie plošnej hmotnosti. *SÚTN, Bratislava*, 11 s.
- STN ISO 2470-1, 2010: Papier, lepenka a buničiny. Meranie difúzneho činiteľa odrazu v modrej oblasti spektra. Časť 1: Podmienky vnútorného denného svetla (belosť podľa ISO). *SÚTN, Bratislava*, 16 s.
- SUCHÁR, A., NOVYSEDLÁK, J. & VALKO, P., 1970: Záverečná správa a výpočet zásob Jelšava – Rožňava stavebný a dekoračný kameň. *Manuskript. Archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 59 s.
- TABAK, J., FERIANČÍK, E. & DOMANICKÝ, A., 1997: Nerastné suroviny pre prípravu minerálnych plnív. *Manuskript. Archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 91 s.
- TĚHNÍK, V. & NEČAS, R., 2011: Uplatnění vápencové suroviny z hlediska kvality v různých průmyslových odvětvích. *Výskumný ústav stavebných hmot, a. s., Brno*, 12 s.
- Zeta potential analysis of nanoparticles, 2012; available on: https://cdn.shopify.com/s/files/1/0257/8237/files/nanoComposix_Guidelines_for_Zeta_Potential_Analysis_of_Nanoparticles.pdf.
- ZHAO, Y. L., HU, Z. S., RAGAUSKAS, A. & DENG, Y. L., 2005: Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler. *Tappi Journal*, 4, 2, 3 – 7.
- <http://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/zeta.htm> [stiahnuté 9. 2. 2014].
- www.cdn.shopify.com [stiahnuté 29. 1. 2015]
- www.myprintguide.org [stiahnuté 21. 1. 2015]
- www.techkon.com [stiahnuté 21. 1. 2015]

Testing the suitability of a marble from Bohúňovo (Slovakia) as a micronized filler into the paper

Technological paper is focused on a qualitative evaluation of marbles from the Bohúňovo locality (sample Bo-1) as a filler for papermaking. The most discussed problem concerned the particle size distribution, which shows as a crucial for qualitative properties. Inhomogeneity of particles (in the case of Bo-1 sample), being revealed by the laser analyser and SEM, has indicated not only the size differences of individual particles, but also the differences in their shape. These differences represent the main factors, causing decrease of the mechanical-optical paper properties such as retention, whiteness, light scattering and absorption coefficients. Chemical analyses of the most important oxides for the papermaking (Fe_2O_3 , Al_2O_3 and SiO_2) by ICP-AES manifested "chemical purity" of the marble from the Bohúňovo locality. So the particle size distribution seems to be the most essential problem for the

paper filler quality in this case. Our testing focused on the separation method was based on Stokes principles.

The next treated subject involves a right choice of a milling machine and a milling medium, which can be important for the particle size distribution and shape. The planetary mill Pulverisette 6 (wolfram-carbide balls) appeared as more appropriate for the milling process than the planetary mill TB-2 (zirconium dioxide balls). Differences in the particle size distribution can be related with not exactly the same milling time too. The possible negative reason could be represented also by a dynamic recrystallization as an additional process, influencing the marbles microstructure. In addition of discussed topics, this article is dealing with the advanced technology and links between mineralogical and technological conditions, which can be applied as a manual for a future appraisal of calcium carbonate fillers for the papermaking.