

# Industrijska primjena kalcijevog karbonata u proizvodnji mineralnog papira

---

Đidara, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2020

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:485608>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-27**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET  
DIPLOMSKI STUDIJ RUDARSTVA

**INDUSTRIJSKA PRIMJENA KALCIJEVOG KARBONATA  
U PROIZVODNJI MINERALNOG PAPIRA**

Diplomski rad

Tomislav Didara

R249

Zagreb, 2020.



KLASA: 602-04/20-01/182  
URBROJ: 251-70-03-20-2  
U Zagrebu, 15.09.2020.

**Tomislav Đidara, student**

## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju Vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/20-01/182, UR. BROJ: 251-70-03-20-1 od 25.06.2020. godine priopćujemo temu diplomskog rada koja glasi:

### INDUSTRIJSKA PRIMJENA KALCIJEVOG KARBONATA U PROIZVODNJI MINERALNOG PAPIRA

Za voditelja ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o diplomskom ispitu doc. dr. sc. Tomislav Korman, docent Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

  
(potpis)

Doc.dr.sc. Tomislav Korman

(titula, ime i prezime)

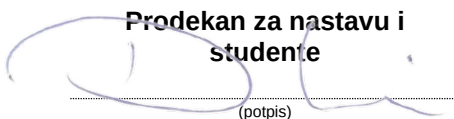
**Predsjednik povjerenstva za  
završne i diplomske ispite**

  
(potpis)

Doc. dr. sc. Dubravko  
Domitrović

(titula, ime i prezime)

**Prodekan za nastavu i  
studente**

  
(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Dalibor  
Kuhinek

(titula, ime i prezime)

## **Zahvala**

Veliku zahvalnost dugujem svom mentoru dr.sc. Tomislavu Kormanu koji mi je svojim stručnim znanjem i strpljenjem pomogao pri izradi diplomskog rada, ali i svojim savjetima podržavao moje ideje i pomogao mi da se kroz studij usmjerim u dobrom smjeru.

Također, ovim putem želim se zahvaliti i dr.sc. Igoru Majnariću. izvanrednom profesoru Grafičkog fakulteta, koji je izdvojio svoje dragocjeno vrijeme i pomogao mi pri izradi ovog diplomskog rada.

Želim se zahvaliti i svim profesorima Rudarsko – geološko – naftnog fakulteta koje sam upoznao tijekom svoga studija koji su me svojim znanjem, iskustvom i savjetima usmjeravali i u jednu ruku pripremali na ono što dolazi nakon završetka fakultetskog života. Vaši savjeti izgradili su me i kao osobu i kao budućeg inženjera rudarstva i na tome sam Vam zahvalan.

Najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima, bratu Marku, djevojci Karli, ostaloj obitelji i svim svojim bliskim prijateljima i kolegama koji su me podržavali i bili uz mene kada je bilo i teško i lako te sam uz njihovu pomoć priveo studij kraju.

Hvala na svemu i SRETNO!

## INDUSTRIJSKA PRIMJENA KALCIJEVOG KARBONATA U PROIZVODNJI MINERALNOG PAPIRA

Tomislav Đidara

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet  
Zavod za rudarstvo i geotehniku  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

### Sažetak

Kalcijev karbonat sastavni je dio vapnenaca, krede i mramora, što ga čini jednim od najzastupljenijih materijala u svijetu. Također, kalcijev karbonat ima vrlo široku primjenu u raznim industrijama kao što su medicina, prehrambena industrija, poljoprivreda, šumarstvo, graditeljstvo, zaštita okoliša, kemijska industrija i mnoge druge. Ovaj diplomski rad će se koncentrirati na primjenu kalcijevog karbonata kao punilo u proizvodnji mineralnog papira. Mineralni papir ili poznatiji kao eng. „Stone paper“ ili „Rich mineral paper“ je pretežito napravljen od samo dva sastojka, fino mljevenog kalcijevog karbonata i plastike visoke gustoće.

Ključne riječi: rudarstvo, kalcijev karbonat, mineralni papir, plastika visoke gustoće, polietilen

Završni rad sadrži: 41 stranica, 10 tablica, 24 slika i 11 referenci.

Jezik izvornika: Hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr.sc. Tomislav Korman, docent RGNF

Pomogao pri izradi: Dr.sc. Igor Majnarić, izvanredni profesor Grafičkog Fakulteta

Ocjenjivači: Dr.sc. Tomislav Korman, docent RGNF  
Dr.sc. Trpimir Kujundžić, redoviti profesor RGNF  
Dr.sc. Mario Klanfar, docent RGNF

## INDUSTRIAL APPLICATION OF CALCIUM CARBONATE IN MINERAL PAPER PRODUCTION

Tomislav Đidara

Thesis completed at: University of Zagreb  
Faculty of mining, Geology and Petroleum Engineering  
Department of mining engineering and geotechnics  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

### Abstract

Calcium carbonate is an integral part of limestone, chalk and marble, making it one of the most abundant material in the world. Also, calcium carbonate has a very wide application in various industries such as pharmaceuticals, food industry, agriculture, forestry, construction, environmental protection, chemical industry and many others. This thesis will concentrate on the application of calcium carbonate as a filler in the production of mineral paper. Mineral paper or better known as „Stone paper“ or „Rich mineral paper“ is mostly made of only two ingredients, finely ground calcium carbonate and high-density plastic.

Keywords: mining, calcium carbonate, mineral paper, high density plastic, polyethylene

Thesis contains: 41 pages, 10 tables, 24 figures i 11 references.

Original in: Croatian

Archived in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisors: PhD, Tomislav Korman, assistant professor at RGNF

Tech. assistance: PhD, Igor Majnarić, associate professor at Faculty of Graphic Arts

Reviewers: PhD, Tomislav Korman, assistant professor at RGNF  
PhD, Trpimir Kujundžić, professor at RGNF  
PhD, Mario Klanfar, assistant professor at RGNF

Defence date: September 22, 2020, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

## SADRŽAJ

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 1. UVOD .....                                                | 1  |
| 2. KALCIJEV KARBONAT .....                                   | 2  |
| 2.1. Geneza kalcijevog karbonata .....                       | 3  |
| 2.2. Svojstva kalcijevog karbonata .....                     | 4  |
| 2.3. Eksploatacija i proizvodnja u Republici Hrvatskoj ..... | 7  |
| 2.4. Svojstva i primjena punila u industriji papira .....    | 9  |
| 3. PLASTIKA (POLIETILEN VISOKE GUSTOĆE) .....                | 13 |
| 4. MINERALNI PAPIR .....                                     | 15 |
| 4.1. Karakteristike RPD i RBD mineralnog papira .....        | 15 |
| 4.2. Temeljna svojstva mineralnog papira .....               | 17 |
| 4.2.1. Fotorazgradivost .....                                | 20 |
| 4.2.2. Recikliranje .....                                    | 21 |
| 4.3. Utjecaj na okoliš .....                                 | 21 |
| 4.4. Proces proizvodnje .....                                | 22 |
| 5. LABORATORIJSKA ISPITIVANJA NA MINERALNOM PAPIRU .....     | 24 |
| 5.1. Diskusija .....                                         | 30 |
| 6. ZAKLJUČAK .....                                           | 32 |
| 7. POPIS LITERATURE .....                                    | 33 |

## POPIS TABLICA

|                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablica 2-1 Klasifikacija vapnenca po čistoći (Vrkljan, 2010.) .....                                                             | 5  |
| Tablica 2-2 Svojstva i udio punila u pojedinim vrstama papira (Vrkljan, 2010.) .....                                             | 10 |
| Tablica 2-3 Neka od svojstava punila u papiru (Vrkljan, 2010.) .....                                                             | 11 |
| Tablica 4-1 Tehnička svojstva papira za tip RPD (Stone Paper Italia, 2020.) .....                                                | 16 |
| Tablica 4-2 Tehnička svojstva papira za tip RBD (Stone Paper Italia, 2020.).....                                                 | 16 |
| Tablica 4-3 Utjecaj mineralnog papira na okoliš i usporedba sa recikliranim i djevičanskim<br>papirom (Stone Paper, 2020.) ..... | 22 |
| Tablica 5-1 Temeljna optička svojstva tradicionalnog i mineralnog papira .....                                                   | 26 |
| Tablica 5-2 Vrijednosti neprozirnosti tradicionalnog i mineralnog papira .....                                                   | 28 |
| Tablica 5-3 Vrijednosti indeksa fluorescencije papira .....                                                                      | 29 |
| Tablica 5-4 Vrijednosti obojanosti papira .....                                                                                  | 30 |



## POPIS SLIKA

|                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 2-1 Trend eksploatacije metala i nemetalnih mineralnih sirovina (Vrkljan, 2010.).....                                            | 2  |
| Slika 2-2 Temeljna klasifikacija vapnenaca s obzirom na udio kalcita, dolomita i netopivih<br>komponenti (Vrkljan, 2010.) .....        | 4  |
| Slika 2-3 Proizvodnja kamenoloma i obrada otpadnih materijala (Marras, i dr., 2017) .....                                              | 6  |
| Slika 2-4 Kamenolom Zapužane (Mineral IGM d.o.o., 2020) .....                                                                          | 7  |
| Slika 2-5 Kamenolom Marčan (Zagorje Kamen d.o.o., 2020) .....                                                                          | 8  |
| Slika 2-6 Proizvodnja punila u Gospiću (Calcit Lika d.o.o., 2020) .....                                                                | 8  |
| Slika 2-7 Kamenolom Plano (White Rock d.o.o., 2020) .....                                                                              | 9  |
| Slika 2-8 Svjetska potrošnja karbonatnih minerala u industriji papira (Vrkljan, 2010.).....                                            | 10 |
| Slika 2-9 Stupanj bjeline i neprozirnosti ovisno o udjelu kalcijevog karbonata u papiru<br>(Vrkljan, 2010.) .....                      | 12 |
| Slika 2-10 Mikroskopski prikaz papira bez premaza (gore) i s premazom (dolje) (Vrkljan,<br>2010.) .....                                | 12 |
| Slika 3-1 Upotreba karbonatnih punila za proizvodnju plastike (Vrkljan, 2010.) .....                                                   | 14 |
| Slika 4-1 Usporedba upijanja vode tradicionalnog (lijevo) i mineralnog papira (desno) ...                                              | 17 |
| Slika 4-2 Pisanje po vlažnom tradicionalnom i mineralnom papiru .....                                                                  | 18 |
| Slika 4-3 Paranje tradicionalnog papira (lijevo) i pojava deformacija prilikom paranja kod<br>mineralnog papira (desno) .....          | 18 |
| Slika 4-4 Tretiranje papira jestivim uljem (lijevo) i prikaz otpornosti mineralnog papira na<br>masnoću na donjoj strani (desno) ..... | 19 |
| Slika 4-5 Gorenje tradicionalnog (lijevo) i mineralnog papira (desno) .....                                                            | 19 |
| Slika 4-6 Stanje tradicionalnog (lijevo) i mineralnog papira (desno) nakon gorenja .....                                               | 20 |
| Slika 4-7 Shema proizvodnog procesa mineralnog papira (Indriati i dr., 2020.) .....                                                    | 23 |
| Slika 4-8 Proizvodni proces mineralnog papira (Indriati i dr., 2020.) .....                                                            | 24 |
| Slika 5-1 Uređaj za mjerenje svojstava papira (X - Rite eXact) .....                                                                   | 25 |
| Slika 5-2 Kalibracija na bijeli standard (referentni papir) .....                                                                      | 26 |
| Slika 5-3 Ispitivanje na mineralnom papiru .....                                                                                       | 27 |
| Slika 5-4 Crno/bijeli standard za ispitivanje neprozirnosti .....                                                                      | 27 |
| Slika 5-5 Ispitivanje neprozirnosti .....                                                                                              | 28 |

## POPIS KRATICA

|                         |   |                                                       |
|-------------------------|---|-------------------------------------------------------|
| <i>CaCO<sub>3</sub></i> | - | kalcijev karbonat                                     |
| <i>CaO</i>              | - | kalcijev oksid                                        |
| <i>HDPE</i>             | - | polietilen visoke gustoće (High Density Polyethylene) |
| <i>RPD</i>              | - | mineralni papir s obostranim premazom                 |
| <i>RBD</i>              | - | mineralni karton s obostranim premazom                |
| <i>OBA</i>              | - | indeks fluorescencije (optical brightenss)            |

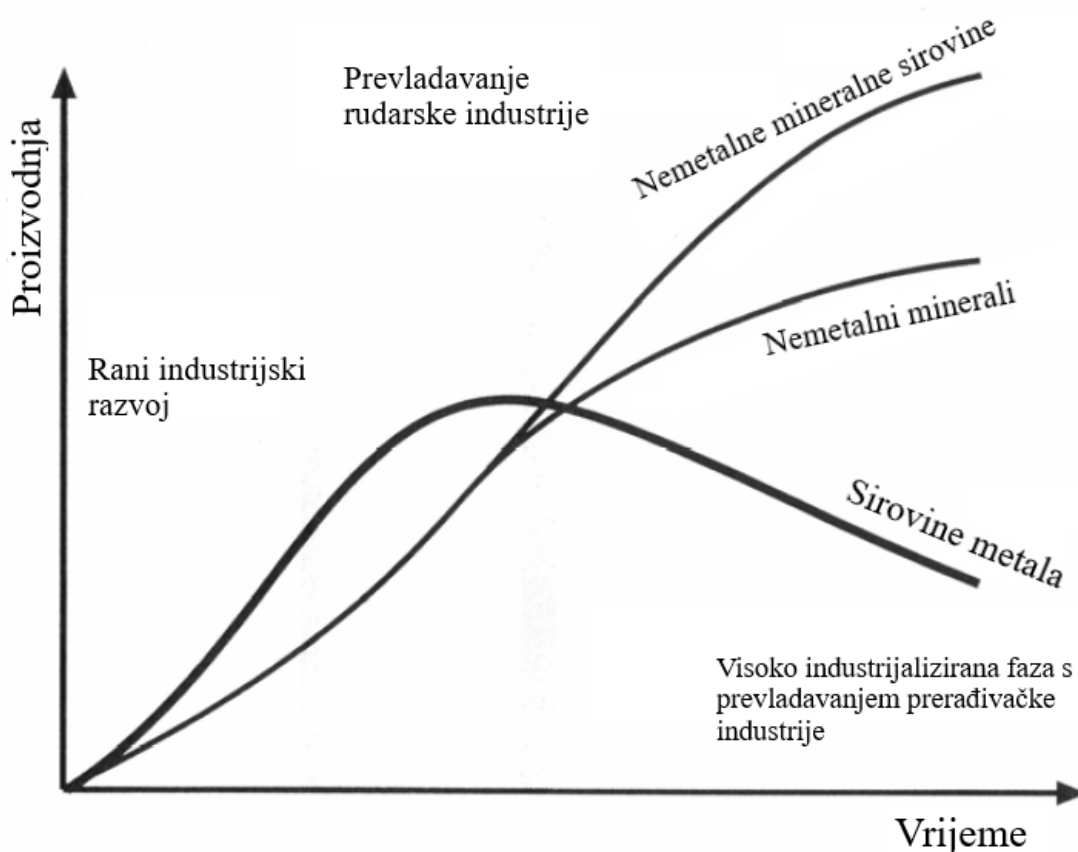
## 1. UVOD

Stupanj razvijenosti neke zemlje može se predložiti razinom proizvodnje i potrošnje nemetalnih mineralnih sirovina. Kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) zbog vrlo širokog područja primjene spada u jednu od najznačajnijih nemetalnih mineralnih sirovina na svijetu. Specifična svojstva kalcijevog karbonata omogućavaju njegovu primjenu u raznim industrijama, kao što su: građevinska industrija, kemijska industrija, poljoprivreda, kiparstvo, služi kao punilo u proizvodnji papira, plastike, boja i lakova pa sve do farmacije. Najčešći prirodni oblici u kojima se pojavljuje kalcijev karbonat su vapnenac, kreča i mramor. Sva tri oblika imaju sličan kemijski sastav, ali razlikuju se u nekoliko vrlo važnih svojstava, a to su gustoća, tvrdoća i bjelina. (Vrkljan, 2010.)

Iako je kalcijev karbonat neizostavna mineralna sirovina u velikom broju industrija, u ovom stručnom radu ta mineralna sirovina najviše će se promatrati u sklopu papirne industrije, a nešto manje u proizvodnji plastike. Razlog tome je činjenica da je mineralni papir proizveden iz dva glavna sastojka, a to su fino mljeveni kalcijev karbonat i plastika visoke gustoće (engl. *High Density Polyethylene* – HDPE). U drugom i trećem poglavlju ovoga rada pobliže su proučena ta dva glavna sastojka mineralnog papira. Za kalcijev karbonat sagledana su poznata i utvrđena ležišta kalcijevog karbonata u Republici Hrvatskoj, a i obratila se i pažnja na neka fizičko – mehanička i kemijska svojstva sirovine. U trećem poglavlju također se ukratko sagledala i plastika visoke gustoće, njena svojstva, proizvodnja te primjena.

## 2. KALCIJEV KARBONAT

Kako je ranije već spomenuto, kalcijev karbonat je sastavni dio stijena kao što su vapnenac, kreda i mramor i grupno se nazivaju nemetalne mineralne sirovine. Na slici 2-1 može se vidjeti trend eksploatacije metalnih i nemetalnih mineralnih sirovina. Jasno je prikazana proizvodnja kroz određeno vrijeme uz napredak industrije. Eksploatacija metala nešto je veća naspram eksploatacije nemetalnih mineralnih sirovinama u početnoj fazi (Rani industrijski razvoj). U trenutku prevladavanja rudarske industrije može se uvidjeti da potreba za eksploatacijom metala opada (razlog su npr. reciklaža i alternativni izvori), a eksploatacija nemetalnih mineralnih sirovina i minerala naglo raste. Ulaskom države u visoko industrijaliziranu fazu gdje prevladava prerađivačka industrija znači da se ta ista država razvila do granice gdje je naglasak na građevinskom sektoru, cestogradnji, zaštiti okoliša itd.

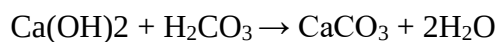
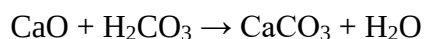


Slika 2-1 Trend eksploatacije metala i nemetalnih mineralnih sirovina (Vrkljan, 2010.)

## 2.1. Geneza kalcijevog karbonata

Svojstva kalcijevog karbonata uvelike ovise o udjelu kalcita u stijeni. Čisti kalcit je transparentan i bez boje i zbog toga ga se rijetko pronalazi u prirodi u takvom stanju. Češće se pronalazi prirodni kalcit koji je žućkaste i žutosmeđe boje, dok je u masivima mliječno bijele. Razna obojenja kalcita su zbog primjesa i onečišćenja metalnih iona kao što su ioni željeza, cinka, kobalta ili mangana (Vrkljan, 2010.).

Kalcijev karbonat je jednostavna sol koja je nastala reakcijom ugljičnog dioksida sa živim ili gašenim vapnom:



Treba napomenuti kako je kalcijev karbonat osjetljiv na kiseline te se upravo zbog tog svojstva one koriste u metodi prepoznavanja karbonatnih stijena, a kiselina koja se koristi za tu metodu jest klorovodična kiselina (Vrkljan, 2010.).

Tipovi stijena koje se sastoje od kalcijevog karbonata su po svom postanku sedimentne stijene te nastaju kemijskim odlaganjem, biokemijskim procesima ili organskom sedimentacijom. Kemijsko odlaganje usko je povezano s područjima slatke vode, a biokemijski procesi i organska sedimentacija se odvija u područjima gdje prevladava slana morska voda. Takve stijene su biološkog podrijetla, što znači da je kroz veliki vremenski period dolazilo do kontinuiranog taloženja te konsolidacije anorganskih ostataka živih bića kao što su ljuske raznih školjaka ili skeleta marinskih algi. Nakon procesa taloženja karbonati ostaju zasićeni vodom te njihova poroznost može biti veća od 90% (Vrkljan, 2010.).

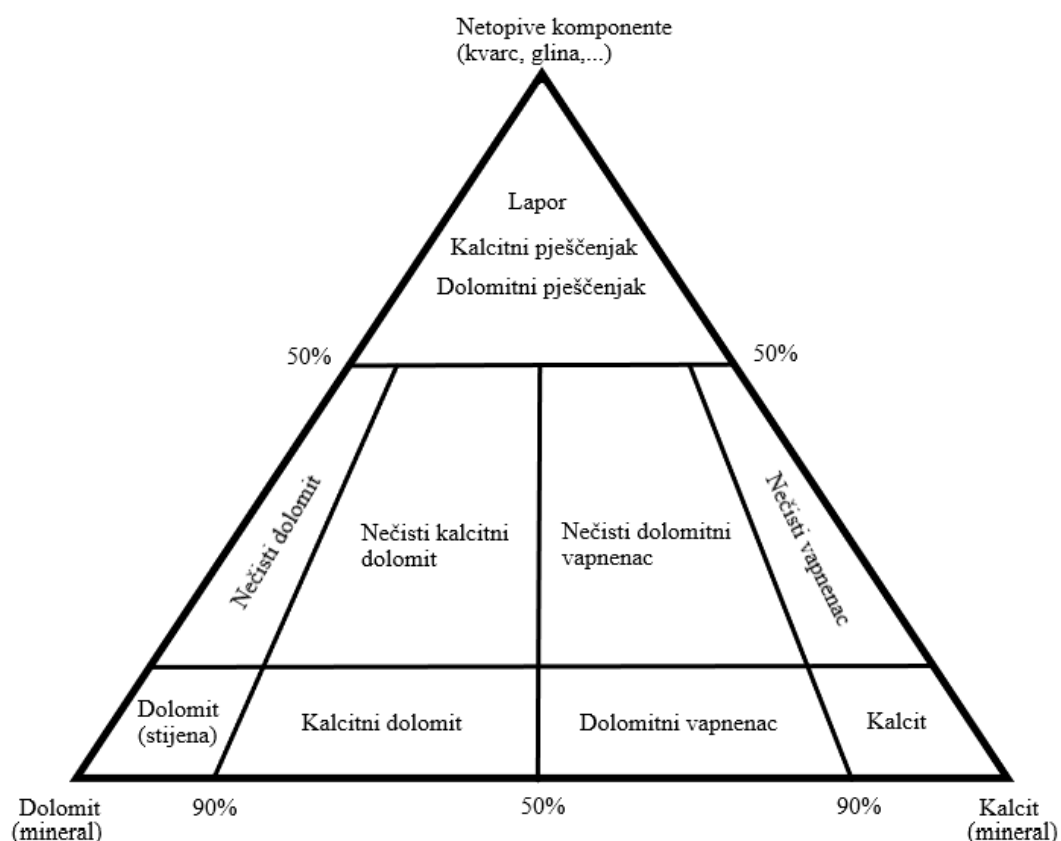
Isto tako do stvaranja vapnenca i kalcijevog karbonata može doći uslijed utjecaja pritiska i temperature. Proces utjecaja pritiska djeluje tako da je voda, koja se nalazi u porama vapnenca i koja teče finim kanalima unutar stijene, pod visokim pritiskom, što povećava pritisak ugljičnog dioksida te dolazi do povećanog topljenja kalcijevog karbonata. U trenutku kada takva voda izađe na vanjsku atmosferu oslobađa se ugljični dioksid i kalcijev karbonat se počinje taložiti te tako tvori tipična ležišta vapnenca. Utjecaj temperature djeluje tako da uslijed zagrijavanja vode bogate kalcijevim karbonatom dolazi do oslobađanja ugljičnog dioksida te kalcijev karbonat započinje s taloženjem. Također do taloženja može

doći i zbog smanjenje količine vode što rezultira povećanjem koncentracije kalcijevog karbonata, to jest povećava se zasićenost otopine (Vrkljan, 2010.).

## 2.2. Svojstva kalcijevog karbonata

Svaka industrija koja u svojoj proizvodnji koristi kalcijev karbonat kao ulaznu mineralnu sirovinu zahtjeva da ta sirovina zadovoljava određene uvjete vezane za svoja fizičko mehanička svojstva i mineraloški sastav.

Kako bi se traženi uvjeti zadovoljili potrebno je, u ovome slučaju, vapnenac klasificirati. Jedni od najčešćih kriterija za klasifikaciju vapnenaca su struktura, tekstura i sadržaj karbonata. Na slici 2-2 prikazana je klasifikacija takvih stijena koje se pojavljuju (Vrkljan, 2010.).



**Slika 2-2** Temeljna klasifikacija vapnenaca s obzirom na udio kalcita, dolomita i netopivih komponenti (Vrkljan, 2010.)

Kalcijev karbonat mora imati neka specifična svojstva koja ne smiju imati velika odstupanja od predviđenih uvjeta prilikom proizvodnje u pojedinim industrijama. Ta specifična svojstva

su visoka čistoća, sjaj, pH vrijednost, granulacija, optička svojstva i stupanj bjeline. Ova navedena svojstva su od najviše važnosti za punila u papirnoj industriji, u proizvodnji boja i lakova, ali i u proizvodnji plastike.

Neki uvjeti kvalitete koji se također moraju zadovoljiti, a nisu nužno temeljna svojstva karbonatne mineralne sirovine, su visoka raspoloživost sirovine, niska cijena, netoksičnost i dobra raspršivost u mediju primjene. Naravno, ovi uvjeti variraju o vrsti industrije i za koju primjenu se nabavljaju, npr. u industriji papira kalcijev karbonat kao punilo mora imati što viši indeks refrakcije i visoku bjelinu. U industriji boja i lakova zahtjeva se da punila mogu pružiti dovoljnu otpornost na atmosferske uvjete i koroziju. Kod proizvodnje plastike, veliku ulogu ima oblik zrna punila, gdje je vrlo bitno jesu li zrna sferna, kvadratna ili pločasta, a to naravno utječe na vlačnu čvrstoću plastičnih proizvoda.

Čistoća ili udio kalcijevog karbonata u mineralnoj sirovini za papirnu industriju mora iznositi oko 98%, što znači da je 2% sirovine netopivo u solnoj kiselini. Također, na temelju čistoće kalcijevog karbonata može se klasirati mineralna sirovina kao što je vidljivo na tablici 2-1 (Vrkljan, 2010.).

**Tablica 2-1** Klasifikacija vapnenca po čistoći (Vrkljan, 2010.)

| Kategorija             | Udio (%)          |             |
|------------------------|-------------------|-------------|
|                        | CaCO <sub>3</sub> | CaO         |
| 1. Vrlo visoka čistoća | >98,5             | >55,2       |
| 2. Visoka čistoća      | 97,0 - 98,5       | 54,3 - 55,2 |
| 3. Srednja čistoća     | 93,5 - 97,0       | 52,4 - 54,3 |
| 4. Niska čistoća       | 85,0 - 93,5       | 47,6 - 52,4 |
| 5. Nečisto             | <85,0             | <47,6       |

Bjelina punila također je jedna od vrlo važnih svojstava, jedna je od odlučujućih stavki u odabiru sirovine u proizvodnji plastike i papira. Kod proizvodnje punila za plastiku i papir postoje mnogi minerali iz kojih se mogu proizvesti, a to su kalcij i barijev sulfat, kaolin, talk te magnezijev i kalcijev karbonat. Kalcijev karbonat koji je usitnjen miniranjem ima relativno nisku cijenu, ali dodatnim oplemenjivačkim procesima, tj. drobljenjem i mljevenjem na veličinu praha se drastično povećava njegova dodana vrijednost. Jedna od velikih prednosti kod kalcijevog karbonata jest ta što se tu sirovinu može proizvesti u raznim granulacijama, što uvelike proširuje područje primjene čineći je tako jednom od najkorištenijih nemetalnih mineralnih sirovina na svijetu (Vrkljan, 2010.).

Osim direktne eksploatacije kalcijevog karbonata u površinskim kopovima, do mineralne sirovine se također može doći sakupljanjem i dodatnim oplemenjivanjem otpadnih materijala iz kamenoloma arhitektonsko građevnog kamena. Prema istraživanju Marras, Bortolussi, Peretti i Careddu ustanovljeno je da otpadne suspenzije kamene prašine i vode (engl. *slurry*) iz kamenoloma mramora u Sardiniji uvelike ne gube svoja temeljna svojstva i kao takva se mogu ponovno koristiti kao punila u raznim industrijama. Uzorci su podvrgnuti kemijskim, fizičko-mehaničkim, mineraloškim i morfološkim analizama i napravljena je usporedba s mljevenim kalcijevim karbonatom na tržištu (Marras i dr., 2017.).

Iz godine u godinu potražnja, ali i proizvodnja arhitektonsko građevnog kamena raste diljem svijeta. 2015-e godine procijenjeno je da je svjetska proizvodnja bila nešto veća od 82,6 milijuna tona AG kamena sa oko 70% ekstrakcije i prerade otpadnih materijala. Dok je u Europskoj uniji, točnije Italiji taj postotak oko 30% (Slika 2-3) (Marras i dr., 2017).

| Vodeće zemlje | Proizvodnja kamenoloma<br>[kt] | Prerada otpada<br>[kt] |
|---------------|--------------------------------|------------------------|
| Kina          | 45 000                         | 22 768                 |
| Indija        | 21 000                         | 6 285                  |
| Brazil        | 8 200                          | 2 990                  |
| Turska        | 10 500                         | 2 493                  |
| Italija       | 6 500                          | 2 485                  |
| Španjolska    | 4 750                          | 1 641                  |
| Portugal      | 2 700                          | 812                    |

**Slika 2-3** Proizvodnja kamenoloma i obrada otpadnih materijala (Marras, i dr., 2017)



Prednost obrade otpadnih materijala i ponovno korištenje ima velikih prednosti. Velika prednost obrade otpadnih materijala je u ekonomskom smislu gdje se pokušavaju proizvodni gubici svesti na minimum, zatim prednost je i u ekološkom smislu gdje takve otpadne materijale nije potrebno odlagati nego se mogu ponovno koristiti u pogledu cirkularne (kružne) ekonomije (Marras i dr., 2017).

Potencijalni problem koji se javlja kod takvih recikliranih otpadnih materijala jest taj da postoji mogućnost pojavljivanja čestica raznih metala i silikata koji mogu štetno djelovati na proizvodnju papira.

### **2.3. Eksploatacija i proizvodnja u Republici Hrvatskoj**

Najveći proizvođači punila karbonatnog podrijetla u Republici Hrvatskoj su:

- Mineral IGM d.o.o. u Benkovcu sa eksploatacijskim poljem Zapužane (Slika 2-4) (Mineral IGM d.o.o., 2020).



**Slika 2-4** Kamenolom Zapužane (Mineral IGM d.o.o., 2020)

- Mikrosiverit-za dom d.o.o. u Drnišu sa eksploatacijskim poljem Parčić.
- Zagorje kamen d.o.o. u Varaždinu s eksploatacijskim poljem Marčan (Slika 2-5) (Zagorje Kamen d.o.o., 2020).



**Slika 2-5** Kamenolom Marčan (Zagorje Kamen d.o.o., 2020)

- Calcit Lika d.o.o. u Gospiću (Slika 2-6) (Calcit Lika d.o.o., 2020)



**Slika 2-6** Proizvodnja punila u Gospiću (Calcit Lika d.o.o., 2020)

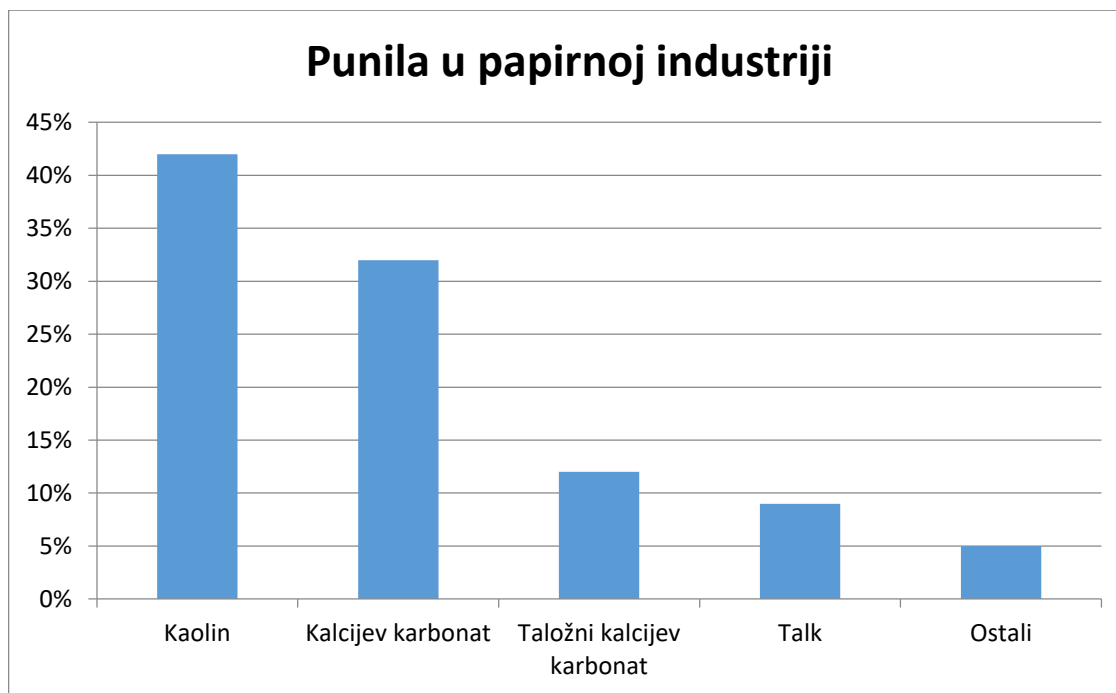
- White Rock d.o.o. u Kaštelima s eksploatacijskim poljem Plano (Slika 2-7). Kamenolom Plano ima procijenjenu vrijednost rezervi na 36 milijuna tona kalcijevog karbonata. Također tvrtka White Rock posjeduje i četiri proizvodna pogona (White Rock d.o.o., 2020).



**Slika 2-7** Kamenolom Plano (White Rock d.o.o., 2020)

#### **2.4. Svojstva i primjena punila u industriji papira**

U prošlosti, otprilike prije stotinjak godina, aditivi stijenskog podrijetla u proizvodnji papira su se koristili u vrlo maloj količini, točnije između 5 – 10 %. Naravno, s vremenom se takav slučaj mijenjao i trenutno za proizvodnju tradicionalnog papira udio punila iznosi oko 38%. Na slici 2-8 može se vidjeti kolika je svjetska potrošnja karbonatnih minerala i industriji papira. Prednjači kaolin s oko 42%, kalcijev karbonat s 32%, zatim taložni kalcijev karbonat s 12% te talk sa 9%. U proizvodnji papira, fino mljeveni kalcijev karbonat dodaje se u pulpu kao aditiv prije formiranja papira te služi kao glavni sastojak u premazima za papir. Kalcijev se karbonat najčešće koristi, ali može se koristiti i u kombinaciji s talkom i kaolinom. U tablici 2-2 je prikazano koliki je udio punila za tri vrste široko primjenjivanog papira. Vrste papira su nisko kvalitetni novinski papir, bezdrveni papir bez premaza te drveni bez premaza. Također je prikazana i težina i bjelina pojedinih vrsta (Vrkljan 2010.).



**Slika 2-8** Svjetska potrošnja karbonatnih minerala u industriji papira (Vrkljan, 2010.)

**Tablica 2-2** Svojstva i udio punila u pojedinim vrstama papira (Vrkljan, 2010.)

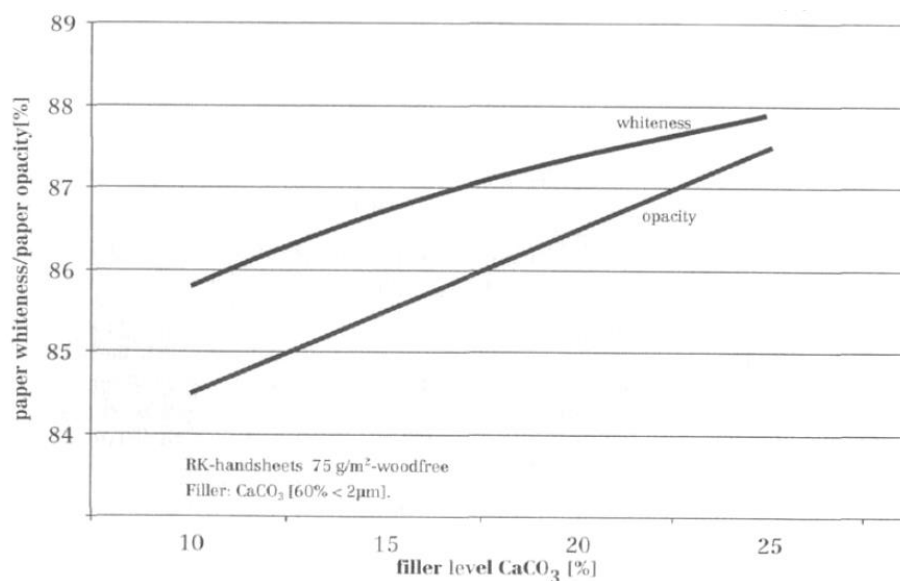
| Vrste papira         | Osnovna težina (g/m <sup>2</sup> ) | ISO - bjelina (%) | Udio punila (%) |
|----------------------|------------------------------------|-------------------|-----------------|
| novinski             | 43 - 47                            | 58 - 66           | 0 - 15          |
| bezdrvni bez premaza | 75 - 80                            | 82 - 112          | 5 - 29          |
| drvni bez premaza    | 53 - 59                            | 55 - 68           | 12 - 38         |

Određeni minerali imaju međusobno drugačija svojstva koja su pogodna za proizvodnju papira, a među važnijima su pH vrijednost, bjelina i sjaj. Razlike između kalcijevog karbonata, kaolina i talka nisu velike, ali postoje (Tablica 2-3) (Vrkljan, 2010.).

**Tablica 2-3** Neka od svojstava punila u papiru (Vrkljan, 2010.)

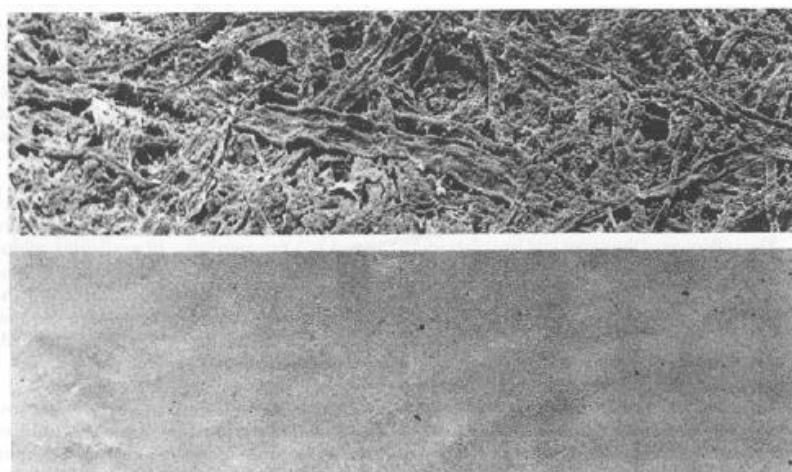
|                   | Kalcijev karbonat | Kaolin  | Talk    |
|-------------------|-------------------|---------|---------|
| ISO - bjelina (%) | 85 - 97           | 75 - 85 | 70 - 90 |
| Indeks refrakcije | 1,65              | 1,55    | 1,57    |
| pH                | 8,6               | 3 - 5   | 7       |

Abrazivnost je punila također vrlo važna stavka kada se radi o proizvodnji papira, ali i obradi istog. Problem nastaje ako proizvedeni papir ima visoku abrazivnost jer onda može povećati brzinu habanja, tj. „tupljenja“ reznih noževa prilikom rezanja papira. Granulacija punila u papirima može varirati između 0,2 – 20  $\mu\text{m}$ , ovisno o tome kakva je želja za kvalitetom papira. Naravno, finoća punila uvelike će utjecati i na optička svojstva, gdje je nepoželjno imati nedovoljno bijeli papir ili pak previše, tj. nedovoljno proziran papir. Sjaj i prozirnost papira se mogu podešavati promjenom udjela punila u papiru, gdje ako se udio punila poveća za 5 %, sjaj i prozirnost se povećavaju za 0,5 – 1,0 %. Na slici 2-4 prikazano je kako se prozirnost i sjaj povećavaju s povećanjem udjela punila granulacije manje od 2  $\mu\text{m}$  (Vrkljan, 2010.).



**Slika 2-9** Stupanj bjeline i neprozirnosti ovisno o udjelu kalcijevog karbonata u papiru (Vrkljan, 2010.)

Premazi za papir se koriste kako bi poboljšali optička i mehanička svojstva. Zbog premaza papir je glađi i pogodniji za tiskanje u usporedbi s nepremazanim papirom (Slika 2-10). Premazanost papira izrazito je važna kada je u pitanju tiskanje u boji jer jedan od najtraženijih zahtjeva jest visoki kontrast. Premazani papiri se uglavnom koriste za tiskanje časopisa, prodajnih kataloga, za pakiranja, za reklamne materijale, u kozmetici, prehrambenim proizvodima itd. Maseni udio punila u papiru je otprilike 38 %, ali ako papir još sadrži sloj premaza, ta brojka masenog udjela kalcijevog karbonata u papiru doseže čak i 50 % (Vrkljan, 2010.).



**Slika 2-10** Mikroskopski prikaz papira bez premaza (gore) i s premazom (dolje) (Vrkljan, 2010.)



### 3. PLASTIKA (POLIETILEN VISOKE GUSTOĆE)

Drugi sastojak, tj. ulazna mineralna sirovina u proizvodnji mineralnog papira jest plastika (točnije polietilen) velike gustoće (engl. HDPE - *High density polyethylene*). U ovom poglavlju pažnja je posvećena temeljnim svojstvima navedene vrste plastike te će objasniti kako kalcijev karbonat također utječe na određena svojstva plastike kao punila.

Kalcijev karbonat i drugi aditivi koji se dodaju prilikom proizvodnje plastike mogu imati samo dvije namjene: mogu služiti kao ojačavajuće tvari i/ili kao punila. Aditivi koji se primjenjuju kao ojačavajuće tvari služe kako bi se poboljšala tlačna čvrstoća plastike. Dok aditivi koji služe kao punila, oni smanjuju tlačnu čvrstoću i toplinsko širenje, a povećavaju gustoću, krutost i toplinsku provodljivost. Na navedena svojstva plastike uglavnom utječu oblik i veličina čestica, granulometrijski gradijent, specifična površina čestica, površinska energija i površinsko omatanje te specifična toplina i toplinska provodljivost punila (Vrkljan, 2010.).

Oblik čestica punila ima vrlo važnu ulogu u proizvodnji plastike. Ako su čestice kuglastog, kockastog ili oblika kvadra onda takve čestice jednostavno djeluju kao punila koja smanjuju tlačnu čvrstoću i povećavajući volumen plastike. No ako su čestice izduženog ili plošnog oblika, tada se takve čestice bolje vežu s matricom polimera te tako poboljšavaju mehanička svojstva, tj. povećavaju tlačnu čvrstoću (Vrkljan, 2010.).

Prema istraživanju (Ngothai i dr., 2009.) utvrđeno je da punila od kalcijevog karbonata veličine čestica 2,1  $\mu\text{m}$ , 11,5  $\mu\text{m}$  i 18,1  $\mu\text{m}$  koji čine 40% masenog udjela plastike imaju tlačnu čvrstoću od 32 – 33 MPa.

Kalcijevog se karbonata godišnje koristi u svijetu oko 7 milijuna tona za proizvodnju plastike. Najčešći karbonatni minerali za proizvodnju su: kalcijev karbonat (69%), talk (7%), kaolin (6%) te taložni kalcijev karbonat (3%) (Slika 3-1) (Vrkljan, 2010).



**Slika 3-1** Upotreba karbonatnih punila za proizvodnju plastike (Vrkljan, 2010.)



## 4. MINERALNI PAPIR

Mineralni papir ili poznatiji pod popularnim imenom „Stone Paper“ je vrsta sintetičkog papira koji se uvelike razlikuje od tradicionalnog uredskog papira. Mineralni papir ima samo dva temeljna sastojka od kojih se proizvodi, a to su: kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) i netoksična plastika (HDPE).

Vrste mineralnog papira mogu varirati isključivo na temelju njegove debljine, ali s obzirom na to da ih ima dosta, u ovom radu će se obratiti pažnja samo na dvije, RPD i RBD. RPD (engl. *Rich Mineral Paper Double Coated*) je po prvotnom izgledu, ali i namjeni, najbližiji tradicionalnom uredskom papiru.

RBD (engl. *Rich Mineral Board Double Coated*) je vrsta koja je najbližija tradicionalnom kartonskom papiru. Temeljna stavka koja razlikuje ove dvije vrste jest njihova debljina, ali i udio kalcijevog karbonata i plastike. Za RPD tip, maseni omjer za proizvodnju jest 80% kalcijevog karbonata i 20% HDPE plastike, dok je za RBD tip papira omjer 70% - 20%.

### 4.1. Karakteristike RPD i RBD mineralnog papira

Kako je već ranije spomenuto, glavna i temeljna razlika između dva najviše korištena tipa mineralnog papira jest debljina. Kako je prikazano u tablici 4-1 i tablici 4-2 može se vidjeti kako s porastom debljine papira povećava se i težina papira po kvadratnom metru. Ali bez obzira na debljinu i težinu neka svojstva ostaju nepromijenjena. Ta svojstva su gustoća, bjelina i neprozirnost. Kako bi se postigla ovako visoka kvaliteta papira, potrebna je vrlo visoka kvaliteta sirovina koje ulaze u proizvodni proces, a tu se stavlja naglasak na kalcijev karbonat.

**Tablica 4-1** Tehnička svojstva papira za tip RPD (Stone Paper Italia, 2020.)

| <b>Tehnički indeks</b>     | <b>Jedinica</b>   | <b>Serije RPD mineralnog papira</b> |           |           |           |           |           |
|----------------------------|-------------------|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Debljina                   | μm                | 100                                 | 120       | 140       | 160       | 180       | 200       |
| Težina po kvadratnom metru | g/m <sup>2</sup>  | 110 - 120                           | 132 - 144 | 154 - 168 | 176 - 168 | 198 - 216 | 220 - 264 |
| Gustoća                    | g/cm <sup>3</sup> | 1,15 ± 0,5                          |           |           |           |           |           |
| Bjelina                    | %                 | ≥80                                 |           |           |           |           |           |
| Neprozirnost               | %                 | ≥84                                 |           |           |           |           |           |
| Jakost kidanja             | N                 | ≥2,75                               | ≥2,94     | ≥3,43     | ≥3,72     | ≥3,92     | ≥4,41     |

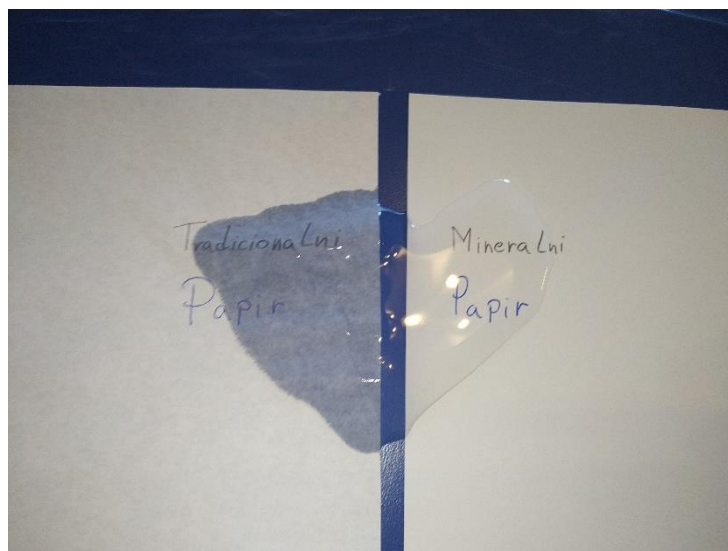
**Tablica 4-2** Tehnička svojstva papira za tip RBD (Stone Paper Italia, 2020.)

| <b>Tehnički indeks</b>     | <b>Jedinica</b>   | <b>Serije RBD mineralnog papira</b> |           |           |           |           |
|----------------------------|-------------------|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Debljina                   | μm                | 200                                 | 250       | 300       | 350       | 400       |
| Težina po kvadratnom metru | g/m <sup>2</sup>  | 290 - 310                           | 362 - 387 | 435 - 465 | 507 - 542 | 580 - 620 |
| Gustoća                    | g/cm <sup>3</sup> | 1,5 ± 0,5                           |           |           |           |           |
| Bjelina                    | %                 | ≥80                                 |           |           |           |           |
| Neprozirnost               | %                 | ≥84                                 |           |           |           |           |
| Jakost kidanja             | N                 | ≥4,41                               |           |           |           |           |

## 4.2. Temeljna svojstva mineralnog papira

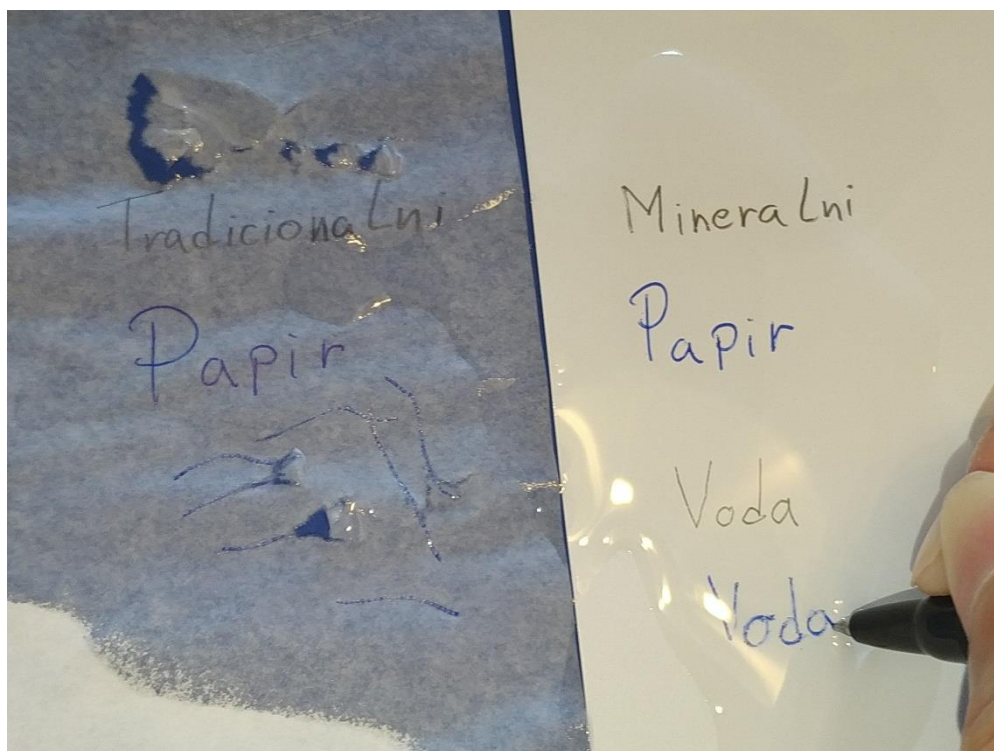
Prva svojstva koja se mogu jednostavno provjeriti jest težina papira. Zbog svoje gustoće takav papir je nešto teži od klasičnog tradicionalnog uredskog papira. Drugo svojstvo koje se može odmah utvrditi jest svilenkasta i glađa površinska tekstura koja je finija u odnosu na tradicionalni papir.

Neka svojstva se mogu utvrditi jednostavnim kućnim pokusima. Papir je vodootporan i bez posebnih plastificiranih premaza jer je, kako je već spomenuto, napravljen od kalcijevog karbonata i plastike (Slika 4-1).



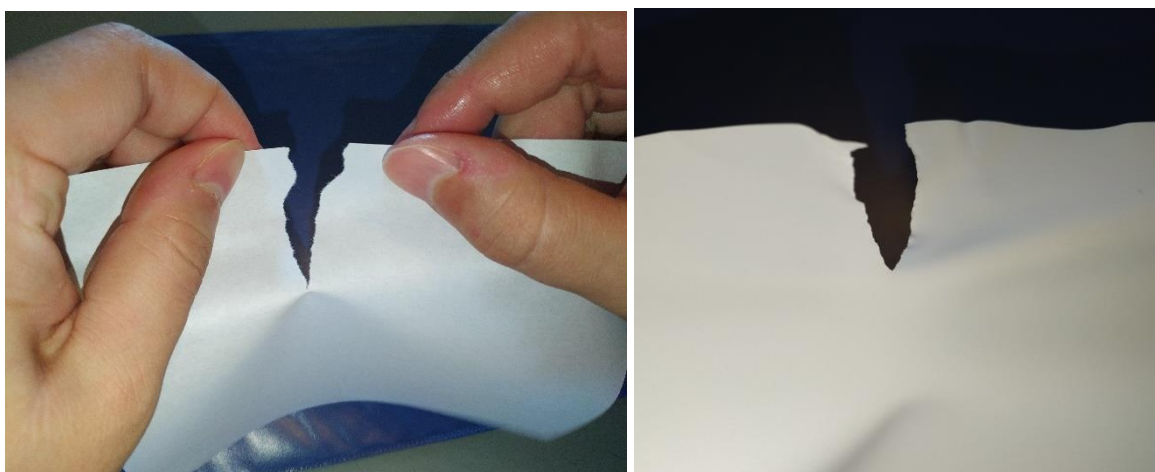
**Slika 4-1** Usporedba upijanja vode tradicionalnog (lijevo) i mineralnog papira (desno)

Također treba dodati da se pisanjem kugličnom kemijskom olovkom tinta upija i suši približno jednako kao i kod pisanja na tradicionalnom papiru. Nakon pisanja papir je poliven čistom vodom i kao rezultat tinta nije isprana te treba istaknuti da se i po namočenom papiru može vrlo lako i jednostavno pisati kako kemijskom olovkom tako i grafitnom olovkom (Slika 4-2).



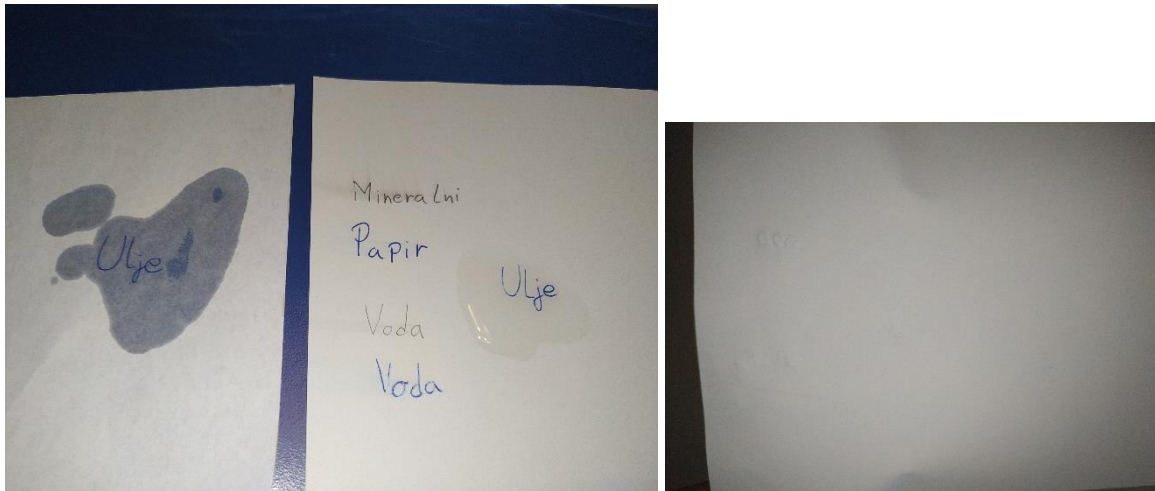
**Slika 4-2** Pisanje po vlažnom tradicionalnom i mineralnom papiru

Mineralni papir otporan je i na trganje. Naravno, to ne znači da ga nije moguće poderati, nego je potrebna veća sila da dođe do trganja, a također treba napomenuti da se netom prije trganja pojavljuje i plastična deformacija (Slika 4-3).



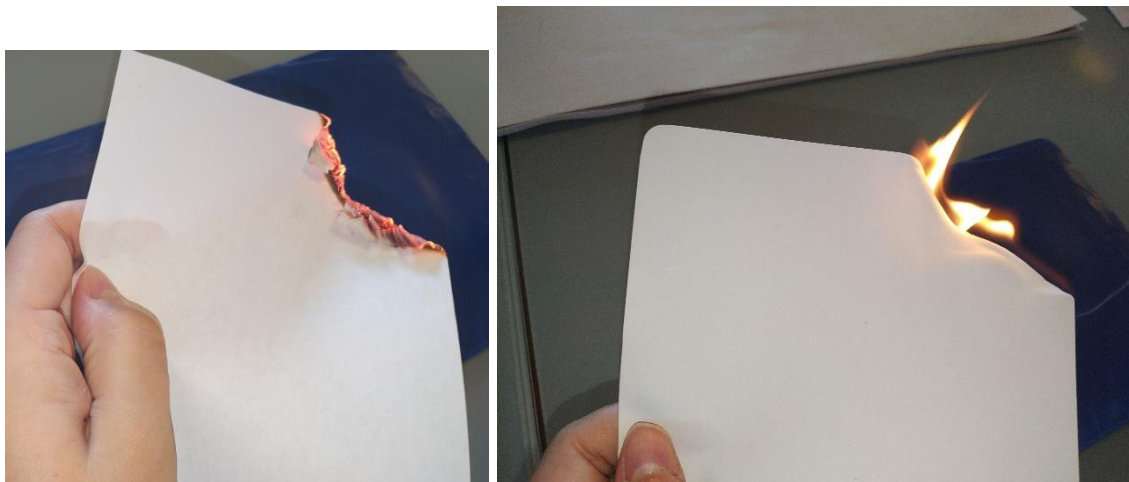
**Slika 4-3** Paranje tradicionalnog papira (lijevo) i pojava deformacija prilikom paranja kod mineralnog papira (desno)

Jedan od testova uključivao je tretiranje mineralnog papira sa suncokretovim kuhinjskim uljem, a tako je dokazano da je otporan i na ulja te da ga se ne može zamastiti (Slika 4-4).



**Slika 4-4** Tretiranje papira jestivim uljem (lijevo) i prikaz otpornosti mineralnog papira na masnoću na donjoj strani (desno)

Uz navedena svojstva, proveden je i zadnji od jednostavnih pokusa, a to je gorenje papira. Na slici 4-5 prikazano je gorenje mineralnog i tradicionalnog papira. Treba istaknuti da se kod gorenja mineralnog papira osjeća miris izgorjene plastike, a ostatak nakon gorenja je fini neizgoreni prah kalcijevog karbonata. Na slici 4-6 može se vidjeti stanje papira nakon gorenja.



**Slika 4-5** Gorenje tradicionalnog (lijevo) i mineralnog papira (desno)



**Slika 4-6** Stanje tradicionalnog (lijevo) i mineralnog papira (desno) nakon gorenja

Uz ova navedena svojstva mineralni papir nema statički elektricitet, ima neutralnu pH vrijednost, otporan je na napade kukaca (npr. moljci), teško može doći do porezotina, otporan je na plijesan, fotorazgradiv je, moguće ga je reciklirati, mekan je i općenito otporan (Indriati i dr., 2020.).

#### 4.2.1. Fotorazgradivost

Jedna od mana mineralnog papira jest ta što nije biorazgradiv kao tradicionalni papir. Svijetla strana ove mane jest ta što je mineralni papir fotorazgradiv, točnije, u potpunosti se razgrađuje ako je izložen sunčevom zračenju. Vrijeme razgradnje varira od 12 do 18 mjeseci, ovisno o tipu papira. Za vrijeme ispitivanja uzorka papira debljine 200 $\mu$ m uočeno je da se prvi znakovi degradacije (pukotine i folijacija) pod izravnim utjecajima sunčevih zraka javljaju nakon 6 mjeseci. Međutim, trenutno se još ne može objasniti što se događa s plastikom (HDPE) u vrijeme procesa degradacije. Treba napomenuti da se mineralni papir neće degradirati ako je zakopan u tlo ili ostavljen na području bez sunčevog zračenja (Indriati i dr, 2020.).

#### 4.2.2. Recikliranje

Jedna od velikih prednosti mineralnog papira jest ta da ga se može reciklirati. Mineralni papir je moguće reciklirati na način da se vraća natrag u proizvodni proces za izradu novog papira ili u proizvodnji sirovine plastike, tj. polietilena. U načinu reciklaže gdje bi se dobivao novi mineralni papir, 20 – 100% recikliranog papira bi se miješalo s 80 – 20% „djevičanskim“ mineralnim papirom. Sustav reciklaže bio bi kategoriziran u 3 grupe: reciklaža odmah nakon proizvodnje (post-industrijski), reciklaža nakon korisnikovog korištenja (engl. *post-consumer*) i reciklaža na kraju životnog vijeka mineralnog papira. Reciklaža u prvog grupi znači prerada otpadnog, tj. neiskoristivog papira (višak) koji bi se nakon obrade nanovo miješao s kalcijevim karbonatom i polietilenom i tako bi se na neki način smanjio trošak proizvodnje. Reciklaža nakon korištenja proizvoda bi se sastojala od procesa zagrijavanja mineralnog papira s ostalom recikliranom plastikom (polietilen) u posebne mješavine koje se peletiraju i koriste za daljnju izradu plastičnih proizvoda. Reciklaža papira na kraju njegovog životnog vijeka bi se sastojala od paljenja u industrijskim pećima. Nakon sagorijevanja papira na određenim temperaturama mogu se dobiti 2 nusprodukta. Na temperaturama 400 – 500°C, nakon potpunog sagorijevanja, dobiva se kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) u obliku praha, dok na temperaturama višim od 900°C dobiva se kalcijev oksid ( $\text{CaO}$ ). Nakon sagorijevanja kalcijev karbonat se može koristiti kao mineralna sirovina za proizvodnju drugih proizvoda, dok se kalcijev oksid može koristiti kao aditiv u umjetnim gnojivima ili cementnoj industriji (Indriati i dr., 2020.).

#### 4.3. Utjecaj na okoliš

U današnje vrijeme sve se više stavlja naglasak na očuvanje okoliša i odgovorno ponašanje tvrtki, ali i stanovništva. Mineralni papir postiže sve veću popularnost zato što ga se proizvodi iz vrlo jeftinih i lako dostupnih materijala. Također, jedan od najvećih razloga zašto takav papir iz dana u dan dobiva sve veću popularnost jest zato što njegova proizvodnja, ali i primjena imaju značajan ekološki utjecaj. Općoj je populaciji poznato da je za proizvodnju tradicionalnog papira potrebna velika količina čiste i djevičanske celuloze, a krčenje šuma predstavlja veliki problem i stvara negativnu reputaciju papirne industrije. Za proizvodnju tradicionalnog papira potrebne su velike količine utrošene energije, velika količina djevičanske celuloze (za što je potrebna dostatna količina drvne sirovine), enormne

količine vode od koje veliki dio nije moguće reciklirati i ponovno upotrijebiti te korištenje raznih kemikalija, izbjeljivača i toksičnih aditiva za postizanje boje i sjaja.

U tablici 4-3 je prikazana potrebna količina tradicionalnih sirovina za proizvodnju jedne tone djevičanskog, recikliranog i mineralnog papira. Za jednu tonu djevičanskog i „novog“ papira potrebno je oko 2,7 tona drvene sirovine, što je oko 20 stabala promjera 15-20cm i oko 12 m visine (Indriati i dr., 2020.).

Kod proizvodnje recikliranog papira u teoriji nije potrebno koristiti djevičansku celulozu, ali ipak se dodaje u manjim količinama. Usporedbom tradicionalnih papira i mineralnog u aspektu drvene sirovine, može se vidjeti kako potrošnja celuloze i sječa šuma kod proizvodnje mineralnog papira nije uopće potrebna.

**Tablica 4-3** Utjecaj mineralnog papira na okoliš i usporedba sa recikliranim i djevičanskim papirom (Stone Paper, 2020.)

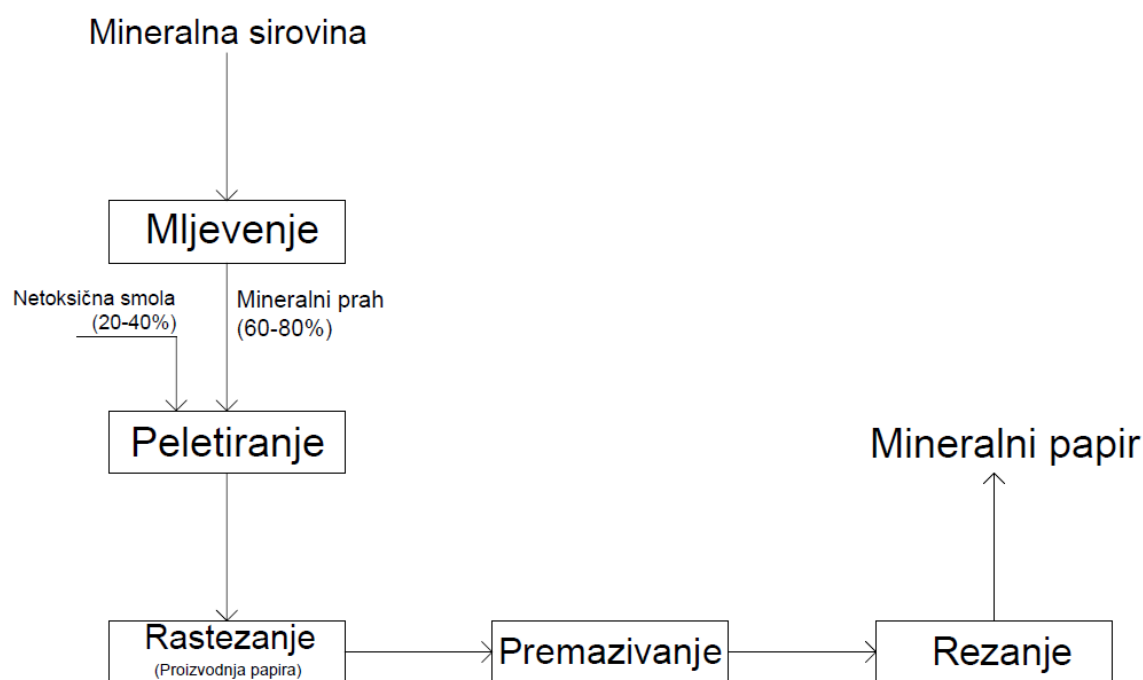
| Proizvod               | Količina (tona) | Upotreba drva (tona) | Sječa drveća (komad) | Upotreba energije (kW) | Emisija CO <sub>2</sub> (tona) | Upotreba vode (litara) |
|------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 100% djevičanski papir | 1               | 2,7                  | 20                   | 5660                   | 1,5                            | 59271                  |
| 100% reciklirani papir | 1               | 0                    | 0                    | 5256                   | 1,4                            | 22114                  |
| Mineralni papir        | 1               | 0                    | 0                    | 870                    | 0,6                            | 0                      |

Drugi veliki problem papirne industrije jest korištenje enormne količine vode. U tablici 4-3 je prikazana potrošnja vode za proizvodnju navedenih papira. Kod proizvodnje tradicionalnog papira miješanjem svih sastojaka (celuloza, aditivi, kemikalije i voda) stvara se pulpa koja se istiskuje i formiraju se veliki listovi papira koji se zatim prešaju i suše. Kod prešanja dolazi do ocjeđivanja viška vode, čiji se jedan dio može ponovno iskoristiti, dok određeni postotak vode nije više upotrebljiv. Ovim prikazom jasno se može vidjeti koliko je velika ušteda vode pri proizvodnji. Prilikom proizvodnje mineralnog papira u usporedbi s tradicionalnim, ušteda potrebne energije je oko 80%.

#### 4.4. Proces proizvodnje



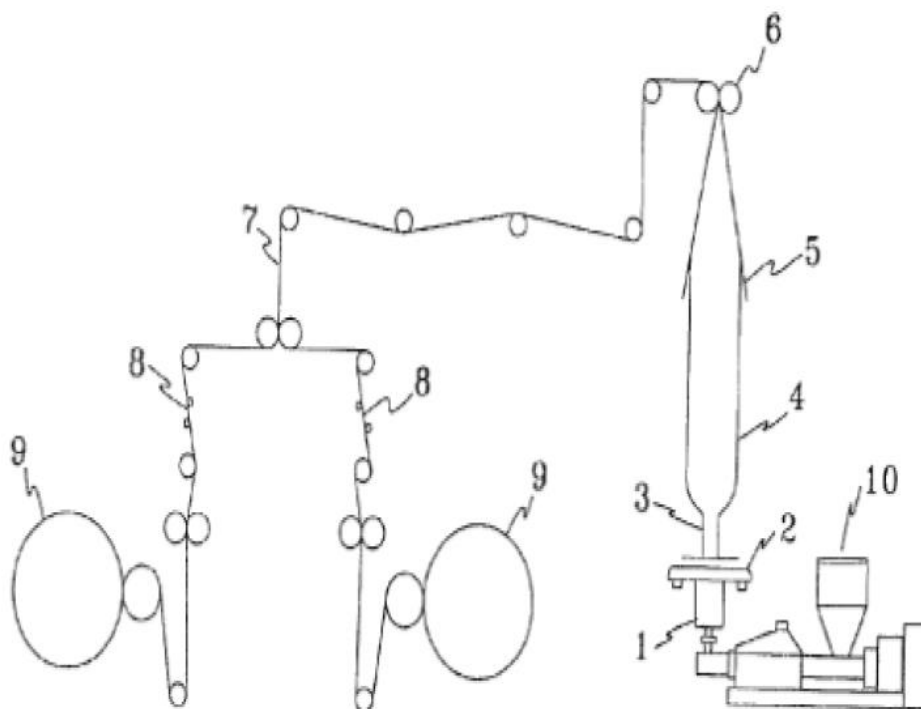
Na slici 4-7 je prikazana jednostavna shema proizvodnog procesa mineralnog papira. U proizvodni proces uključeno je i oplemenjivanje mineralne sirovine (kalcijevog karbonata), točnije mljevenje na veličinu čestica od 5 – 10 mikrona. Nakon mljevenja mineralne sirovine slijedi miješanje praha s polietilenskom smolom (plastikom) gdje se takva mješavina pod velikim pritiskom i visokom temperaturom peletira, tj. pretvara se u granule. Proces rastezanja, premazivanja i rezanja dodatno je pojašnjeno na slici 4-8 (Indriati i dr., 2020.).



**Slika 4-7** Shema proizvodnog procesa mineralnog papira (Indriati i dr., 2020.)

Nakon miješanja svih ulaznih sirovina pod utjecajem visoke temperature i pritiska, granule se plasiraju dalje u istiskivač [10] (engl. *extruder*) kako bi se rastopile prije formiranja listova. Temperatura u istiskivaču je između 150 °C i 200 °C. Rastopljene granule se dalje utiskuju rotirajućim vijcima kroz otvor za formiranje kružnog O-oblika [1]. Zatim se takav kalup dalje utiskuje kroz šuplji O-oblik otvora [3] gdje temperature variraju između 150 °C – 220 °C. Nakon toga, temperatura kalupa se spušta na temperaturu između 80 °C – 120 °C uz pomoć hladnog strujanja zraka iz rashladnog uređaja [2]. Ekstrudirani papir se zatim napuhuje [4] i tako ga se rasteže i stanjuje do određene mjere dok vodeći valjak vuče papirnu masu dalje. Takav papir se simetrično preklapa uz pomoć preklopnih uređaja [5] te se reže reznim elementima [7] na dva jednaka lista papira. Listovi papira se zatim tretiraju tako da se premazuju [8] papirnim premazima kako bi se popunile sve potencijalne mikro praznine

te također da bi se i pospješila određena svojstva za printanje i upotrebu. Nakon što su svi koraci procesa uspješno odrađeni, papir se namata u velike role papira [9] (Slika 4-8) (Indriati i dr., 2020.).



**Slika 4-8** Proizvodni proces mineralnog papira (Indriati i dr., 2020.)

Tehnologija laminacije i premazivanja mineralnog papira je vrlo slična tehnologiji koja se koristi i za tradicionalni papir. I jedna i druga tehnologija pospješuju kvalitetu listova kao što je općenita površinska kvaliteta papira, poboljšavaju svojstva prilikom tiskanja, površinsku čvrstoću, otpornost na vodu itd. (Indriati i dr., 2020.).

## **5. LABORATORIJSKA ISPITIVANJA NA MINERALNOM PAPIRU**

Ispitivanja na mineralnom i referentnom tradicionalnom bijelom papiru su provedena u Laboratoriju za tiskarske procese na Grafičkom fakultetu u Zagrebu pod nadzorom dr.sc. Igora Majnarića. Ispitivanje je uključivalo mjerenje papira na njihova optička svojstva kao što su: opacitet (neprozirnost), žutilo (engl. *yellowness*), bjelina i svjetlina. Mjerenja su se izvodila uz pomoć uređaja pod nazivom X – Rite eXact (Slika 5-1)



**Slika 5-1** Uređaj za mjerenje svojstava papira (X - Rite eXact)

Prije početka mjerenja uređaj je bilo potrebno postaviti. S obzirom da se radilo o nebojanim papirima bijele boje, uređaj je postavljen da se sva svjetlost iz uređaja koja uđe u papir vraća nazad u senzor (postavka: M0 – No filter). Nakon postavljanja svjetlosti, uređaj se kalibrira na bijeli standard (Slika 5-2).



**Slika 5-2** Kalibracija na bijeli standard (referentni papir)

Prvo mjerenje, tj. ispitivanje papira je bilo ispitivanje indeksa bjeline (W-E-05), indeksa žutila (Y-E-05) i svjetline (TB-452) na tradicionalnom papiru (Slika 5-2) i na mineralnom papiru (Slika 5-3). U tablici 5-1 se može vidjeti kako tradicionalni papir ima veću i bjelinu i svjetlinu od mineralnog papira, dok je žutilo veće kod mineralnog papira.

**Tablica 5-1** Temeljna optička svojstva tradicionalnog i mineralnog papira

| Mjerenje           | Referentni bijeli papir |         |            | Mineralni papir |        |            |
|--------------------|-------------------------|---------|------------|-----------------|--------|------------|
|                    | Bjelina                 | Žutilo  | Svjetlina  | Bjelina         | Žutilo | Svjetlina  |
|                    | W-E-05                  | Y-E-05  | TB-452 (%) | W-E-05          | Y-E-05 | TB-452 (%) |
| 1                  | 122.68                  | -15.21  | 97.06      | 84.63           | 1.77   | 88.16      |
| 2                  | 122.66                  | -15.08  | 97.29      | 85.55           | 1.53   | 88.57      |
| 3                  | 122.73                  | -15.15  | 97.23      | 85.62           | 1.63   | 88.85      |
| 4                  | 122.64                  | -15.13  | 97.23      | 84.53           | 1.84   | 88.27      |
| 5                  | 122.57                  | -15.06  | 97.32      | 85.61           | 1.56   | 88.7       |
| 6                  | 122.81                  | -15.22  | 97.24      | 85.34           | 1.77   | 88.84      |
| 7                  | 122.6                   | -15.06  | 97.29      | 84.7            | 1.81   | 88.37      |
| 8                  | 122.69                  | -15.12  | 97.29      | 84.84           | 1.83   | 88.56      |
| 9                  | 123.61                  | -15.54  | 97.41      | 85.58           | 1.53   | 88.68      |
| 10                 | 122.84                  | -15.11  | 97.44      | 84.97           | 1.76   | 88.45      |
| Srednja vrijednost | 122.783                 | -15.168 | 97.28 %    | 85.137          | 1.703  | 88.545 %   |



**Slika 5-3** Ispitivanje na mineralnom papiru

Sljedeća grupa mjerenja odnosila se na određivanje opaciteta (neprozirnosti, engl. *opacity*). Određivanje neprozirnosti također se sastojalo od deset mjerenja. Prilikom mjerenja bilo je potrebno postaviti jedan list papira preko crnog, tj. bijelog standarda (slika 5-4).



**Slika 5-4** Crno/bijeli standard za ispitivanje neprozirnosti

Mjerenje se odvijalo tako da se referentni papir postavljao prvo preko crne podloge te se nakon očitavanja postavljao preko bijele podloge. Isti princip primjenjivao se i za mineralni papir (slika 5-5).



**Slika 5-5** Ispitivanje neprozirnosti

U tablici 5-2 jasno se može vidjeti razlika ili, točnije, sličnost između tradicionalnog i mineralnog papira po svojstvu neprozirnosti.

**Tablica 5-2** Vrijednosti neprozirnosti tradicionalnog i mineralnog papira

| Mjerenje              | Neprozirnost<br>Opacity (%) |                 |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------|
|                       | Referentni bijeli papir     | Mineralni papir |
|                       |                             |                 |
| 1                     | 90                          | 90.5            |
| 2                     | 89.8                        | 90.2            |
| 3                     | 91.6                        | 90.3            |
| 4                     | 90.5                        | 90.3            |
| 5                     | 92                          | 90.6            |
| 6                     | 90                          | 90.5            |
| 7                     | 89.2                        | 90.5            |
| 8                     | 89.2                        | 90.1            |
| 9                     | 91.2                        | 90.1            |
| 10                    | 90.3                        | 90.5            |
| Srednja<br>vrijednost | 90.38                       | 90.36           |

Sljedeća serija od deset mjerenja je bila usmjerena na određivanje fluorescencije papira. Indeks fluorescencije (engl. *optical brightness* - OBA) označava da što je veći indeks, to je veći broj dodataka bjeline, tj. što je veća vrijednost to će papir biti više plavkaste boje pod utjecajem UV svjetla. U tablici 5-3 se može vidjeti koliko je indeks fluorescencije manji kod mineralnog papira u usporedbi s tradicionalnim papirom.

**Tablica 5-3** Vrijednosti indeksa fluorescencije papira

| Mjerenje           | Indeks fluorescencije   |                 |
|--------------------|-------------------------|-----------------|
|                    | OBA                     |                 |
|                    | Referentni bijeli papir | Mineralni papir |
| 1                  | 7.47                    | -0.11           |
| 2                  | 7.4                     | -0.24           |
| 3                  | 7.5                     | 0.09            |
| 4                  | 7.5                     | 0.1             |
| 5                  | 7.53                    | 0               |
| 6                  | 7.65                    | -0.10           |
| 7                  | 7.69                    | -0.05           |
| 8                  | 7.48                    | -0.02           |
| 9                  | 7.48                    | 0.04            |
| 10                 | 7.63                    | -0.28           |
| Srednja vrijednost | 7.533                   | -0.057          |

U zadnjoj se seriji od pet mjerenja papira ispitala obojanost papira. U stupcu „Svjetlina“ se ispitivalo koliko je papir svijetao, tj. „Svjetlina“ određuje dubinu obojanosti papira. Stupcima „a“ i „b“ se određivalo koliko je papir obojan. Stupac „a“ se odnosi na crveno-zelenu varijantu gdje, da su vrijednosti bile više od +70, papir bi bio crvene boje i obrnuto, da su vrijednosti bile manje od -70, papir bi bio zelenkaste boje. Stupac „b“ se odnosi na žuto-plavu varijantu, gdje je princip jednak. Ako su vrijednosti veće od +70 tada je papir žute boje ili ako su manje od -70, papir je plave boje (Tablica 5-4).

**Tablica 5-4** Vrijednosti obojanosti papira

|                       | <b>Referentni bijeli papir</b> |                        |                     | <b>Mineralni papir</b> |                        |                     |
|-----------------------|--------------------------------|------------------------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| Mjerenje              | Svjetlina<br>L (%)             | a<br>Crvena-<br>Zelena | b<br>Žuta-<br>Plava | Svjetlina<br>L (%)     | a<br>Crvena-<br>Zelena | b<br>Žuta-<br>Plava |
| 1                     | 94.4                           | 1.73                   | -7.97               | 95.92                  | -0.24                  | 0.88                |
| 2                     | 94.42                          | 1.72                   | -7.99               | 96                     | -0.28                  | 1.09                |
| 3                     | 94.53                          | 1.73                   | -7.86               | 95.72                  | -0.34                  | 1.18                |
| 4                     | 94.56                          | 1.74                   | -7.97               | 95.94                  | -0.23                  | 0.92                |
| 5                     | 94.49                          | 1.74                   | -7.98               | 95.93                  | -0.28                  | 1.06                |
| Srednja<br>vrijednost | 94.48                          | 1.732                  | -7.954              | 95.902                 | -0.274                 | 1.026               |

Ako se traži ekskluzivno kvalitetni papir visoke svjetline i izrazite bjeline tada bi svjetlina trebala biti što bliže 100%, „a“ i „b“, tj. crveno-zelena i žuto-plava varijanta bi trebale težiti nuli.

## 5.1. Diskusija

Mineralni papir i potencijalni proizvodi od mineralnog papira u mnogočemu su drugačiji od proizvoda od papira i plastike, ali isto tako imaju i mnogo sličnosti s navedenim materijalima. Proizvodi koji se mogu proizvoditi od mineralnog papira su notesi, bilježnice, papirnate vreće i vrećice, časopisi, knjige, karte, kalendari, brošure, foto albumi, kutije, jednokratne vrećice i maramice itd. Pogotovo činjenica da mineralni papir nije toksičan i baš zbog tog svojstva potencijalno može zamijeniti plastično posuđe (tanjuri, pladnjevi i čaše), slamke i papire za umatanje hrane. Također, može zamijeniti i ambalažni papir ili plastiku. U današnje vrijeme kada je internet kupovina sve popularnija iz dana u dan, mineralni papir je vrlo pogodan za pakiranje proizvoda koji se transportiraju na velike udaljenosti. Pogodan je zato što je prije svega vodootporan i što je otporan na kidanje, a to je od velike važnosti za tu vrstu transporta i skladištenja.

Jedna od vodećih mana mineralnog papira jest ta da negativno reagira kod laserskog ofsetnog printanja. Upijanje tinte i sušenje iste je slabije u usporedbi s tradicionalnim papirom. Također treba i napomenuti da se struktura mineralnog papira mijenja pod uvjetima



laserskog printanja gdje se javljaju visoke temperature te dolazi do deformacija (Hsieh i dr., 2013).

Uz sve svoje prednosti mineralni papir vjerojatno nikada neće zamijeniti tradicionalni papir kojim se svijet služi već više od 2000 godina, ali ako se primjenom mineralnog papira uspije smanjiti potrošnja nekih energenata i smanjiti potrošnja plastike koja predstavlja veliki ekološki problem današnjice, tada je ipak učinjen jedan korak unaprijed.

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu opisana je jedna od najraširenije i najkorištenije nemetalne mineralne sirovine u Hrvatskoj i svijetu, kalcijev karbonat. Opisana su njegova temeljna fizičko-mehanička i kemijska svojstva, postanak ležišta i struktura. Istaknuta je njegova proizvodnja i široka primjena u svijetu; od farmacije, poljoprivrede, građevinske industrije, kemijske industrije, u proizvodnji papira i punila do filtracije vode i još mnogo toga. Postavio se i naglasak na proizvodnju punila u industriji papira te kako svojstva kalcijevog karbonata utječu na temeljna svojstva papira. Kratko je opisan i utjecaj kalcijevog karbonata u proizvodnji punila u industriji plastike te kako njegova svojstva utječu na cjelokupna svojstva plastike, točnije plastike visoke gustoće (engl. *High Density Polyethylene - HDPE*).

Opis ranije navedenih sirovina je baza, tj. uvod u opisivanje proizvoda pod nazivom „mineralni papir“ (engl. „*Rich mineral paper*“ ili „*Stone paper*“). Kroz ovaj rad opisana su njegova iznimna svojstva, način proizvodnje i potencijal. S obzirom da je mineralni papir relativno nova i „zelená“ tehnologija koja tek počinje tražiti svoje mjesto pod suncem, potencijal je iznimno velik. Njegovom proizvodnjom i plasiranjem na tržište postoji mogućnost da zamjeni neke proizvode od plastike, ali i papira. Naravno, treba napomenuti da mineralni papir vjerojatno neće nikada u potpunosti zamijeniti tradicionalni papir, ali ako se njegovom primjenom uspije zamijeniti ili barem smanjiti velika potrošnja plastike diljem svijeta tada ovaj proizvod ima svijetlu budućnost.

S obzirom da je danas svijet okrenut novim, zelenijim i ekološki osvještenijim tehnologijama i uz činjenicu da ovakav proizvod koristi kao ulaznu sirovinu jeftini i lako dostupan materijal (ponekad to može biti i otpad) kojeg ima na pretek u Republici Hrvatskoj, trebalo bi uvelike obratiti pozornost na takav proizvod, ali i slične alternativne proizvode. Prvenstveno mislim da uz znanje i iskustvo na Rudarsko – geološko – naftnom fakultetu i otvorenost prema ulaganjima u nove i zelene tehnologije vezane uz rudarstvo, Republika Hrvatska može biti konkurentna kako u Europskoj Uniji tako i u svijetu. U ovom diplomskom radu nije se dotaknulo ekonomsko stanje ovog proizvoda na svjetskom i europskom tržištu jer je to ipak tema za neki drugi tip stručnoga rada.

## 7. POPIS LITERATURE

Calcit Lika d.o.o., URL: <http://www.calcit.si/about-us.html> , (07.09.2020.), Hrvatska.

Hsieh, Y.-C., Lee, K.-K., Cheng, S.-Y., Kao, C.-C. (2013): Offset Printing Quality Characteristics of Rich Mineral Paper, National Taiwan University of Arts, Taiwan.

Indriati, L., Nugraha, A., Perng, Y. S., AIP Conference Proceedings 2243, 030010, 4. lipnja 2020. PDF datoteka. URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/5.0001753>

Marras, G., Bortolussi, A., Peretti, R., Careddu, N. (2017): Characterization methodology for re-using marble slurry in industrial applications, University of Cagliari, Italy.

Mineral IGM d.o.o., kamenolom Zapužane, URL: [https://www.hr.mineral.eu/databases/internet/\\_public/content30.nsf/web30?Openagent&id=HR-MINERAL.COM\\_zapuzane.html&men1=2&sid=210](https://www.hr.mineral.eu/databases/internet/_public/content30.nsf/web30?Openagent&id=HR-MINERAL.COM_zapuzane.html&men1=2&sid=210) (06.09.2020.), Hrvatska.

Ngothai, Y., Putra, H., Ozbakkaloglu T., Seracino, R. (2009): Effect of CaCO<sub>3</sub> size on the mechanical properties of recycled HDPE, The University of Adelaide, Australia.

Stone Paper, Stone Paper Comparison Chart, stonepapertech.com, URL: <https://www.stonepapertech.com/wp-content/uploads/2020/07/Stone-Paper-Comparison-Chart-SAP.pdf>, (19.8.2020).

Stone Paper Italia, Technical Characteristics RPD, Technical Characteristics RBD, URL: <https://www.stonepaperitalia.com/?lang=en>. (10.8.2020.), Italija.

Vrkljan, D. (2010): Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina. Skripta, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.

White Rock d.o.o., URL: <https://whiterock-minerals.com/eksploatacija/#kamenolom> , (07.09.2020.), Hrvatska.

Zagorje Kamen d.o.o., URL: <https://zagorje-kamen.hr/> , (07.09.2020.), Hrvatska.