

Rudarsko-geološko-naftni zbornik	Vol. 23	str. 53-66	Zagreb, 2011.
----------------------------------	---------	------------	---------------

UDK 622.362.37:622.74  
UDC 622.362.37:622.74

Originalni znanstveni rad  
*Original scientific paper*

Jezik/Language: Hrvatski/Croatian

## MOGUĆNOST OPLEMENJIVANJA KVARCNIH PIJESAKA HRVATSKIH LEŽIŠTA PRIMJENOM MEHANIČKOG ATRICIJSKOG ČIŠĆENJA

### POSSIBILITY OF BENEFICIATION OF SILICA SAND FROM THE CROATIAN DEPOSITS USING ATTRITION SCRUBBING

IVAN SOBOTA, BRANKO SALOPEK, GORDAN BEDEKOVIĆ, ANAMARIJA KUTLIĆ

*Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska*

**Ključne riječi:** kvarcni pijesak, mineralne primjese, oplemenjivanje, atricijsko čišćenje

**Key words:** silica sand, impurities, beneficiation, attrition scrubbing

#### Sažetak

Da bi se dobila kvarcna sirovina koja svojom kvalitetom udovoljava specifičnim zahtjevima pojedinih industrija, rovni pijesak mora proći odgovarajući proces oplemenjivanja. Mogućnost dobivanja koncentrata kvarcnog pijeska odgovarajuće kvalitete ovisi o značajkama rovnog pijeska, u prvom redu o vrsti i sadržaju mineralnih primjesa u pijesku, te značajkama primjenjenih oplemenjivačkih postupaka. Kada se primjese javljaju u obliku oksidnih prevlaka na površini kvarcnih zrna, primjenjuje se atricijsko čišćenje. Odstranjivanjem oksidnih prevlaka, kvaliteta pijeska značajno se može poboljšati. S ciljem utvrđivanja mogućnosti oplemenjivanja kvarcnog pijeska perspektivnih hrvatskih ležišta ("Vrtilinska", "Štefanac" i "Španovica") i postizanja koncentrata čija kvaliteta ispunjava zahtjeve domaće industrije, provedena su laboratorijska ispitivanja s tri različita uzorka rovnog pijeska. Ispitivanjima su utvrđene osnovne značajke (granulometrijski, kemijski i mineralni sastav) rovnih uzoraka kvarcnog pijeska, te mogućnost poboljšanja njihove kvalitete primjenom postupaka pranja, klasiranja i mehaničkog atricijskog čišćenja.

#### Abstract

To meet high quality requirements defined for specific industrial applications, the raw sand often has to be subjected to extensive physical and chemical processing. The possibility of achieving silica sand concentrate of required quality depends mostly on raw sand properties, primarily mineral impurity types and contents, and features of applied beneficiation methods. When the impurities occur in the form of oxide coatings on the surfaces of the single sand grains, attrition scrubbing is applied. By reducing the proportion of oxide coatings on the grains, the quality of sand can be improved. With the aim to determine the possibilities of the beneficiation of silica sand from significant Croatian deposits ("Vrtilinska", "Štefanac" and "Španovica") and achieve concentrate grade complying with the requirements of domestic industry, laboratory tests were conducted on three raw sand samples with different SiO<sub>2</sub> and impurity contents. Grain size distribution, chemical and mineral composition of raw sand samples, and the possibility of their quality improvement by applying the washing, classification and attrition scrubbing were defined by analysis of test results.

#### Uvod

Kvarcni pijesci zauzimaju značajno mjesto u resursnom potencijalu nemetalnih mineralnih sirovina Republike Hrvatske. Hrvatska raspolaže relativno velikim rezervama kvarcnog pijeska koje mogu na duži rok zadovoljiti potrebe industrije, a poznata su brojna nalazišta i pojave na području Slavonije, Hrvatskog zagorja, Istre, Dalmacije, Like, Korduna, Banije, Podravine i Posavine. Samo u ležištima Slavonije i Moslavine, detaljno istraženim u razdoblju od 1971. do 1991. godine, utvrđeno je više od 52 milijuna tona bilančnih rezervi (Krkalo, 1998; Šuprina, 2000).

Pri tome, detaljnim istražnim radovima nisu obuhvaćena brojna nalazišta i pojave manje kvalitetnih kvarcnih pijesaka, koji se primjenom današnjih tehnoloških procesa prerade mogu oplemeniti do potrebne kvalitete tj. potrebnog granulometrijskog, mineralnog i kemijskog sastava. Najveća i najperspektivnija ležišta nalaze se na rubnim područjima slavonskih planina (Branešci, Španovica (Novo Selo), Vranić) i Moslavačke gore (Vrtilinska, Štefanac). Kvaliteta pijeska u tim ležištima predstavlja dobru osnovu za dobivanje kvarcne sirovine koja se može upotrijebiti u industriji stakla, ljevarstvu, industriji abraziva i razne druge industrijske svrhe (Krkalo, 1998; Marković, 2002). Prema izvještajima HGK o Proizvodnji nemetala

i građevnog materijala (2008), prosječna proizvodnja kvarcnog pijeska u RH u posljednjih desetak godina iznosi oko 240.000 t/god. Različite industrijske primjene kvarcnog pijeska zasnivaju se na njegovoj kemijskoj čistoći, tj. visokom udjelu  $\text{SiO}_2$  i što nižim udjelima nepoželjnih komponenti kao što su  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ , i/ili fizičkim značajkama kao što su granulometrijski sastav, oblik zrna i sadržaj vlage. Što je viši udio  $\text{SiO}_2$ , a niži udio ostalih komponenti u pijesku, to je viša njegova kvaliteta, a time i tržišna vrijednost odnosno mogućnosti njegove primjene. Dakako, s ciljem racionalnog gospodarenja sirovinom, potrebno je težiti da se kvarcni pijesak više kvalitete primjenjuje za proizvodnju skupljih i kvalitetnijih proizvoda. Najstrože tehničke zahtjeve u pogledu kvalitete kvarcnog pijeska postavlja industrija stakla (HRN B.B5.020), zatim industrija keramike (HRN B.B5.030) i ljevačka industrija (HRN B.B5.011 i HRN B.B5.012). Rovni pijesak u većini slučajeva ne ispunjava normama postavljene zahtjeve, tako da je potrebno njegovo oplemenjivanje kako bi se dobila kvarcna sirovina odgovarajuće kvalitete za daljnju, industrijsku preradu. To uključuje sitnjenje, sijanje, odmuljivanje, te uklanjanje nepoželjnih primjesa iz pijeska i s površine kvarcnih zrna.

Odabir odgovarajuće kombinacije postupaka oplemenjivanja, ovisi o značajkama rovnog pijeska, prije svega o vrsti i sadržaju mineralnih primjesa u pijesku, te zahtjevima potrošača za kvalitetom proizvoda (koncentratom kvarcnog pijeska). Zbog mineralnog sastava i načina sraslosti pojedinih mineralnih sastojaka, proces oplemenjivanja kvarcnog pijeska može biti vrlo složen i često uključuje primjenu čitavog niza fizičkih i fizičko-kemijskih postupaka čiji je glavni cilj, pored postizanja odgovarajućeg granulometrijskog sastava, povišenje udjela  $\text{SiO}_2$  i sniženje udjela nepoželjnih komponenti u pijesku koje utječu na kvalitetu proizvoda. Odgovarajući granulometrijski sastav postiže relativno jednostavno: sitnjenjem (npr. u udarnim drobilicama u slučaju slijeplog pješčanog konglomerata), klasiranjem (sijanjem na vibracijskim, bubnjastim i lučnim sitima ili klasiranjem u vodenoj struji), odmuljivanjem (u hidrociklonima, hidroseparatorima, spiralnim klasifikatorima, itd.). Međutim, temeljni problem predstavlja odstranjivanje mineralnih primjesa nosioca nepoželjnih komponenti (oksida Fe, Al, Ti, Cr i dr.) s ciljem postizanja odgovarajućeg mineralnog odnosno kemijskog sastava pijeska. Te primjese najčešće su limonit, hematit, magnetit, ilmenit, rutil, titanit, cirkon, minerali glina, feldspati i tinjci, a ovisno o genezi pijeska, one u njemu mogu biti prisutne u različitim strukturnim oblicima (Donhauser & Baumann, 2001; Schaper, 1991). Oplemenjivanjem se iz rovnog pijeska mogu ukloniti glinovite, zrnaste i primjese u obliku finih oksidnih prevlaka na površini zrna, dok je primjese u samim kvarcnim zrnima praktično nemoguće odstraniti. U današnjoj se praksi za uklanjanje mineralnih primjesa primjenjuju slijedeći

postupci oplemenjivanja (Baumann, 2004; Exbrayat & Mishellany, 2000; Sobota et al., 2007; Wills, 1992):

- postupci pranja za uklanjanje glinovitih i muljevutih primjesa;
- gravitacijska koncentracija, elektrostatička separacija, magnetska separacija (izdvajanje teških minerala) i flotacija (izdvajanje feldspata, tinjaca i "teških" minerala) za uklanjanje primjesa u obliku zrna;
- mehaničko atricijsko čišćenje (atricijsko pranje) za odstranjivanje primjesa u obliku oksidnih prevlaka na površini kvarcnih zrna (oksidi Fe, Al i dr.).

Pored navedenih postupaka, iako sve rijeđe zbog zahtjevnosti opreme i ekoloških aspekata, koriste se i kemijski postupci (npr. luženje, kemijsko atricijsko čišćenje), u kojima se čišćenje postiže dodatkom anorganskih kiselina (kloridne, fluoridne ili sumporne) ili halogenih soli.

Oplemenjivanjem se vrijednost kvarcnog pijeska znatno povećava; na primjer, cijena separiranog pijeska je oko 40% viša od cijene rovnog pijeska, a približno isto toliko je flotirani pijesak vredniji u odnosu na separirani (Krkalo, 1998; Kruk, 2005).

U radu je detaljnije opisan princip atricijskog čišćenja, te su prikazani rezultati ispitivanja mogućnosti postizanja visokokvalitetnog koncentrata kvarcnog pijeska za industrijsku namjenu iz rovnog pijeska ležišta "Vrtlinska", "Štefanac" i "Španovica", primjenom postupaka pranja, klasiranja i mehaničkog atricijskog čišćenja.

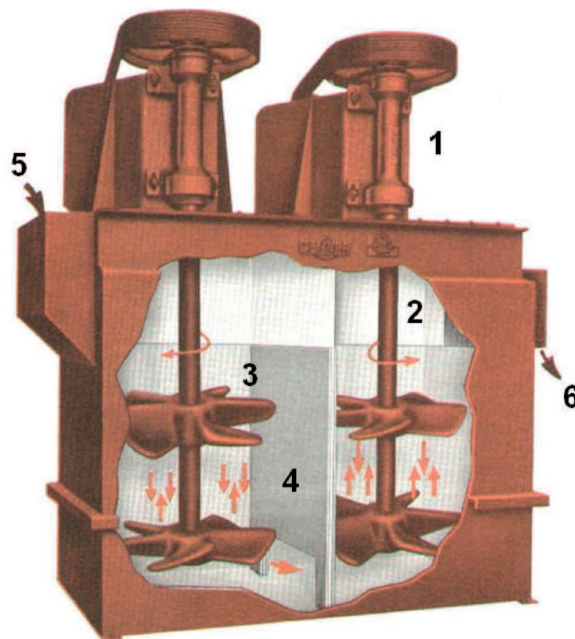
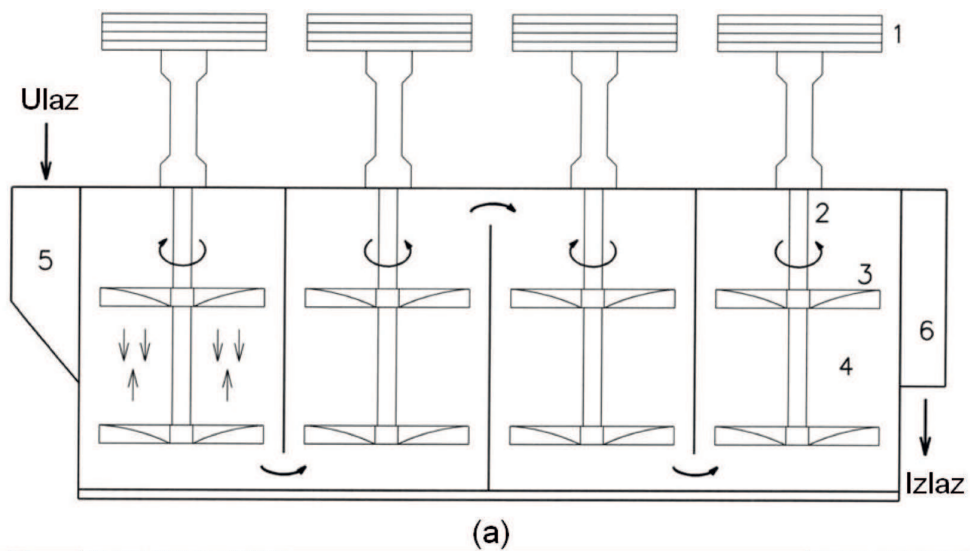
### Princip atricijskog čišćenja

Atricijsko čišćenje je proces u kojem se nečistoće vezane za površinu zrna skidaju s površine uslijed abrazije prouzročene intenzivnim trenjem tj. međusobnim trljanjem zrna. Takvo intenzivno međudjelovanje zrna postiže se miješanjem guste vodene suspenzije u atricijskoj ćeliji. Miješanje suspenzije ostvaruje se vrtnjom posebno konstruiranog rotora (impelera) pogonjenog elektromotorom.

Atricijski uređaji – atritori, sastoje se od 2 ili više ćelija (komora), a svaka ćelija opremljena je elektromotorom, remenskim prijenosom i impelerom (slika 1.). Impeleri rotiraju u međusobno suprotnim smjerovima, a svaki od njih sastoji se od lopatica međusobno suprotnih nagiba obično u dva ili tri nivoa, postavljenih okomito u odnosu na vertikalnu osovinu. Oktogonalni poprečni presjek ćelije i specifična konstrukcija impelera osiguravaju snažnu i kontroliranu turbulenciju suspenzije, te sprječavaju da se cijela suspenzija vrta bez miješanja. Međusobno suprotni nagibi lopatica omogućuju usmjeravanje toka suspenzije iz jedne u drugu ćeliju. Atritor se može sastojati od parnog ili neparnog broja ćelija, s cik-cak rasporedom pregrada između njih koji sprječava direktan prijelaz suspenzije iz jedne u drugu ćeliju i olakšava ujednačenu obradu suspenzije u svim ćelijama u određenom vremenu. Vrijeme

zadržavanja suspenzije u atritoru obično iznosi 5-7 minuta, međutim stvarno vrijeme može znatno varirati ovisno o vrsti i količini mineralnih primjesa koje je potrebno odstraniti (Sadowski, 2003). Unutrašnjost ćelije, te osovina i lopatice impelera obloženi su gumom, plastikom

ili legiranim čelikom radi zaštite od habanja i korozije. Kapacitet atritora kreće se obično od 20 do 30 t/h, a količina potrebne vode 0,8 do 1 m<sup>3</sup> po toni atriranog pijeska (Exbrayat & Mishellany, 2000).



**Slika 1.** Atricijski uređaj: s četiri ćelije (a) i s dvije ćelije (b) 1 - pogonski motor s remenskim prijenosom; 2 - osovina impelera; 3 - lopatice impelera; 4 - atricijska ćelija; 5 - ulaz suspenzije; 6 - izlaz suspenzije

**Figure 1** Attrition scrubber: with four cells (a) and two cells (b) 1 - Electric motor with belt drive, 2 - Impeller shaft, 3 - Impeller blades (propeller), 4 - Attrition cell, 5 - Feed box, 6 - Discharge box

Učinkovitost atricijskog čišćenja ovisi o: značajkama atriranog materijala (granulometrijskom, mineralnom i kemijskom sastavu, sraslosti mineralnih komponenti), odabranoj kombinaciji vrijednosti radnih parametara (gustoći suspenzije, vremenu trajanja atricije i brzini vrtnje impelera), te konstrukcijskim značajkama atricijske ćelije i impelera. Proces se smatra učinkovitim ako se nečistoće, kao što su oksidi željeza i aluminijska, odstrane s površine zrna bez da se njegova veličina smanji više nego što je to potrebno. Drugim riječima, svako sitnjenje materijala koje dovodi do znatnih promjena njegovog granulometrijskog sastava nije poželjno. Da bi se to izbjeglo, atritorska jedinica treba raditi na principu posmičnog, a ne udarnog djelovanja (Henkel et al., 1992). To se osigurava visokom koncentracijom čvrstih čestica (pijeska) u suspenziji i odgovarajućim brzinama vrtnje impelera.

Koncentracija čvrstih čestica u suspenziji ima presudan utjecaj na učinak atricije, a u manjoj mjeri na učinak utječu brzina vrtnje impelera i vrijeme atricije. Što je suspenzija gušća, to će zrna biti više u međusobnom kontaktu a time i učinak čišćenja veći. Niske gustoće suspenzije (volumni udio čvrstih čestica < 40%) uzrokuju slobodno kretanje pojedinačnih čestica, što dovodi do međusobnog udarnog djelovanja i neželjenog usitnjavanja. Ispitivanja su pokazala (Salopek et al., 2003) da se pri masenim udjelima kvarcnog pijeska u suspenziji manjim od 70%, bez obzira na vrijeme trajanja atricije i brzinu vrtnje impelera ne mogu očekivati zadovoljavajući rezultati. U pogonskim uvjetima, visoke gustoće suspenzije moguće je postići i stalnim održavati primjenom odgovarajućeg mjerno-regulacijskog sustava pomoću kojeg se u zadanim intervalima mjeri gustoća ulazne suspenzije. Ako gustoća opadne ispod određene vrijednosti, suspenziji se dodaje krupnija klasa (+ 0,5 mm) koja je prethodno odvojena na situ od atriranog materijala te vraćena na ulaz. Prevelike brzine vrtnje impelera također mogu prouzročiti neželjeno usitnjavanje mekših materijala, odnosno pretjeranu abraziju površine tvrdog materijala čime se uz povećanu potrošnju energije nepotrebno stvaraju dodatne količine mulja (Schrickler et al., 2000; Tiefel et al., 1999).

Osnovni pokazatelji učinkovitosti atricijskog čišćenja su sadržaj najsitnijih čestica (< 0,1 mm) nastalih abrazijom površine zrna i smanjenje udjela glavnih nepoželjnih komponenti u pijesku ( $Fe_2O_3$  i  $Al_2O_3$ ). Osim uklanjanja površinskih prevlaka s kvarcnih zrna, učinkovita atricija osigurava i dezintegraciju (deglomeraciju) međusobno slijepljenih zrna pijeska, te njihovo oslobađanje od ljepljivih materijala. Nastale sitne čestice iz izlazne se suspenzije obično izdvajaju odmuljivanjem u hidrociklonima.

U procesu oplemenjivanja kvarcnog pijeska, atricijsko čišćenje se obično primjenjuje kao faza prije gravitacijske koncentracije ili flotacije.

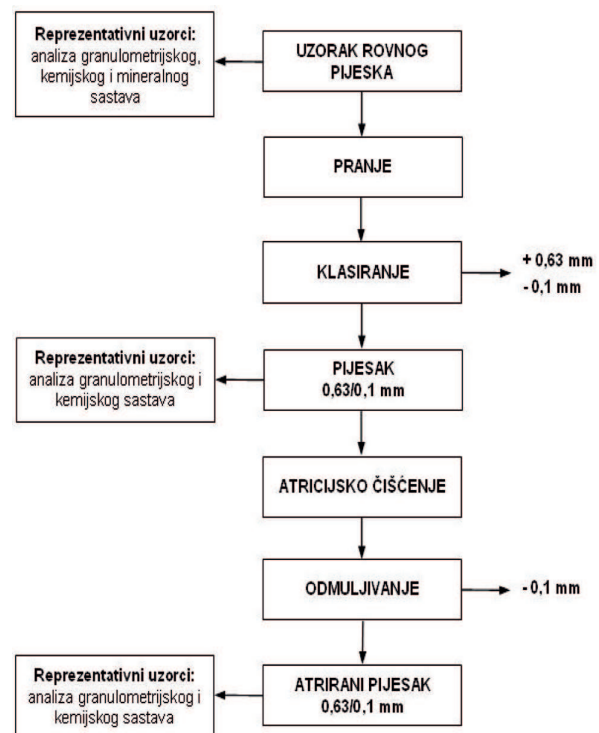
## Ekperimentalni dio

### Procedura ispitivanja

U svrhu ispitivanja mogućnosti poboljšanja kvalitete kvarcnog pijeska primjenom postupaka pranja i atricijskog čišćenja, izrađen je plan laboratorijskih ispitivanja. Ispitivanja su provedena na uzorcima kvarcnog pijeska iz ležišta "Vrtlinska", "Štefanac" i "Španovica" u tri faze prema shemi prikazanoj na slici 2.

Provedena ispitivanja uzoraka pijeska uključivala su standardne metode granulometrijske, kemijske i mineraloške analize. Granulometrijski sastavi uzoraka kvarcnog pijeska utvrđeni su u Laboratoriju za oplemenjivanje mineralnih sirovina i zaštitu okoliša Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu. Mineraloške analize uzoraka obavljene su u Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine istog fakulteta, a kemijske analize u laboratoriju tvrtke AcmeLabs, Acme Analytical Laboratories Ltd. u Vancouveru (Kanada).

U nastavku teksta detaljnije su opisani procedura provedenih laboratorijskih ispitivanja, korišteni uređaji i postupci.



Slika 2. Shema laboratorijskih ispitivanja  
Figure 2 Laboratory testing scheme

### Karakterizacija rovnih uzoraka

U prvoj fazi ispitivanja analizirani su uzorci rovnog kvarcnog pijeska, uzeti iz ležišta "Vrtlinska", "Štefanac" i "Španovica" (slika 3.), te je utvrđen njihov granulometrijski, kemijski i mineralni sastav.

Nakon što je određena masa, vlažnost i gustoća ukupnih uzoraka rovnog pijeska (vlažnost: 7,22%, 7,03% i 0,71%; gustoća: 2,6 gcm<sup>-3</sup>), uzorci su osušeni, homogenizirani, te su iz sva tri uzorka skraćivanjem na Jonesovom djelitelju izdvojeni reprezentativni, manji uzorci za granulometrijsku, kemijsku i mineralošku analizu rovnog pijeska. Uzorci rovnog pijeska, izdvojeni za kemijsku i mineralošku analizu, usitnjeni su u mlinu s ahatnim prstenovima u prah. Uzimanje i priprema uzoraka obavljene su prema hrvatskim normama HRN B.B5.020, HRN B.D8.100 i HRN B.D8.101, a sadržaj vlage prema normi HRN B.D8.205.

Analiza granulometrijskog sastava uzoraka provedena je postupkom mokrog sijanja na standardnim laboratorijskim sitima veličine otvora 0,63; 0,5; 0,355; 0,25; 0,18; 0,1 i 0,063 mm, sušenjem i vaganjem osušenih klasa krupnoće zrna (HRN B.B5.020, HRN B.B8.050, HRN L.J0.002, HRN EN 933-1, HRN EN 933-2). Sijanje je izvedeno mehanički, pomoću laboratorijskog uređaja za sijanje FRITSCH "Analysette 3" na sitima promjera 200 mm. Vrijeme trajanja, odnosno završetak sijanja određen je trenutkom kada u prosjev počne teći praktično bistra tekućina tj. kada više nema vidljivog izdvajanja čestica. Odsjev svakog pojedinog sita osušen je u sušioniku na temperaturi 105-110 °C do konstantne mase, ohlađen u eksikatoru do sobne temperature i zatim izvagano na analitičkoj vagi s mogućnošću očitavanja 0,01 g.

Kemijski sastav uzoraka utvrđen je metodom induktivno spregnute plazme - emisijske spektrometrije (ICP-ES) nakon taljenja 0,2 g uzorka litijevim metaboratom/tetraboratom i otapanja taline razrijeđenom dušičnom

kiselinom. Analizom su utvrđeni maseni udjeli slijedećih sastojaka: SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i sedam sporednih elemenata, te gubitak žarenjem. Gubitak mase žarenjem određen je gravimetrijskom metodom, iz razlike mase uzorka prije i nakon žarenja na 1000°C (HRN B.B8.050, HRN B.D8.205).

Mineralni sastav uzoraka određen je primjenom rendgenske difrakcije na prahu pomoću Philipsovog difraktometra 1710 s Bragg Brentano geometrijom, CuKα zračenjem, grafitnim monokromatorom, automatskim divergentnim slitom i 0,1° ulaznim slitom. Orijentacijski udjeli minerala određeni su pomoću baždarnih pravaca za karakteristične difrakcijske maksimume na temelju standardnih uzoraka s različitim masenim udjelima minerala u glinovitom matriksu (Schultz, 1964), te uz pomoć rezultata kemijskih analiza. Mikroskopskom analizom uzoraka određene su strukturne značajke zrna, te strukturni odnos kvarcnih zrna i mineralnih primjesa nosioca nepoželjnih komponenti (HRN B.B8.051). Mikroskopske karakteristike pojedinih minerala određene su prema Mange i Maurer (1991).

### Pranje i klasiranje

U drugoj fazi, postupcima pranja i klasiranja na spiralnom klasifikatoru i sitima, iz ukupnih masa rovnih uzoraka uklonjena su zrna veća od 0,63 mm i manja od 0,1 mm, te na taj način izdvojena klasa pijeska 0,63/0,1 mm ("prani" pijesak), koja je interesantna za industriju stakla, fine keramike i ljevačku industriju. Prije daljnjeg postupka, izdvojena klasa je osušena u sušioniku, te određen granulometrijski i kemijski sastav (prethodno opisanim postupcima). Iz ukupne mase prano pijeska, skraćivanjem na Jonesovom djelitelju, izdvojeni su reprezentativni uzorci za daljnja ispitivanja, odnosno ulazni materijal za pokuse atricijskog čišćenja.



Slika 3. Uzorci kvarcnog pijeska iz ležišta "Vrtlinska", "Štefanac" i "Španovica"

Figure 3 Silica sand samples from deposits: "Vrtlinska", "Štefanac" and "Španovica"

### Pokusi atricijskog čišćenja

Polazeći od pretpostavke da se kvaliteta kvarcnog pijeska može značajno poboljšati smanjenjem udjela oksidnih prevlaka na zrnima pijeska, u trećoj su fazi na uzorcima pralog pijeska provedeni pokusi atricijskog čišćenja. Pokusi su izvedeni u laboratorijskoj atricijskoj ćeliji osmerokutnog poprečnog presjeka, shematski prikazanoj na slici 4(a).

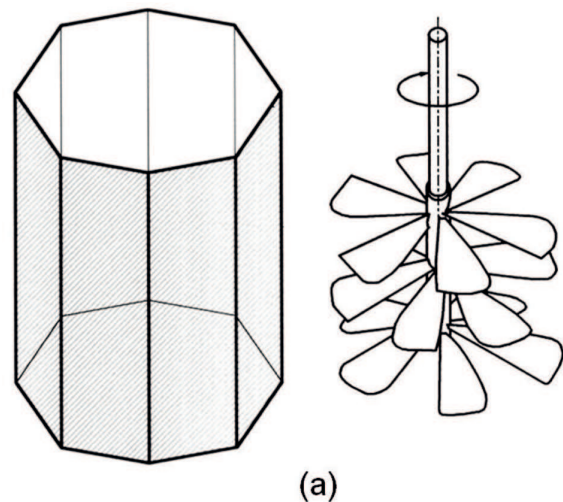
Atricijska ćelija kapaciteta je 0,75 l i promjera 120 mm. Pripadajući impeler (miješač), promjera 100 mm, koji se sastoji od lopatica međusobno suprotnih nagiba, postavljenih u tri nivoa i okomito u odnosu na vertikalnu osovinu, zajedno s oktogonalmim poprečnim presjekom ćelije, osigurava snažnu turbulenciju suspenzije, te sprječava da se cijela suspenzija rotira u obliku jedne čvrste mase. Impeler se putem remenskog prijenosa pogoni elektromotorom nazivne snage 550 W. I oktogonalna posuda i impeler izrađeni su od nerđajućeg čelika. Brzina vrtnje impelera podešava se promjenom položaja klinastih remena u sustavu remenica (slika 4(b)).

Nakon svakog pokusa atricijskog čišćenja obavljena je granulometrijska i kemijska analiza izlaznog materijala (atriranog pijeska), a kao pokazatelji učinkovitosti čišćenja promatrani su: maseni udio najsitnijih čestica ( $< 0,1$  mm) proizvedenih abrazijom površine zrna i sniženje udjela glavnih nepoželjnih komponenti ( $Al_2O_3$  i  $Fe_2O_3$ ), odnosno povišenje udjela  $SiO_2$  u klasi 1/0,063 mm.

Optimalna kombinacija vrijednosti radnih parametara (gustoća suspenzije, vrijeme atricije i brzina impelera), kao i konstrukcijski tip atricijske ćelije, pri kojima se postiže najveći učinak atricijskog čišćenja, određeni su na temelju rezultata prethodnih ispitivanja (Salopek et al., 2003, 2004, 2005), provedenih na uzorcima kvarcnog pijeska različite kvalitete. Kako bi se potvrdili rezultati tih ispitivanja, obavljena je kontrolna serija pokusa atricije s uzorkom pralog pijeska (0,63/0,1 mm) iz ležišta "Štefanac", srednje kvalitete u pogledu kemijskog sastava u odnosu na pijesak iz druga dva ležišta. Ispitivanja su provedena pri gustoćama pulpe od 73% do 78%, brzinama impelera 460, 960 i 1350  $min^{-1}$ , te vremenima atricije 10 i 25 min. U pogledu poboljšanja kvalitete (kemijskog sastava) pijeska, u provedenim pokusima su postignuti znatno lošiji rezultati nego u prethodnim ispitivanjima s drugim uzorcima (ležište "Tiglin-Horvacka"), što je vjerojatno posljedica znatno većeg sadržaja oksidnih prevlaka na površini kvarcnih zrna u tim uzorcima. Međutim, što se tiče vrijednosti radnih parametara, može se donijeti sličan zaključak kao i kod prethodnih ispitivanja: najveći učinak atricijskog čišćenja uzoraka pijeska ležišta "Štefanac" postignut je pri najvećoj gustoći pulpe (77%). Povećanje učinka neznatno je s produljenjem vremena atricije od 10 na 25 minuta, dok povećanjem brzine na 1350  $min^{-1}$ , iako je došlo do stvaranja znatno veće količine čestica  $< 0,1$  mm (oko 10% u atriranom pijesku), nije postignuto veće smanjenje oksida Fe i Al odnosno povećanje

$SiO_2$ . Oktogonalni poprečni presjek ćelije i specifična konstrukcija impelera pridonose povećanom učinku u odnosu na ćeliju kružnog poprečnog presjeka. Prema tome, u daljnjim ispitivanjima, pri atricijskom čišćenju primjenjivana je ćelija oktogonalmog poprečnog presjeka uz slijedeću kombinaciju vrijednosti radnih parametara:

- maseni udio pijeska u pulpi (gustoća pulpe): 77%
- brzina vrtnje impelera: 960  $min^{-1}$
- vrijeme trajanja atricije: 10 min



Slika 4. Laboratorijska atricijska ćelija (a) i pogon impelera (b)  
Figure 4 Laboratory attrition cell (a) and impeller drive (b)

**Rezultati i rasprava****Rezultati analize rovnog pijeska**

Iz rezultata granulometrijske analize (tablica 1.) vidljivo je da u rovnom pijesku iz sva tri ležišta prevladavaju zrna krupnoće od 0,1 mm do 0,63 mm – maseni udio oko 83% u uzorcima iz ležišta „Vrtlinska” i „Štefanac”, te oko 68% u uzorku ležišta „Španovica” – a od toga najveći udio u pijesku čini klasa 0,355/0,1 mm: oko 53% („Vrtlinska”), 60% („Štefanac”) i 64% („Španovica”). Udio zrna < 0,1 mm nizak je u uzorcima „Vrtlinska” i „Štefanac” (oko 3% odnosno 6%) a izrazito visok u uzorku iz ležišta „Španovica” (oko 30%), dok udio zrna > 0,63 mm u uzorcima redom iznosi: oko 13%, 10% i 2%.

Mineraloškom analizom je utvrđeno da uzorci rovnog pijeska iz sva tri ležišta uz kvarc (63-79%) sadrže i feldspate (6-23%). Kao što je prikazano u tablici 2., maseni udio feldspata naročito je izražen u uzorku rovnog pijeska iz ležišta „Štefanac”, koji uz 73% kvarca sadrži oko 7% plagioklasa i 16% K-feldspata. U pijesku ležišta „Vrtlinska” taj je udio nešto niži (4% i 13%), dok su u pijesku ležišta „Španovica” utvrđeni samo K-feldspati u iznosu od 6%. Rovni pijesak ležišta „Španovica” također sadrži značajnu količinu minerala glina (oko 20%), i to pretežno kaolinita te u manjoj mjeri 14 Å minerala, pri čemu njihov udio u najsitnijoj klasi (< 0,1 mm) iznosi oko 57%.

**Tablica 1.** Granulometrijski sastav rovnog pijeska**Table 1** Grain size distribution of raw sand

Klasa veličine zrna (mm)	Maseni udio (%)		
	Uzorak „Vrtlinska”	Uzorak „Štefanac”	Uzorak „Španovica”
+ 0,63	13,29	10,16	1,65
0,63/0,5	11,44	8,12	0,60
0,5/0,355	19,45	14,98	2,98
0,355/0,25	25,91	18,30	17,46
0,25/0,18	17,53	16,15	26,03
0,18/0,1	9,48	25,98	20,73
0,1/0,063	1,66	4,08	3,62
- 0,063	1,24	2,23	26,93
Σ	100,00	100,00	100,00

**Tablica 2.** Mineralni sastav rovnog pijeska**Table 2** Mineral composition of raw sand

Komponenta	Maseni udio (%)		
	Uzorak „Vrtlinska”	Uzorak „Štefanac”	Uzorak „Španovica”
Kvarc	79	73	63
Plagioklas	3-4	7	-
K-feldspat	13	15-16	6
Tinjci (10 Å)	2	?	6
Kaolinit (7 Å)	-	-	16
14 Å minerali glina	-	-	4
Ostali minerali	2-3	4-5	5
Σ	100	100	100

“?” – postoje naznake o prisustvu minerala

“-” – nije utvrđen rendgenskom difrakcijom

Å = angstrom

U najsitnijoj klasi pijeska sva tri ležišta također je prisutna i značajna količina tinjaca (8-12%), te općenito visok ukupni sadržaj mineralnih primjesa i nizak sadržaj kvarca (16-27%). Sva tri uzorka rovnog pijeska sadrže i određenu količinu ostalih minerala (2-5%), pod koje spada amorfna komponenta (organska tvar, amorfni oksidi i hidroksidi željeza), te minerali koji zbog svojeg malog udjela nisu mogli biti određeni rendgenskom difrakcijskom analizom (npr. kristalizirani oksidi i hidroksidi željeza, akcesorni rezistentni minerali kao što je anatas), a na koje ukazuju rezultati kemijske analize.

Mikroskopskom analizom utvrđena su kvarcna zrna, koja prevladavaju u uzorcima, te u znatno manjem udjelu zrna feldspata i tinjaca. Rezultati mikroskopske analize (tablica 3.) pokazuju da je u sva tri uzorka, pogotovo u pijesku iz ležišta „Španovica”, prisutan znatan udio sraslih zrna i manji udio zrna obavijenih oksidnim prevlakama. Među kvarcnim zrnima u uzorcima ležišta „Vrtlinska” i „Štefanac” (ne uzimajući u obzir ostala zrna tj. samostalna zrna feldspata, tinjaca i dr.), pored prevladavajućeg udjela „čistih” kvarcnih zrna (oko 60%), znatan je udio zrna kvarca s uklopcima rutila, turmalina ili dr. „teških” minerala (oko 25-30%). U uzorcima ležišta „Španovica”

veći dio kvarcnih zrna prekriven je glinom, a udio „čistih” kvarcnih zrna nizak (oko 10%). Iznosi u tablicama 2. i 3. predstavljaju orijentacijske udjele u uzorcima rovnog pijeska. Udjeli u tablici 3. procijenjeni su u odnosu na ukupan broj kvarcnih zrna u preparatu, dok ostala zrna nisu uzimana u obzir (osim ako nisu vezana za kvarcna zrna).

S obzirom na kemijski sastav (tablica 4.), najkvalitetniji je rovní pijesak iz ležišta „Vrtlinska” (oko 91% SiO<sub>2</sub>; 0,80% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,11% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), zatim pijesak iz ležišta „Štefanac” (oko 89% SiO<sub>2</sub>; 0,82% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5,46% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dok je uzorak rovnog pijeska iz ležišta „Španovica” znatno niže kvalitete od ostala dva (oko 82% SiO<sub>2</sub>; 1,23% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9,94% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Pri tome je bitno napomenuti da je u pijesku iz ležišta „Španovica” izrazito visok maseni udio klase -0,1 mm u kojoj prevladavaju minerali glina, zbog čega je kemijski sastav njegovih pojedinačnih krupnijih klasa daleko povoljniji u odnosu na ukupni rovní pijesak (povoljniji i od sastava pojedinačnih klasa pijeska „Štefanac”), što ukazuje na to da se već samo pranjem, tj. uklanjanjem klase -0,1 mm iz pijeska, može u velikoj mjeri poboljšati njegova kvaliteta, uz relativno lošije maseno iskorištenje.

Tablica 3. Strukturni odnosi kvarcnih zrna i mineralnih primjesa

Table 3 Structural relations between quartz grains and mineral impurities

Uzorak (rovni pijesak)	Udio u ukupnom broju kvarcnih zrna* (%)		
	Srasla zrna kvarca i mineralnih primjesa**	Kvarcna zrna obavijena oksidnim prevlakama	Samostalna („čista”) kvarcna zrna
„Vrtlinska”	30	10	60
„Štefanac”	25	15	60
„Španovica”	60	30	10

\* orijentacijski udjeli

\*\* kvarcna zrna sadrže uklopke rutila ili turmalina (uzorci ležišta „Vrtlinska” i „Štefanac”) ili su uglavnom prekrivena glinom (uzorci ležišta „Španovica”)

Tablica 4. Kemijski sastav rovnog pijeska

Table 4 Chemical composition of raw sand

Komponenta	Maseni udio (%)		
	Uzorak „Vrtlinska”	Uzorak „Štefanac”	Uzorak „Španovica”
SiO <sub>2</sub>	91,21	88,65	82,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,80	0,82	1,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,11	5,46	9,94
MgO	0,03	0,06	0,16
CaO	0,11	0,27	0,08
Na <sub>2</sub> O	0,38	0,67	0,11
K <sub>2</sub> O	2,45	2,62	1,71
TiO <sub>2</sub>	0,16	0,28	0,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,08	0,05
MnO	< 0,01	0,02	0,03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Elementi*	440 ppm	560 ppm	515 ppm
Gubitak žarenjem	0,5	0,5	3,9
Σ	99,90	99,50	99,50

\* Ba, Ni, Sr, Zr, Y, Nb i Sc



**Rezultati analize pranog pijeska**

Rezultati granulometrijske i kemijske analize za sva tri uzorka pranog pijeska prikazani su u tablicama 5a, 5b, 6a i 6b. Za usporedbu, u istim tablicama su dani i rezultati analize rovnog i atriranog pijeska.

Pranjem i klasiranjem odnosno odvajanjem klasa zrna  $-0,1$  mm i  $+0,63$  mm iz rovnih uzoraka dobiven je pijesak koji po svojem granulometrijskom sastavu (tablice 5a i 5b), sukladno zahtjevima norme HRN B.B5.020, spada u klasu sitnog („Štefanac” i „Vrtlinska”), odnosno finog kvarcnog pijeska („Španovica”). Maseno iskorištenje nakon odvajanja spomenutih klasa iznosilo je oko 83% za uzorke „Vrtlinska” i „Štefanac”, te oko 68% za uzorak „Španovica”. U pogledu kemijskog sastava, uklanjanjem klase  $-0,1$  mm, s visokim sadržajem nepoželjnih kom-

ponenti i niskim sadržajem  $\text{SiO}_2$ , postignuto je izvjesno poboljšanje kvalitete sva tri uzorka kvarcnog pijeska (tablice 6a i 6b). S obzirom da je u uzorcima rovnog pijeska ležišta „Vrtlinska” i „Štefanac” maseni udio klase  $-0,1$  mm svega oko 3% odnosno 6%, njihovim pranjem ostvaren je relativno dobar rezultat. U odnosu na rovni pijesak, maseni udio  $\text{SiO}_2$  u pranom pijesku „Vrtlinska” povećan je za oko 1% (s 91,21% na 92,09%), te za 1,8% (s 88,65% na 90,24%) u pranom pijesku „Štefanac”, dok je udio  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  smanjen za oko 49% i 39%, a udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  za 10% i 16% (relativni odnosi!). Pranjem rovnog pijeska ležišta „Španovica”, kao što je očekivano, postignuto je veliko poboljšanje kvalitete: povećanje udjela  $\text{SiO}_2$  za 15,5% (s 82,04% na 94,75%), te smanjenje udjela  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  za 48% i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  za 76%.

**Tablica 5a.** Granulometrijski sastav pijeska iz ležišta „Štefanac” prije i nakon atricije (gustoća pulpe: 77 %, brzina vrtnje impelera: 960 min<sup>-1</sup>, vrijeme atricije: 10 min.)

**Table 5a** Grain size distribution of sand (sample “Štefanac”) before and after attrition (Pulp density: 77 %, Impeller speed: 960 min<sup>-1</sup>, Attrition time: 10 min)

Klasa veličine zrna (mm)	Maseni udio (%)		
	Rovni pijesak	Prani pijesak (0,63/0,1 mm)	Atrirani pijesak
+ 0,63	10,2	-	-
0,63/0,5	8,1	10,3	10,3
0,5/0,355	15,0	17,1	17,8
0,355/0,25	18,3	20,8	21,4
0,25/0,18	16,1	19,9	18,0
0,18/0,1	26,0	31,1	29,9
- 0,1	6,3	0,8*	2,6
Σ	100,0	100,0	100,0

\* podzrno (pogrešno klasirane čestice) u pranom pijesku

**Tablica 5b.** Granulometrijski sastav pijeska prije i nakon atricije (gustoća pulpe: 77 %, brzina vrtnje impelera: 960 min<sup>-1</sup>, vrijeme atricije: 10 min.)

**Table 5b** Grain size distribution of sand before and after attrition (Pulp density: 77 %, Impeller speed: 960 min<sup>-1</sup>, Attrition time: 10 min)

Klasa veličine zrna (mm)	Maseni udio (%)					
	Uzorak “Vrtlinska”			Uzorak “Španovica”		
	Rovni	Prani	Atrirani	Rovni	Prani	Atrirani
+ 0,63	13,3	-	-	1,6	-	-
0,63/0,5	11,4	14,1	14,0	0,6	0,7	0,5
0,5/0,355	19,5	22,0	22,3	3,0	4,4	3,8
0,355/0,25	25,9	29,7	30,0	17,5	28,2	27,7
0,25/0,18	17,5	23,8	23,1	26,0	36,9	36,2
0,18/0,1	9,5	10,1	9,5	20,7	29,5	27,4
- 0,1	2,9	0,3*	1,1	30,6	0,3*	4,4
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

\* podzrno (pogrešno klasirane čestice) u pranom pijesku

**Tablica 6a.** Kemijski sastav pijeska iz ležišta „Štefanac” prije i nakon atricije (gustoća pulpe: 77 %, brzina vrtnje impelera: 960 min<sup>-1</sup>, vrijeme atricije: 10 min.)

**Table 6a** Chemical composition of sand (sample „Štefanac”) before and after attrition (Pulp density: 77 %, Impeller speed: 960 min<sup>-1</sup>, Attrition time: 10 min)

Komponenta	Rovni pijesak (mas. %)	Ulaz		Izlaz	
		Prani pijesak 0,63/0,1 mm (mas. %)	Atrirani pijesak 0,63/0,1 mm (mas %)	Atrirani pijesak – 0,1 mm (mas %)	Atrirani pijesak – 0,1 mm (mas %)
SiO <sub>2</sub>	88,65	90,24	91,29	70,90	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,82	0,50	0,52	1,32	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,46	4,57	4,12	14,37	
MgO	0,06	0,02	0,02	0,22	
CaO	0,27	0,21	0,18	1,40	
Na <sub>2</sub> O	0,67	0,57	0,51	2,73	
K <sub>2</sub> O	2,62	2,57	2,47	5,12	
TiO <sub>2</sub>	0,28	0,24	0,23	1,03	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08	0,07	0,06	0,23	
MnO	0,02	0,02	0,01	0,07	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,011	
Elementi*	560 ppm	500 ppm	470 ppm	1720 ppm	
Gubitak žarenjem	0,5	0,6	0,5	2,3	
Σ	99,48	99,66	99,96	99,90	

\* Ba, Ni, Sr, Zr, Y, Nb i Sc

**Tablica 6b.** Kemijski sastav pijeska prije i nakon atricije (gustoća pulpe: 77 %, brzina vrtnje impelera: 960 min<sup>-1</sup>, vrijeme atricije: 10 min.)

**Table 6b** Chemical composition of sand before and after attrition (Pulp density: 77 %, Impeller speed: 960 min<sup>-1</sup>, Attrition time: 10 min)

Komponenta	Maseni udio (%), (ppm)					
	Uzorak “Vrtlinska”			Uzorak “Španovica”		
	Rovni	Prani	Atrirani	Rovni	Prani	Atrirani
SiO <sub>2</sub>	91,21	92,09	92,28	82,04	94,75	96,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,80	0,41	0,48	1,23	0,64	0,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,11	3,71	3,59	9,94	2,39	1,51
MgO	0,03	0,02	0,02	0,16	< 0,01	< 0,01
CaO	0,11	0,10	0,09	0,08	0,02	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,38	0,35	0,32	0,11	0,06	0,05
K <sub>2</sub> O	2,45	2,45	2,44	1,71	1,27	0,93
TiO <sub>2</sub>	0,16	0,16	0,16	0,20	0,13	0,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,07	0,05	0,05	0,02	0,05
MnO	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,03	0,01	< 0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Elementi*	440 ppm	410 ppm	400 ppm	515 ppm	335 ppm	280 ppm
Gubitak žarenjem	0,5	0,6	0,3	3,9	0,7	0,5
Σ	99,80	100,00	99,80	99,50	100,01	99,90

\* Ba, Ni, Sr, Zr, Y, Nb i Sc

Međutim, prema hrvatskim normama (HRN B.B5.020, HRN B.B5.011, HRN B.B5.012, HRN B.B5.030) pijesak postignutog kemijskog sastava svojom kvalitetom:  $> 0,5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $< 95\% \text{SiO}_2$  – ne udovoljava tehničkim uvjetima kvalitete kvarcne sirovine za proizvodnju stakla, niti za primjenu u ljevačkoj i keramičkoj industriji.

### Rezultati analize atriranog pijeska

Iz postignutih rezultata (tablice 5a i 5b) vidi se da nakon atricijskog čišćenja nije došlo do bitne promjene granulometrijskog sastava pranaog pijeska. U sva tri uzorka atriranog pijeska može se zapaziti određeno smanjenje masenog udjela klasa 0,25/0,18 mm i 0,18/0,1 mm, u kojima je mineraloškom analizom ustanovljen povišeni sadržaj mineralnih primjesa (u odnosu na ostale klase).

U uzorku s najvišim udjelom minerala glina i kvarcnih zrna obavijenih oksidnim prevlakama, tj. uzorku iz ležišta „Španovica“, atricijom je proizvedena najveća količina čestica  $< 0,1$  mm (4,4% u atriranom pijesku) i postignuto najveće poboljšanje kvalitete pijeska (tablica 6b): povećan udio  $\text{SiO}_2$  za 1,6% (s 94,75% na 96,29%), te smanjen udio  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  za oko 44% (s 0,64% na 0,36%) i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  za oko 37% (s 2,39% na 1,51%). Dobiveni kvarcni pijesak svojom kvalitetom – više od 91% zrna u klasi krupnoće 0,355/0,1 mm; 96,3%  $\text{SiO}_2$ ; 0,36%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 1,51%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,1%  $\text{TiO}_2$ ; 0,98%  $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{CaO}+\text{MgO} < 0,03\%$  – udovoljava zahtjevima proizvođača ambalažnog stakla, a prema hrvatskoj normi HRN B.B5.020 odgovara finom pijesku klase kvalitete X (obojeno staklo). Međutim, takva sirovina se ne može upotrijebiti u ljevačkoj industriji za izradu kalupa i jezgri jer sadrži više od 1% štetnih komponenti, niti za proizvodnju fine keramike jer sadrži više od 0,3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i više od 0,5%  $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ .

U druga dva uzorka pijeska („Vrtlinska“ i „Štefanac“) uslijed atricije je došlo do stvaranja znatno manje količine čestica  $< 0,1$  mm (1,1% i 2,6%), a njihov se kemijski sastav nije značajnije poboljšao (tablice 6a i 6b). To potvrđuje rezultate mineraloške analize, prema kojima su mineralne primjese u ta dva uzorka najvećim dijelom prisutne u obliku zrna (feldspata), a manjim dijelom u obliku prevlaka na površini kvarcnih zrna. Kemijski sastav uzorka „Vrtlinska“ ostao je praktično nepromijenjen, dok se u uzorku „Štefanac“ nije promijenio sadržaj  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , udio  $\text{SiO}_2$  povećan je za 1,2% (s 90,24% na 91,29%), a udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  smanjen za oko 10% (s 4,57% na 4,12%). Posljednji stupac u tablici 6a pokazuje da su atricijom odstranjene primjese u kojima su uz  $\text{SiO}_2$  u značajnoj mjeri zastupljeni  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (14,4%) i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,3%). Postignuta kvaliteta uzoraka pijeska iz ležišta „Vrtlinska“ i „Štefanac“ ( $< 93\% \text{SiO}_2$ ;  $> 2,5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ) ne ispunjava zahtjeve hrvatskih normi za kvalitetom kvarcne sirovine koja se može upotrijebiti za proizvodnju stakla, fine keramike i u ljevačkoj industriji.

### Zaključak

Mogućnost dobivanja koncentrata kvarcnog pijeska odgovarajuće kvalitete ovisi o značajkama rovnog pijeska, u prvom redu o vrsti i sadržaju mineralnih primjesa u pijesku, te značajkama primjenjenih postupaka oplemenjivanja. Kada se primjese javljaju u obliku oksidnih prevlaka na površini kvarcnih zrna, te u obliku minerala glina, kvaliteta kvarcnog pijeska može se značajno poboljšati postupcima pranja i atricijskog čišćenja.

Provedenim laboratorijskim ispitivanjima utvrđen je granulometrijski, kemijski i mineralni sastav rovnih uzoraka kvarcnog pijeska iz ležišta „Vrtlinska“, „Štefanac“ i „Španovica“, te mogućnost njihovog oplemenjivanja postupcima pranja, klasiranja i mehaničkog atricijskog čišćenja. Postupcima pranja i klasiranja rovnog pijeska postignuto je, s obzirom na kemijski sastav, određeno poboljšanje kvalitete sva tri uzorka pijeska (pogotovo pijeska iz ležišta „Španovica“), međutim nedovoljno da bi se pijesak postignute kvalitete ( $> 0,5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $< 95\% \text{SiO}_2$ ) mogao koristiti kao sirovina za proizvodnju stakla, u ljevačkoj ili keramičkoj industriji. U uzorku s najvišim udjelom minerala glina i kvarcnih zrna obavijenih oksidnim prevlakama (uzorak „Španovica“), atricijskim čišćenjem je postignuto najveće daljnje poboljšanje kvalitete pijeska, te je dobivena kvarcna sirovina koja svojom kvalitetom udovoljava zahtjevima proizvođača ambalažnog stakla (obojeno staklo). Međutim, dobivena sirovina ne može se upotrijebiti u ljevačkoj industriji za izradu kalupa i jezgri ( $> 1\%$  štetnih komponenti), niti za proizvodnju fine keramike ( $> 0,3\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $> 0,5\% \text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ ). Atricijskim čišćenjem druga dva uzorka, njihov se kemijski sastav nije značajnije poboljšao ( $< 93\% \text{SiO}_2$ ;  $> 2,5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Može se zaključiti da postupci pranja i atricijskog čišćenja sami za sebe nisu dovoljni da bi se postiglo zadovoljavajuće poboljšanje kvalitete kvarcnog pijeska iz ležišta „Vrtlinska“ i „Štefanac“, s obzirom na tehničke uvjete hrvatskih normi za kvalitetom kvarcne sirovine koja se može upotrijebiti za proizvodnju stakla, fine keramike i u ljevačkoj industriji. U tu svrhu potrebne su daljnje faze oplemenjivanja kao što su gravitacijska koncentracija, flotacija i/ili visokointenzivna magnetska separacija.

### Zahvala

Zahvaljujemo djelatnicima Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine RGN fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, u prvom redu dr. sc. Marti Mileusnić, dr. sc. Urošu Barudžiji i dipl. ing. Nevenu Tadeju, na uloženoj trudu i vremenu pri izradi mineraloških analiza uzoraka, te interpretaciji rezultata analiza.

Accepted: 06.05.2011.

Received: 18.04.2011.

**Literatura**

- Baumann, T. (2004): Concepts for Industrial Sand Preparation Plants. *Aufbereitungs Technik*, 1-2/2004, 14-24, Wiesbaden.
- Donhauser, F., Baumann (2001): Processing Procedures for the Production of High-Quality Industrial Sands for Glass-making. *Aufbereitungs Technik*, 1/2001, 30-37, Wiesbaden.
- Exbrayat, J. C., Mishellany, A. (2000): Washing of Aggregates and Treatment of Fine Aggregates. In: Primel, L. and Tourenq, C. (editors): *Aggregates*, A.A. Balkema, 301-343 pp, Rotterdam.
- Hankel, D., Rosenstock, F., Biehler, G. (1992): The Effect of Attrition in the Lurgi-Deconterra Process for Decontamination of Soil. *Aufbereitungs-Technik* 5/1992, 257-266, Wiesbaden.
- HGK - Hrvatska gospodarska komora (2008): Proizvodnja nemetala i građevnog materijala. Izveštaj HGK - Sektor za industriju, dostupno na web stranici: <http://www2.hgk.hr/en/depts/industry/Nemetali2008.pdf>
- Krkalo, E. (1998): Ležišta neogenskih kvarcnih pijesaka u rubnim područjima slavonskih planina (Hrvatska). Institut za geološka istraživanja, 174 pp, Zagreb.-
- Kruk, B. (2005): Mineralne sirovine za staklarsku industriju - Ležišta kremenih pijesaka Španovica (Novo selo) i Branešci. *Mineral* 3/2005, 20-21, Zagreb.
- Mange, A. M., Maurer, H. F. W. (1991): *Schwerminerale in Farbe*. Ferdinand Elke Verlag, 148 pp, Stuttgart.
- Marković, S. (2002): Hrvatske mineralne sirovine. Institut za geološka istraživanja – Zavod za geologiju, 544 pp, Zagreb.
- Sadowski, J. (2003): Processing of silica sand. 5<sup>th</sup> Chinese Industrial Minerals Conference, Shanghai. Available at: <http://www.outokumpu.com/14581.epibrw>
- Salopek, B., Sobota, I., Halle, R., Pfaff, S. (2003): The effect of Attrition in the Quartz Sand Beneficiation. *Proceedings of the 10<sup>th</sup> Balkan Mineral Processing Congress*, 565-569, Varna.
- Salopek, B., Sobota, I., Halle, R., Bedeković, G. (2004): Improvement of Quartz Sand Quality Using Attrition Cleaning. *Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Symposium on Mine Planning and Equipment Selection*, 303-308, Wrocław.
- Salopek, B., Sobota, I., Halle, R., Bedeković, G. (2005): Influence of Attrition Cell Construction on Quartz Sand Beneficiation. *Proceedings of 11<sup>th</sup> Balkan Mineral Processing Congress*, 451-459, Tirana.
- Schaper, E. (1991): Beneficiation of Quartz Sand – from Raw Material to Finished Product. *Aufbereitungs Technik*, 4/1991, 181-188, Wiesbaden.
- Schricker, B., Tiefel, H., Neesse, T. (2000): Remediation of Contaminated Sandy Soil Fractions Using High-Performance Attrition. *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress*, Vol. B, B13-24 – B13-30, Rome.
- Schultz, L. G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for the Pierre Shale. U.S. Geological Survey Professional Paper, 391C, 1–31, Washington.
- Sobota, I., Bedeković B., Salopek B. (2007): Silica sand production in Croatia. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Symposium on Mine Planning and Equipment Selection*, 1023-1038, Bangkok.
- Šuprina, J. (2000): Kvarcni pijesci Slavonije i Moslavine. *Mineral* 5/2000, 30-31, Zagreb.
- Tiefel, H., Schricker, B., Neesse, T. (1999): High-Performance Attrition for Wet Cleaning of Mineral Raw Materials and Residues. *Aufbereitungs Technik*, 4/1999, 160-165, Wiesbaden.
- Wills, B. A. (1992): *Mineral Processing Technology*. 5th Ed., Pergamon Press Ltd, 855 pp., Oxford.

**Possibility of Beneficiation of Silica Sand from the Croatian Deposits Using Attrition Scrubbing**

Silica sand is an important non-metallic mineral raw material within the resources of the Republic of Croatia. Croatian silica sand reserves could meet industrial needs over the long term. Numerous occurrences and deposits are known in the region of Istria, Slavonia, Hrvatsko Zagorje, Dalmatia, Lika, Kordun, Banija, Podravina and Posavina. The 15 exploitation fields are registered, and the average annual production in the last 10 years is about 240,000 tonnes.

Depending on quality i.e. specific physical and chemical properties (grain size distribution, chemical and mineral composition, moisture content, etc.), silica sand is used as the basic mineral raw material for many industrial applications: as a major raw material in glassmaking and in the foundry industry, but also for many other uses which include ceramic, chemical and construction, water filtration, abrasives in sand blasting and polishing, etc. Different industrial uses of silica sand are based on either the chemical purity i.e. a high proportion of silica and limited amounts of certain components such as alumina and ferric oxide and/or physical properties of the sand such as grain size distribution, grain shape and moisture content. Raw sand usually does not satisfy demanding specifications and, therefore, its processing is required to obtain quartz product of wanted quality. This involves comminution, screening and desliming, together with removing contaminating impurities in the sand and from the surfaces of the individual quartz grains.

The possibility of achieving silica sand concentrate of required quality depends mostly on raw sand properties, primarily mineral impurity types and contents, and features of applied beneficiation methods. Due to its mineral composition and the form of mineral intergrowth, mineral processing of silica sand may be very complex and often involves a series of physical and chemical beneficiation methods. The chief processing aims are generally: to obtain required grain-size distribution, to increase the SiO<sub>2</sub> content and to reduce the content of any additional unwanted components affecting sand quality. Required grain-size distribution is obtained relatively simply by screening on vibrating screens, trommels and sieve bends

or classifying in hydraulic classifiers. A basic problem is the removal of mineral impurities i.e. bearers of unwanted components ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , etc.) in order to achieve required chemical and mineral composition. In present-day practice the following beneficiation processes are applied for the removal of mineral impurities: washing processes, mechanical attrition scrubbing, flotation, magnetic separation, electrostatic separation and gravity concentration.

When the impurities occur in the form of oxide coatings on the surfaces of the single sand grains, attrition scrubbing is applied. By reducing the proportion of oxide coatings on the grains, the quality of sand can be significantly improved. Attrition scrubbing is a process in which impurities adhering to the grain surfaces are removed through abrasion of surfaces caused by intense shear and friction forces i.e. rubbing between grains. Such intense interaction of grains is achieved by stirring dense water suspension in an attrition cell. The stirring of suspension is performed by rotation of impeller driven by an electric motor. The cleaning efficiency of the attrition process i.e. the removal of surface impurities primarily depends on: the properties of treated raw material (grain size distribution, mineral and chemical composition, the type of mineral intergrowth), the chosen combination of the values of operating parameters (suspension density, attrition duration and stirrer speed) and the construction features of attrition cell and impeller. The solids concentration of the suspension has a decisive influence on attrition efficiency, while the impeller speed and the attrition time influence to a lesser extent. The more dense the suspension, the more particle-to-particle attrition contact and the more efficient the scrubbing action. The

results of the tests have shown that at a suspension density lower than 70% solids by weight, it cannot be expected to obtain satisfactory attrition effect with quartz sand regardless of attrition duration and impeller speed. The main indicators of attrition efficiency are the content of the fines (particles  $< 0.1$  mm) formed by abrasion of grain surfaces and reduction of main impurities in sand ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

In cases where the higher degree of silica sand purity is required, e.g. for flat or float glass production, regardless of defined operating parameters and equipment design, classification, washing and attrition scrubbing alone are not capable of achieving a sufficient improvement in raw sand quality. To achieve that, further processing stage i.e. gravity concentration, flotation and/or high-intensity magnetic separation are needed.

With the aim to determine the possibilities of the beneficiation of silica sand from significant Croatian deposits ("Vrtlinska", "Štefanac" and "Španovica") and achieve concentrate grade complying with the requirements of domestic industry, laboratory tests were conducted on three raw sand samples with different  $\text{SiO}_2$  and impurity contents. Grain size distribution, chemical and mineral composition of raw sand samples, and the possibility of their quality improvement by applying the washing, classification and attrition scrubbing were defined by analysis of test results. Silica sand concentrate of grade complying with the glass industry requirements for coloured glass containers was produced by washing and attrition scrubbing from the sample with the highest content of clay impurities and quartz grains with surface oxide coatings (sample "Španovica").