

Opracowała: Beata Grabowska

Temat ćwiczenia:

Spektrofotometryczne oznaczanie zawartości montmorillonitu w bentonitach odlewniczych metodą kompleksu Cu(II)-trietylenotetraminy (Cu-TET)

Zasada metody

Metoda ta polega na adsorpcji kompleksu kompleksu Cu(II) – trietylenotetraminy (Cu-TET) na cząstkach montmorillonitu zawartego w bentonicie.

Zagadnienia:

1. Bentonity (budowa, występowanie, właściwości, zastosowanie, wykorzystanie w odlewnictwie);
2. Masy formierskie wiązane bentonitem;
3. Odświeżanie, regeneracja zużytych mas;
4. Metody badań bentonitów;
5. Metody oznaczania montmorillonitu w bentonitach;
6. Spektrofotometria;
7. Metoda Cu-TET.

Aparatura

1. myjka ultradźwiękowa firmy Polsonic model Sonic 3
2. wirówka laboratoryjna MPW-350
3. spektrofotometr firmy Hach, typ DR 2500 Odyssey

Dane techniczne spektrofotometru:

- szerokość pasma: $< 4 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ dla 456,07 nm;
- dokładność długości fali: $\pm 1 \text{ nm}$ w zakresie 400-700 nm;
- rozdzielczość długości fali: 0,5 nm;
- wybór długości fali: automatyczne nastawianie długości fali właściwej dla wybranej metody;
- tryb odczytu: transmitancja, absorbancja, stężenie i pH oraz wykresy w funkcji długości fali lub czasu.

Pomiar

Spektrofotometryczne pomiary absorpcji prowadzono przy zastosowaniu spektrofotometru VIS ODYSSEY DR/2500 z automatyczną kalibracją długości fali firmy HACH, przy długości fali 620 nm. Wynik podawany jest jako zużycie kompleksu Cu-TET w mmol/l, a następnie przeliczany na zdolność wymiany kationowej podawanej w procentach.

OBOWIĄZKOWY NA ZAJĘCIACH CHAŁAT OCHRONNY!

Wykonanie ćwiczenia

1. do czterech kolbek miarowych o pojemności 50 ml wprowadzić 200 mg próbki bentonitu;
2. dodać 35 ml wody;
3. dyspergować całość ultradźwiękami przez 5 minut
4. po zdyspergowaniu dopełnić kolby do objętości 50 ml wodą destylowaną;
5. przenieść całą zawartość do naczyń o pojemności 100 ml.
6. do suspensji dodać 10 ml roztworu Cu(II)-trietylenotetraminy.
7. mieszać 3 minuty;
8. całość umieścić w wirówce laboratoryjnej. Próbkę wirować przy obrotach 5000 obr/min przez 12 minut.
9. odwirowany sklarowany roztwór poddać badaniom spektrofotometrycznym.
10. odnaleźć odpowiedni program w spektrofotometrze.
11. oznaczyć absorbancję odwirowanego roztworu w spektrofotometrze przy długości fali 620nm stosując kuetę 1,0 cm. Jako próbę zerową stosować wodę destylowaną.
12. obliczyć zawartość montmorillonitu (M%) względem wzorca

Obliczenia zawartości montmorillonitu w bentonitach dla metody kompleksu Cu(II)-trietylenotetraminy

Wyznaczyć zawartość wskaźnika CEC tj. zdolności do wymiany kationowej (cation exchange capacity) korzystając ze wzoru:

$$CEC = \frac{Abs_0 - Abs_p}{Abs_0} * 100$$

gdzie:

A_{bs0} – absorbancja roztworu Cu-TET bez próbki bentonitu (próba ślepa);

A_{bsp} - absorbancja roztworu Cu-TET z udziałem próbki bentonitu.

Zawartość montmorillonitu dla poszczególnych próbek bentonitów obliczać względem wzorca bentonitu o znanej zawartości montmorillonitu $M = 75\%$ i wyznaczonej dla niego wartości wskaźnika CEC, $CEC = 70,05$ mmol/100g.

Przykładowe obliczenia dla próbki bentonitu o absorbancji 0,075:

$$CEC = \frac{0,212 - 0,0685}{0,212} * 100 = 70,04 \text{ mmol/100 g}$$
$$CEC = \frac{0,212 - 0,075}{0,212} * 100 = 64,73 \text{ mmol/100 g}$$

Przykładowe obliczenia zawartości montmorillonitu M% :

70,04 mmol/ 100g CEC wzorca-----75 % zawartość M dla wzorca

64,73 mmol/100g CEC bentonitu----- X% zawartość M dla bentonitu

$$X = \% M = 69,35 \%$$

ZAGADNIENIA

WPROWADZENIE	4
1. Bentonity	4
1.1 Budowa.....	5
1.2 Występowanie bentonitów	7
1.3 Właściwości bentonitów	8
1.4 Zastosowanie bentonitów	10
2. Wykorzystanie bentonitów w odlewnictwie.....	11
2.1 Masy formierskie wiązane bentonitem	12
3. Metody badań bentonitów	14
3.1 Prace wstępne	14
3.2 Badanie własności fizykochemicznych	15
3.3 Oznaczenie zdolności do wymiany jonów	16
3.4 Badania termiczne	17
3.5 Metody oznaczania montmorillonitu w bentonitach.....	18
3.5.1 Metody spektrofotometryczne.....	18
3.5.2 Metody kolorymetryczne	Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.
3.5.3 Oznaczanie zawartości montmorillonitu przybliżoną metodą C. Loughana.....	Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.

WPROWADZENIE

Materiałami formierskimi są wszystkie surowce i produkty, które w bezpośredni lub pośredni sposób są wykorzystywane do wykonywania i wykańczania form odlewniczych. Można je podzielić na materiały stanowiące osnowę mas i powłok ochronnych oraz na materiały wiążące ziarna osnowy. Czynniki wiążące (spoiwa) nadają osnowie określoną wytrzymałość mechaniczną, umożliwiającą otrzymanie odlewu o założonych kształtach i wymiarach. Spoiwa ze względu na charakter chemiczny dzielą się na: nieorganiczne i organiczne.

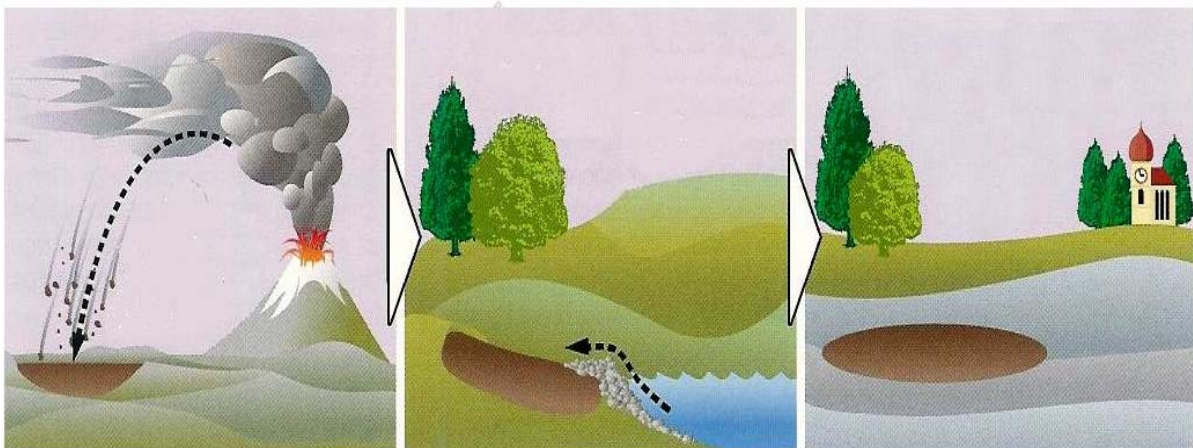
Spoiwa nieorganiczne, do których należą m.in. gliny, cementy, szkło wodne, jak też **bentonity** są tanie i stosunkowo mało szkodliwe dla środowiska naturalnego.

W procesie odświeżania mas z bentonitem w warunkach odlewni niezbędna jest znajomość ilości aktywnego bentonitu w masie po wybiciu odlewu. To decyduje o ilości dodawanego świeżego bentonitu do masy, a tym samym ma wpływ na właściwości technologiczne oraz koszty procesu odświeżania. Standardowa metoda oznaczania zawartości aktywnego bentonitu w masie formierskiej, w krajowych odlewniach i większości odlewni europejskich, jest znormalizowana i opiera się na pomiarze ilości zaadsorbowanego błękitu metylenowego. Metoda ta jest bardzo pracochłonna, wymaga dużej ilości czasu na wykonanie oznaczenia. Wyniki ilości aktywnego bentonitu technolog otrzymuje dopiero po kilku godzinach od wprowadzenia odświeżonej masy do obiegu. Ma to szczególne duże znaczenie w przypadku zróżnicowanej produkcji odlewów, co powoduje różny stopień przepalania masy, a tym samym zmienne ilości aktywnego bentonitu. Dlatego wiele firm zajmujących się produkcją bentonitów lub mieszanek bentonitowych prowadzi intensywne badania nad opracowaniem wiarygodnej, a zarazem szybkiej metody oznaczania ilości bentonitu aktywnego w masach.

1. Bentonity

Bentonit jest pęczniącym iłem, jego nazwa pochodzi od pierwszego eksploatowanego złoża w Forcie Benton, w stanie Wyoming, USA, co dało pochodzenie nazwie bentonit, która była początkowo nazwą handlową. Jest iłem o unikalnych właściwościach fizycznych. Geologicznie bentonity są minerałami pochodzenia wulkanicznego. Większość eksploatowanych złóż powstało w wyniku wietrzenia tufów wulkanicznych w środowisku alkalicznym i silnie zasolonym. Na rysunku 1 został przedstawiony schemat powstawania bentonitu w Bawarii.

Głównym składnikiem bentonitu jest minerał ilasty - montmorillonit należący do grupy smektytu [1,2]. Według norm światowych bentonitem przyjęto nazywać taką skałę ilastą, która zawiera nie mniej niż 75% montmorillonitu. Kopaliny o zawartości 50-75% montmorillonitu nazywa się iłami bentonitowymi [3].



Rys.1 Schemat powstawania bentonitu [2]

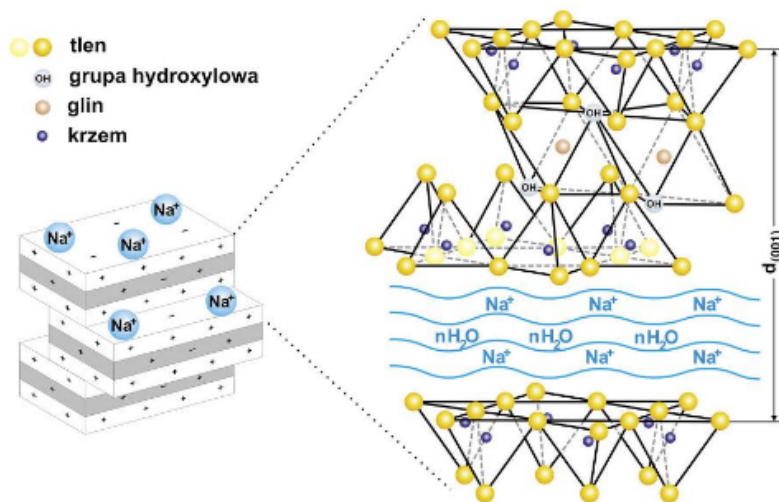
Montmorylonit [montmorillonit], $Al_2[(OH)_2Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$, uwodniony hydrokrzemian glinu (zawierać może związki żelaza lub magnezu), krystalizuje w układzie jednoskośnym, w formie zbitych, drobnołuseczkowych skupień. Może posiadać barwę białą, żółtą, zieloną popielatoszarą lub czerwono-brunatną w zależności od domieszki Fe. Posiada bardzo dobre właściwości adsorpcyjne [1].

1.1 Budowa

Głównym składnikiem bentonitów mającym znaczący wpływ na jego właściwości użytkowe jest montmorillonit.

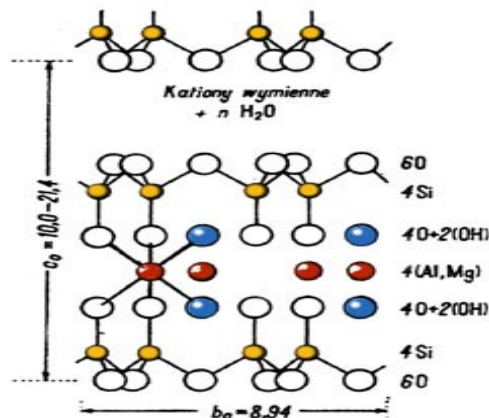
Montmorillonity należą do najbardziej rozpowszechnionych minerałów ilastych. Są to glinokrzemiany zbudowane z trójwarstwowych pakietów typu (2:1). Przyjęty obecnie model struktury montmorillonitu został opracowany w latach 1933-1945 w rezultacie prac uczonych Hofmanna, Endella, Willma. Zgodnie z nim montmorillonity zbudowane są z pakietów obdarzonych niewielkim ładunkiem elektrycznym kompensowanym przez kationy międzypakietowe co przedstawiono na rysunku 2.

Z uwagi na strukturę pakietów montmorylonity dzieli się na dioktaedryczne (montmorillonit, bedellit, nontronit) lub trioktaedryczne (saponit). W zależności od rodzaju kationów międzypakietowych (wymennych) rozróżniamy montmorillonit sodowy, potasowy, wapniowy, wodorowy, amonowy itp. Odległość pakietów w strukturach montmorillonitu zależy od rodzaju kationu wymiennego i wzrasta w miarę nasycenia wodą [4,5]. Montmorillonity charakteryzują się najsilniejszą własnością pęcznienia spośród wszystkich minerałów ilastych, przyjmują pomiędzy pakiety drobiny wody lub cieczy organicznych. Wykazują one jedną z najwyższych pojemności sorpcji kationów (zdolność do wymiany jonów) 70-120 mwał/100g. Skład chemiczny zależy od sposobu obsadzenia przez kationy warstwy oktaedrycznej.



Rys. 2 Struktura budowy pakietowej bentonitu sodowego [6]

Na rysunku 3 przedstawiono schemat budowy montmorillonitu.

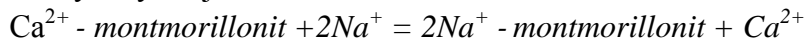


Rys.3 Budowa montmorillonitu. [1]

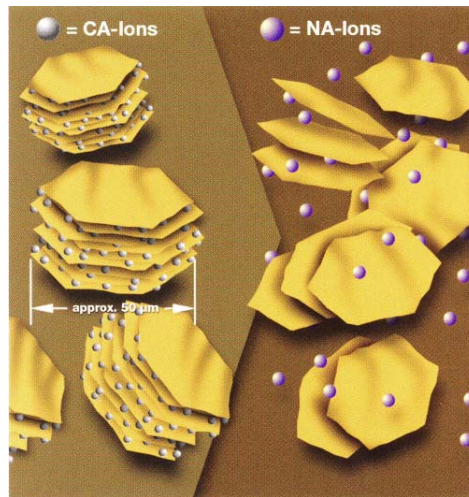
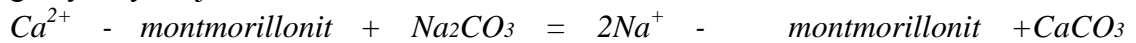
W przyrodzie najczęściej spotyka się bentonity wapniowe posiadające na pozycjach wymiennych kationy Ca^{2+} . Jednak dzięki słabym wiązaniom chemicznym istnieje możliwość zastąpienia tych jonów jonami Na^+ w procesie tzw. aktywacji. Aktywację przeprowadza się związkami sodu np. węglanem sodu Na_2CO_3 [3,7].

Poniżej oraz na rysunku 4 przedstawiono schemat aktywacji montmorillonitu [8]

Zapis jonowy aktywacji:



Zapis ogólny aktywacji:



Rys.4 Aktywacja bentonitu

Proces aktywacji bentonitu przeprowadza się w celu poprawy jakości bentonitu istotnej odlewnictwa. Bentonit aktywowany charakteryzuje się podwyższoną zdolnością wiązania, większą zdolnością pęcznienia oraz większą odpornością na działanie temperatury ciekłego metalu [3,4].

1.2 Występowanie bentonitów

Dostawy bentonitów do Polski są od wielu lat zdominowane przez Słowację (45 - 77%). Pochodzą one przede wszystkim z jednego z największych złóż bentonitów w Europie - Jelśovy Potok. W złożu tym eksploatowane są najbardziej cenione, białe bentonity, wyróżniające się małą zawartością tlenków żelaza (2,0 - 2,8% Fe₂O₃). Innymi ważnymi dostawcami są: Ukraina i Włochy, a ostatnio także Indie. Bentonity głęboko przetworzone pochodzą głównie z Niemiec (produkty Súd Chemie AG) i Wielkiej Brytanii. Tabela 1 przedstawia kierunki importu bentonitu do Polski w latach 1999-2003.

Tabela 1 Kierunki importu bentonitu [9]

Rok	1999	2000	2001	2002	2003
Ogółem	Ilość tys. ton				
	60,3	61,7	65,4	68,0	94,2

Indie	0,4	3,0	-	4,3	17,1
Niemcy	7,9	4,1	2,6	4,1	1,3
Słowacja	46,9	43,7	49,0	39,7	42,0
Ukraina	0,4	0,4	1,8	5,2	15,1
Wielka Brytania	0,8	2,1	2,5	3,7	4,3
Włochy	1,2	1,8	5,4	6,0	9,1

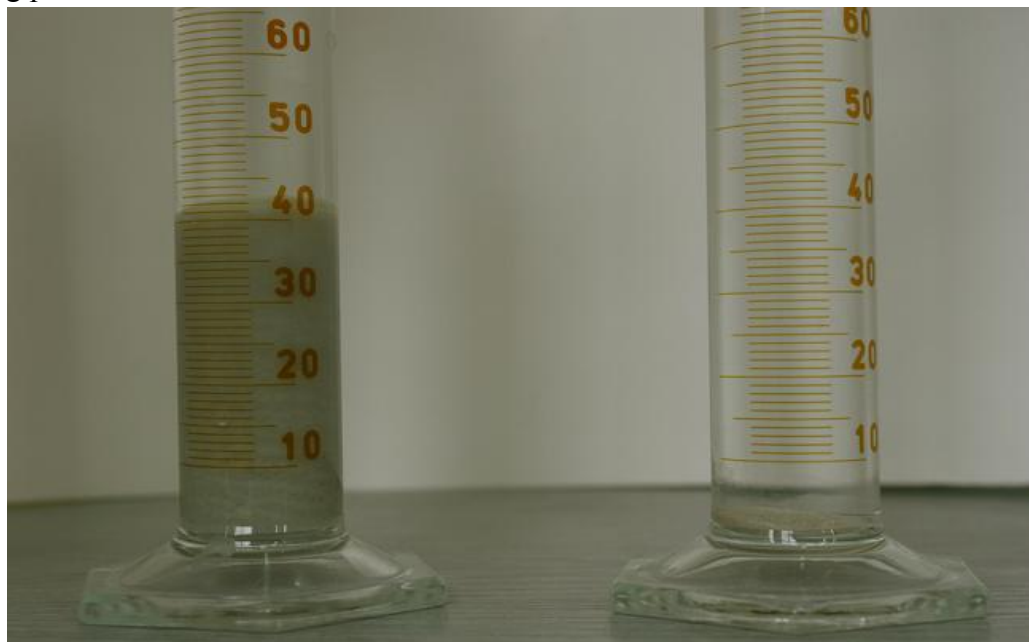
W Polsce bentonity występują głównie w południowej części: Górnośląskim Zagłębiu Węglowym, Zapadlisku Przedkarpackim, Karpatach, na Dolnym Śląsku i na Kielecczyźnie, a także na obszarach występowania ilów serii poznańskiej. Największym i najstarszym krajowym dostawcą różnych gatunków bentonitu są Zakłady Górniczo-Metalowe Zębiec S.A. koło Starachowic. Inni ważni producenci surowców bentonitowych, obecnie działający na krajowym rynku to: Certech w Lisiej Górze koło Tamowa (wytwórca podsypek bentonitowych dla zwierząt domowych), Hekobentonity Sp. z o.o. w Korzeniowie koło Dębicy wytwarzający bentonity dla wiertnictwa, odlewnictwa i budownictwa ziemnego (dawny Zakład Produkcji Materiałów Odlewniczych, później Kerkobent), Celpap Sp. z o.o. w Wieliczce, CETCO Poland w Szczytnie (bentonity dla wiertnictwa oraz maty bentonitowe i materiały hydroizolacyjne), oraz Süd-Chemie Polska w Gdańsku - spółka partnerska niemieckiego koncernu chemicznego Süd-Chemie AG od 2000 roku oferująca mieszanki zawierające aktywowany bentonit sodowy dla przemysłu odlewniczego (wytwarzane na bazie surowców sprowadzanych głównie z Sardynii) [9].

1.3 Właściwości bentonitów

Bentonit sodowy jest powszechnie znany ze swoich wybitnych zdolności pęcznienia. Może adsorbować 5 razy więcej wody niż sam waży, a przy pełnym nasyceniu wodą zajmuje objętość 12-15 razy większą niż w stanie suchym. Niezwykła zdolność adsorpcji wody czyni go również bardzo plastycznym i odpornym na przełamania i pęknięcia, jego granica płynności jest rzędu 600-800%. Istotną właściwością jest też łatwość oddawania adsorbowanej wody w podwyższonej temperaturze. Zdolność pęcznienia zanika jeśli temperatura suszenia przekroczy 500-600°C; następuje tzw. wydzielenie wody konstytucyjnej. Z uwagi na dostępność dla wody i jonów wymiennych, oprócz powierzchni zewnętrznej cząstek, również powierzchni w przestrzeniach międzypakietowych, montmorillonit sodowy charakteryzuje się wyjątkowo dużą powierzchnią właściwą: 700-800

m²/g [14,20]. W odlewnictwie ważną cechą jest mała wielkość ziarn montmorillonitu, która ma znaczący wpływ na właściwości wiążące bentonitów oraz duża pojemność sorpcyjna kationów co daje możliwość polepszenia jakości bentonitów poprzez proces aktywacji [4].

Na rysunku 5 przedstawiono porównanie własności pęcznienia przez próbkę 2 g bentonitu oraz 2 g piasku.



Rys.5 Porównanie 2 g bentonitu i 2 g piasku

Porównując właściwości fizyczne bentonitów sodowych i wapniowych znacznie lepiej wypada bentonit sodowy co przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2 Porównanie właściwości bentonitów[10]

Cechy bentonitu	Rodzaj montmorillonitu wapniowy	Rodzaj montmorillonitu sodowy
Chłonność wody wg. Enslina	mała	duża
Zdolność do pęcznienia	mała	b. duża
Żaroodporność	mniejsza	większa
Własności odlewnicze	słabe	dobre
Własności reologiczne	słabe	dobre
Hydroizolacja	średnia	dobra
Zdolność do tworzenia tiksotropowego żelu	mała	duża

Tak zwana „Złota Zasada” przy użyciu mas z bentonitem brzmi: „ Wysoką wytrzymałość w strefie przewilżonej, a przez to obniżenie słoności do wad można osiągnąć i utrzymać tylko przy dobrym, w pełni aktywowanym bentonicie” [11].

Wysokowartościowy bentonit odznacza się następującymi właściwościami [7]:

- wysoka zawartość montmorillonitu (70-95%);
- wysoka stabilność termiczna – maksymalna wytrzymałość po obciążeniu termicznym do 550°C wynosi ok. 80% w porównaniu do nieobciążonego termicznie materiału;
- mała wrażliwość na domieszki wprowadzone z masą używaną np. piaski z przepalonych rdzeni, które dostają się do masy na kratkach do wybijania odlewów;
- niezmienność właściwości masy formierskiej będącej w obiegu.

Ze względu na właściwości bentonitu jako spoiwa do mas syntetycznych następujące wymagania mają szczególne znaczenie [4,7,12]:

- podczas mieszania z piaskiem i wodą i innymi dodatkami musi zapewnić dobre właściwości wiążące oraz dobrą płynność, wytrzymałość, właściwości plastyczne (zagęszczalność);
- musi zapewnić dobrą wybijalność po obciążeniu termicznym i mechanicznym podczas zalewania i uzyskanie odlewu bez wad tj. penetracja, erozja, przypalenia;
- musi wykazać wysoka odporność na obciążenia termiczne, aby użyć go do ponownego przygotowania form;
- po zalaniu i krzepnięciu musi łatwo oddzielać się od odlewu.

Poza takimi kryteriami bentonit powinien spełniać również kryteria ekonomiczne, środowiskowe takie jak [4,13]:

- wysoka zawartość montmorillonitu, minimalna minerałów towarzyszących;
- wysoka zdolność wymiany kationów;
- niska zawartość żelaza;
- dobra jakość, długa żywotność;
- konkurencyjna cena;
- rekultywowany teren eksploatacji.

1.4 Zastosowanie bentonitów

Bentonity znalazły szerokie pasmo zastosowań w przemyśle głównie w odlewnictwie jako składnik mas formierskich oraz jako dodatek do procesu aglomeracji rud żelaza. Najstarszym znanym zastosowaniem materiałów ilastych było odtłuszczenie wełny (ang. Ful ling) stąd nazwa ziemia fulerska [9]. Bentonity znalazły zastosowanie w wiertnictwie, używane są do wiercenia studni, otworów pod pompy ciepła, poszukiwawczych, geofizycznych oraz innych technologii wiertniczych. Działają bardzo efektywnie w niskich koncentracjach jako

podstawowe składniki płuczek wiertniczych, oraz składniki złożonych systemów płuczkowych. Parametry reologiczne zapewniają bezpieczne prowadzenie prac wiertniczych w dowolnych warunkach geologicznych [1]. Kolejną istotną gałęzią przemysłu gdzie stosuje się bentonity jest wytwarzanie materiałów izolacyjnych, gdzie wykorzystuje się niezwykle zdolność bentonitów do pęcznienia pod wpływem wody. Wykorzystuje się je do uszczelniania zbiorników na skalę przemysłową, produkcji mat izolacyjnych lepików mas uszczelniających oraz do zabezpieczania jezior i sztucznych zbiorników wodnych, izolowania naturalnych zagłębień terenu [1,14,15]. Modyfikowane bentonity stosowane są jako flokulanty w oczyszczaniu ścieków przemysłowych z części organicznych, olejów, tłuszczów i metali ciężkich w przemyśle spożywczym, papierniczym, samochodowym tekstylnym, produkcji farb, lakierów oraz pokryć metalowych [9].

Kolejną dziedziną zastosowania bentonitów jest rolnictwo oraz hodowla zwierząt. Stosuje się je jako dodatek do pasz dla zwierząt hodowlanych, jako dodatek do preparatów owadobójczych oraz w produkcji nawozów organicznych. Ciekawe zastosowanie znalazły bentonity czyste bez dodatków chemicznych jako ściółka dla zwierząt domowych ze względu na swoje właściwości absorpcyjne oraz dobre pochłanianie zapachów [9,15].

Naturalny biały bentonit używany jest do produkcji detergentów, kosmetyków, farmaceutyków, destylacji wina oraz w argilloterapi [9]. Nowe technologie otrzymywania bentonitów modyfikowanych wykorzystywane są do wytwarzania organobentonitów i nanaokompozytów. W organobentonitach na pozycje wymienne wprowadza się cząsteczki organiczne o ładunku dodatnim; stosuje się je jako zagęszczacz farb, płuczek wiertniczych oraz jako środek żelujący. Nanokompozyty otrzymuje się w wyniku rozbicia agregatu montmorillonitu na pojedyncze pakiety poddawane modyfikacji za pomocą cząstek organicznych i podane działaniu polimeru. Posiadają dobre właściwości barierowe (gazy, zapach, wilgoć, płyny). Otrzymuje się produkty o podwyższonej wytrzymałości mechanicznej i termicznej wykorzystywane są w przemyśle samochodowym do produkcji tablic rozdzielczych, paneli nadwozia, zbiorników paliwa, lakierów samochodowych odpornych na zarysowania. Nanokompozyty z wypełnieniem montmorillonitowym stosowane są również do produkcji butelek, folii oraz powłok kablowych, które charakteryzuje zwiększona sztywność bez utraty uderności; stabilność wymiarowa, poprawa efektu barierowego, zwiększona stabilność termiczna i odporność na działanie ognia, dobre właściwości optyczne, ograniczenie defektów powierzchniowych wyrobów, podwyższona lepkość i stopień krystalizacji w stosunku do polimeru wyjściowego [9,16,17].

2. Wykorzystanie bentonitów w odlewnictwie

Bentonit należy do najczęściej używanych lepiszczy odlewniczych ze względu na swoją zdolność wiązania. Znajduje on zastosowanie do mas formierskich i rdzeniowych oraz przy sporządzaniu ciekłych powłok ochronnych na formy i rdzenie w roli nośnika zawiesiny różnych materiałów ogniotrwałych. Masy syntetyczne czyli masy formierskie z bentonitem są tworzywem na formy zarówno dla żeliwa jak i staliwa. Masy te stosowane są zarówno do formowania ręcznego przy jednostkowej produkcji odlewów jak i do formowania maszynowego i na liniach automatycznych. Jedną z istotnych cech mas syntetycznych z bentonitem jest możliwość

zalewania wilgotnych form bez konieczności wcześniejszego suszenia, a także możliwość ich wielokrotnego użycia, łatwość ich odświeżania i regeneracji [4,3].

2.1 Masy formierskie wiązane bentonitem

Masy formierskie z bentonitem zaliczane są do mas syntetycznych. Syntetyczna masa formierska jest mieszaniną osnowy piaskowej, gliny formierskiej – bentonitu oraz wody. Spośród mas klasycznych znalazły one najszersze zastosowanie w odlewnictwie. Odpowiedni dobór proporcji składników masy gwarantuje uzyskanie optymalnych właściwości technologicznych tych mas [3].

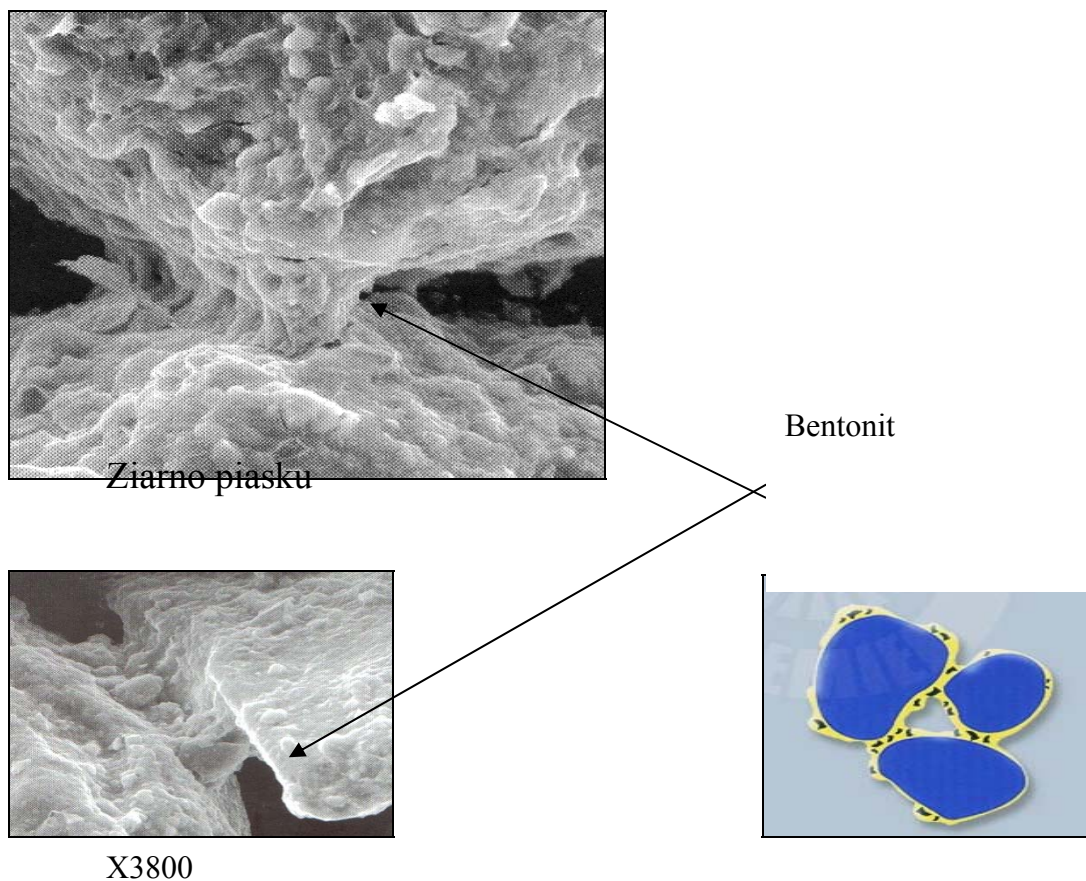
Główne składniki mas syntetycznych :

- **osnowa**, czyli piaski formierskie: kwarcowy, cyrkonowy, chromitowy, magnezytowy. Największe zastosowanie znalazł piasek kwarcowy. Odpowiedni dobór osnowy pod względem jednorodności jest gwarancją dwu właściwości przepuszczalności i rozszerzalności. Zastosowanie piasków o większej jednorodności wpływa na zwiększenie przepuszczalności masy, która jest właściwością decydującą w przypadku występowania wad odlewniczych takich jak żyłki i strupy, które wiążą się z rozszerzalnością stosuje się piaski o mniejszej jednorodności. Zastosowanie osnowy o mniejszej wartości wskaźnika kształtu ziarna W_k jak i niskiej zawartości lepiszcza pozwala na mniejsze zużycie gliny formierskiej. Ważnym parametrem osnowy w przypadku mas klasycznych jest temperatura osnowy. Zbyt wysoka temperatura osnowy jest czynnikiem szkodliwym dla parametrów wytrzymałościowych masy formierskiej [3].

- **glina formierska - bentonit**, najistotniejszym parametrem bentonitu mającym wpływ na zdolność wiązania masy jest wielkość cząstek. Najlepszą zdolność wiązania mas wykazują gliny montmorillonitowe w szczególności bentonit ze względu na swoją budowę i wielkość cząstek. Grubość blaszek montmorillonitu może wynosić 1nm, co w porównaniu z blaszkami np. kaolinitu jest wartością mniejszą o 10-20 razy. Wielokrotnie większa powierzchnia właściwa oraz pojemność jonowa wpływa na znacznie większą zdolność do hydratacji a tym samym zdolność wiązania mas.

Ilość bentonitu sodowego lub poddanego pełnej aktywacji dodanego do osnowy kwarcowej wynosi około 5 części wagowych. Ilość dodawanego bentonitu wapniowego wynosi 6-8 części wagowych. Użycie osnowy np. cyrkonowej powoduje spadek zużycia gliny formierskiej, praktycznie odwrotnie proporcjonalnie do zmiany gęstości osnowy [4].

Na rysunku numer 6 przedstawiono schemat połączeń ziarn osnowy przez bentonit.



Rys.6 Schemat połączenia (mostki) pomiędzy ziarnami piasku [2]

W warunkach przemysłowych stosuje się zazwyczaj masę używaną czyli masę odświeżaną z dodatkiem świeżych materiałów formierskich. Znajomość parametrów masy używanej jest wyznacznikiem do uzyskanie odpowiednich parametrów wytrzymałościowych masy odświeżanej.

Pod wpływem temperatury wlewanego do wnętrza formy ciekłego stopu odlewniczego w masie formierskiej z bentonitem zachodzą następujące zjawiska:

- dezaktywacja bentonitu (montmorillonitu);
- rozkład i/lub przemiany dodatków i zanieczyszczeń;
- ubytek wody dodanej i zawartej w składnikach;
- przemiany polimorficzne (w przypadku osnowy kwarcowej);
- podwyższenie temperatury masy.

Szczególnie niekorzystny wpływ na bentonit sodowy mają produkty rozkładu pyłu węglowego. Domieszka pochodząca z mas ze szkłem wodnym, której zawartość wyniesie powyżej 15 % może doprowadzić do całkowitej dezaktywacji bentonitu w masie syntetycznej. Do prawidłowego przeprowadzenia procesu odświeżania masy konieczna jest znajomość zawartości bentonitu aktywnego w masie, można ją określić kilkoma metodami, które zostaną omówione w późniejszych rozdziałach tej pracy [4,7].

- **woda** jest niezbędnym składnikiem mas, którego obecność gwarantuje związanie ziaren osnowy przez glinę formierską. Najważniejszą właściwością wody, mającą wpływ na zdolność wiązania mas jest duża wartość momentu dipolowego. Woda wpływa na takie właściwości technologiczne masy jak: wytrzymałość, przepuszczalność, płynność, plastyczność, zagęszczalność, osypliwłość, gęstość pozorną, przewodzenie masy formierskiej. Przy stosowaniu bentonitów wysokiej jakości zalecane jest stosowanie wody dejonizowanej. Zawarte w wodzie przemysłowej sole wpływają na właściwości wytrzymałościowe syntetycznych mas formierskich [4,18].

Od mas formierskich wymaga się następujących właściwości:

- dobra plastyczność czyli zdolność przyjmowania kształtu modelu i zachowania tegoż kształtu;
- duża spoistość cząstek masy formierskiej zapewniająca odporność na wstrząsy i ciśnienie hydrostatyczne wlewanego metalu;
- znaczna odporność na wysoką temperaturę płynnego metalu;
- odpowiednia przepuszczalność gazów i par powstałych w czasie odlewania i podczas procesu stygnięcia metalu w formie odlewniczej;
- nie przywieranie masy do ścian gotowego odlewu w czasie wybijania [4].

3. Metody badań bentonitów

Określenie właściwości bentonitów dla potrzeb przemysłowych wymaga przeprowadzenia prac wstępnych, w tym oznaczenia zawartości wody oraz przeprowadzenia badań fizykochemicznych.

3.1 Prace wstępne

Prace wstępne obejmują: przygotowanie próbek analitycznych, oznaczenie zawartości wody oraz analizę sitową.

Oznaczenie zawartości wody

Wilgotności bentonitu, określana jest w %, dotyczy wody związanej mechanicznie która odparowuje w temperaturze do 110°C. Pomiar zawartości wody wykonuje się na trzech próbkach 50g susząc je do stałej masy w temperaturze 105-110 °C. Po ostudzeniu w eksykatorze, są one ważone z dokładnością do 0,01 g.

Zawartość wody oblicza się według wzoru:

$$W = \frac{a-b}{b} * 100 \quad [\%]$$

gdzie :

a - masa próbki przed pomiarem [g];

b - masa próbki po wysuszeniu [g].

Analiza sitowa bentonitu

Analizę sitową bentonitu przeprowadza się według normy PN-83/H-11077 stosując aparat do pneumatycznego przesiewania, w którym poddaje się analizie pozostałość na wytypowanych sitach. Analizę wykonuje się na dwóch równoległych próbkach różnica pomiędzy wartościami nie powinna przekraczać 5% średniej arytmetycznej. Stopień rozdrobnienia jest to wskaźnik kontrolny prawidłowego przemiału [3].

Oznaczenie składu ziarnowego

Skład ziarnowy bentonitów naturalnych oznacza się przy użyciu wagi sedymentacyjnej lub przez mechaniczne rozdzielanie próbek na frakcje ziarnowe. Mając wyniki oznaczenia składu ziarnowego można sporządzić krzywą sum ilustrującą skład ziarnowy bentonitu. Najkorzystniejsze są ziarna o wymiarach mniejszych niż 5 mikrometrów gdyż są to cząstki decydujące o zdolności wiązania [4].

3.2 Badanie własności fizykochemicznych

Oznaczenie wskaźnika pęcznienia Wp

Wskaźnik pęcznienia Wp określa ilość wody, która może zostać zaabsorbowana przez bentonit między pakiety wywołując zjawisko pęcznienia struktury. Pomiar wskaźnika pęcznienia wykonuje się według normy PN-85/H-11003. Do pomiaru należy odważyć 2 g bentonitu i wprowadzić go porcjami do cylindra do 100 cm³ wody destylowanej i odstawić na 2 godziny. Po upływie zadanego czasu odczytuje się ilość wytrąconego osadu na dnie cylindra. Wskaźnik pęcznienia oblicza się według wzoru :

$$Wp = \frac{V}{100 - W} * 100 \text{ [cm}^3\text{]}$$

gdzie:

V- objętość wytrąconego osadu [cm³];

W- zawartość wody w bentonicie [cm³].

Wskaźnik pęcznienia bentonitu może służyć do identyfikacji rodzaju bentonitu oraz słoności do występowania wad odlewniczych . Bentonity sodowe osiągają wskaźnik pęcznienia 18-50 cm³, wapniowe 6-10 cm³. Im niższy wskaźnik pęcznienia tym większa słoności do występowania wad wywołanych tworzeniem się na ściankach form odlewniczych stref kondensacji pary [3,4].

Oznaczanie plastyczności bentonitu

Plastyczność jest to zdolność materiału do odkształcania pod wpływem czynników zewnętrznych przy zachowaniu ciągłości materiału. Na plastyczność bentonitu jako materiału ilastego wpływa jego blaszkowata budowa oraz duże rozdrobnienie. Czynnikiem warunkującym plastyczność gliny formierskiej jest obecność wody. W odlewnictwie jako metoda określania plastyczności znalazła zastosowanie metoda Attenberga-Vasilieva. Metoda ta polega na określeniu wskaźnika plastyczności P_{Aw} jako różnicy pomiędzy wilgotnością mieszaniny wody i gliny przy górnej granicy plastyczności oraz wilgotnością odpowiadającą

dolnej granicy plastyczności. Im większa wartość wskaźnika plastyczności tym glina jest bardziej plastyczna.

Higroskopijność bentonitu

Próbkę wysuszonego bentonitu w temperaturze 100-105 °C przetrzymuje się przez dwie doby w temperaturze 20°C i wilgotności względnej powietrza 70% , a następnie oznacza się wilgotność przez wysuszenie w temperaturze 100-105°C do stałej masy [4].

pH bentonitu

pH jest to ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia jonów wodorowych. Pomiar polega na oznaczeniu pH roztworów uzyskanych przez wyługowanie, rozpuszczalnych w wodzie składników bentonitu. Wskaźnik pH ma związek z dokładnością wymiarową odlewów i wytrzymałością masy formierskiej. Materiały kwaśnie niekorzystnie wpływają na jakość masy i jakość powierzchni odlewów [3].

Zawartość węglanów

Jako zawartość węglanów rozumie się wyrażoną w procentach ilość CaCO₃ obecną w suchym bentonicie. Zasada pomiaru polega na pomiarze objętości wydzielonego CO₂ pod wpływem działania kwasu solnego na próbkę bentonitu .



Nadmiar węglanów w bentonicie powyżej 5 %wpływa na obniżenie zdolności wiązania masy formierskiej i powstawania wad w postaci porów. W podwyższonej temperaturze węglany ulegają rozkładowi z wydzielaniem się CO₂, który penetruje do ciekłego metalu [3].

3.3 Oznaczenie zdolności do wymiany jonów

Zdolność do wymiany jonów określana jest w miligramrównoważnikach na 100g badanej substancji. Jest istotną właściwością mającą wpływ na zdolność wiązania glin formierskich. Jest to charakterystyczna cecha montmorillonitu wynikająca z bardzo dużej powierzchni swobodnej, na której zaabsorbowane są zdolne do wymiany jony sodu, potasu , magnezu, wapnia, nie tylko na powierzchni jak to ma miejsce w innych minerałach np. kaolinitu ale także na krawędziach między elementarnymi pakietami.

Duża zdolność do wymiany jonów umożliwia zastosowanie aktywacji co podnosi właściwości technologiczne bentonitu. Oznaczanie zdolności bentonitu do wymiany jonów przeprowadza się kilkoma metodami. W celu oznaczenia statycznej zdolności wymiany jonów badaną próbkę zalewa się 0,1 molowym roztworem chlorku lub octanu amonu i pozostawia na 24 godziny okresowo wstrząsając. Następnie poprzez odwirowanie oddziela się roztwór od próbki i oznacza zawartość kationów zdesorbowanych z pozycji wymiennych . Dynamiczna zdolność wymiany określa się poprzez wielokrotne przemywanie próbki roztworem elektrolitu chlorkiem lub octanem amonu do momentu zakończenia reakcji wymiany. Sumaryczna zawartość kationów zdesorbowanych z badanej próbki stanowi zdolność dynamiczną do wymiany jonów [3, 4].

3.4 Badania termiczne

Badania termiczne pozwalają określić stabilność termiczną bentonitów w kontakcie ich z ciekłym metalem. Metody termiczne służą do badania procesów zachodzących podczas ogrzewania lub studzenia substancji, a polegają na pomiarze zmian właściwości substancji: temperatura, ciężar, wymiary liniowe, entalpia gdy temperatura wzrasta lub obniża się według określonego programu [5]. W zależności od sposobu ogrzewania próbki w trakcie badania wyróżnia się analizę statyczną i dynamiczną. Najczęściej wykonuje się :

- termiczną analizę różnicową;
- termograwimetrię;
- dylatometrię.

Termiczna analiza różnicowa DTA.

Metoda ta służy do identyfikacji substancji mineralnych zawartych w próbkach na podstawie zmian zachodzących podczas ogrzewania próbek. W metodzie tej rejestruje się różnice ΔT pomiędzy temperaturą próbki badanej T_p a temperaturą próbki wzorcowej T_s w czasie ich nagrzewania lub studzenia odbywającego się z stałą, określoną prędkością. Różnice temperatur oznacza się za pomocą układu różnicowego termopar, jednej mierzącej temperaturę próbki badanej i drugiej do pomiaru mierzącej temperaturę próbki wzorcowej, połączonych razem jednoimiennymi końcówkami. Jako wzorzec stosuje się substancję obojętne termicznie. Krzywa DTA przedstawia różnice temperatur ΔT jako funkcje temperatury próbki. Na krzywej możliwe jest wyróżnienie odcinków poziomych, równoległych do osi temperatury odpowiadające momentom, w których nie zachodzi w próbce reakcja związana z wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła oraz pików o charakterystycznym kształcie odpowiadających zachodzącej reakcji endo- lub egzotermicznej. W przypadku materiałów formierskich termiczną analizę różnicową stosuje się jako metodę do jakościowego określenia składu [4,5].

Termograwimetria TG polega na rejestrowaniu zmiany masy substancji podczas jej ogrzewania lub studzenia, jako funkcji czasu lub temperatury, lub na pomiarze zmian masy substancji ogrzewanej izotermicznie, jako funkcji czasu. Do wykonania TG stosuje się termowagi. Kształt krzywych TG zależy od warunków pomiaru: szybkości ogrzewania, masy i kształtu próbki, atmosfery gazowej. Stopnie na krzywych TG są trudne do zróżnicowania dlatego stosuje się metodę ich różniczkowania. Krzywa DTG w zestawieniu z krzywą TG ułatwia rozróżnienie i rozdzielenie nakładających się na siebie efektów termicznych. Termograwimetria znalazła zastosowanie do badań reakcji rozkładu termicznego substancji, utleniania [5].

Dylatometria polega na pomiarze zmian wymiarów liniowych ciał w czasie ogrzewania lub studzenia. Za pomocą tej metody można śledzić zjawiska towarzyszące reakcja w podwyższonych temperaturach, których nie rejestrują inne metody termiczne. Minerale ilaste wykazują podczas ogrzewania charakterystyczne zmiany wymiarów liniowych. Zmiany wymiarów ilościowych można wykorzystać do oznaczeń ilościowych [5].

Metody Termoelektryczne polegają na pomiarze zmian własności elektrycznych próbek wraz z temperaturą. Zazwyczaj metoda ta jest stosowana jako uzupełnienie metody DTA i pomiarów własności elektrycznych dokonuje się wraz z rejestracją termogramów. Pomiar zmian przewodnictwa elektrycznego lub oporności elektrycznej próbek wraz z temperaturą użyteczny jest w badaniach przemian fazowych [5].

3.5 Metody oznaczania montmorillonitu w bentonitach

Znajomość zawartości montmorillonitu w bentonicie a tym samym określenie aktywności bentonitu jest niezbędną wiadomością w procesie odświeżania masy. Znajomość parametrów masy używanej jest wyznacznikiem do uzyskania odpowiednich parametrów masy odświeżanej [23].

3.5.1 Metody spektrofotometryczne

Z uwagi na bardzo dobrą zdolność montmorillonitów do adsorpcji jonów do oznaczania zawartości montmorillonitu wykorzystuje się metody spektrofotometryczne.

Fotometryczne metody analizy obejmują grupę technik analitycznych takich jak :

- spektrofotometrię, kolorymetrię lub kolorymetrie fotometryczną metody te wykorzystują różnice przechodzącym strumieniu światła przez barwne związki w roztworach;
- reflektometrię - pomiary różnicy stosunku strumienia światła padającego i odbitego od powierzchni substancji;
- metody analizy rozproszonego strumienia światła;
- fluorymetrie.

Relacje pomiędzy strumieniem światła i stężeniem roztworu absorpcyjnego opisuje się prawem **Beera**:

$$\text{Lg}\left(\frac{I_0}{I}\right) = Kb * C$$

gdzie :

$\text{lg}(I_0/I)$ - określany jest jako gęstość optyczna lub absorbancja,

Kb - współczynnik proporcjonalności,

c - stężenie absorbującego składnika roztworu,

Współczynnik absorpcji a jest wielkością charakterystyczną dla każdej rozpuszczonej substancji zależna od długości fali światła, temperatury oraz rozpuszczalnika. Absorbancja roztworów barwnych w ustalonych warunkach pomiarowych jest proporcjonalna do stężenia w roztworze.

$$A = \varepsilon * b * c$$

gdzie :

A – absorbancja;

ε - molarny współczynnik absorpcji;

c -stężenie substancji.

Inną metoda do oznaczania ilości absorpcji promieniowania jest transmitancja (przepuszczalność) T : $T = \frac{I_T}{I_0}$

gdzie:

T- transmitancja

I_0 - natężenie wiązki promieniowania

I_T - natężenie promieniowania przechodzącego przez roztwór

Do precyzyjnych pomiarów fotometrycznych stosowane są przyrządy wykonujące pomiary energii strumienia światła z wykorzystaniem zjawiska fotoelektrycznego, zazwyczaj z użyciem ogniw fotoelektrycznych i elektrometrycznym pomiarem ich sygnału.

W spektrofotometrach, przeprowadza się równocześnie wyodrębnienie wybranej i wąskiej części widma, jak też poszerzenie jego zakresu poza obszar widzialny do podczerwieni lub bliskiego nadfioletu. Spektrofotometry umożliwiają wykonanie oznaczeń kilku składników w jednym roztworze, w oparciu o pomiar absorpcji w kilku zakresach widma. Specjalistyczne spektrofotometry, wyposażane są w kontrolery mikroprocesorowe wykonujące bieżące przeliczanie wzorcowych pomiarów stężeń, w tym również z uwzględnieniem odchylenia od prawa Beer'a, lub umożliwiające wprowadzanie wartości współczynników adsorpcji i bezpośrednie odczyty wyników.

Zwykle wykonuje się serie pomiarów na wzorcowych stężeniach badanych substancji barwnych. Na ich podstawie wykonuje się reprezentację graficzną w postaci wykreślonej krzywej, nazwanej krzywą wzorcową. Z krzywej wzorcowej, która w wybranym zakresie stężeń dobrze spełnia prawo Lamberta - Beera, a więc jest przybliżana do prostej, wyznacza się graficznie wartość stężenia oznaczanego składnika w badanym roztworze.

Roztwory wzorcowe przygotowuje się w laboratoryjnych kolbach miarowych o wybranych pojemnościach: 10, 25, 50 lub 100 cm³. Wprowadza się do nich wstępną ilość rozpuszczalnika zazwyczaj wody destylowanej, a następnie roztwór oznaczanego składnika w zróżnicowanych ilościach odpowiednich dla oczekiwanej skali stężeń. Następnie dodaje się pozostałe odczynniki w ilościach zgodnych z przepisem w celu przeprowadzenia reakcji barwnych w wybranych warunkach stężeń i pH środowiska. Kolby miarowe uzupełnia się rozpuszczalnikiem do kreski kalibracyjnej i dokładnie miesza ich zawartość. Dla sporządzenia krzywej wzorcowej dobiera się możliwie dużą ilość wzorców w celu zwiększenia dokładności pomiaru. Roztwór oznaczanego składnika w badanej próbie jest przygotowywany według receptury sporządzania wzorców, a zakres w którym może zmieniać się jego zawartość powinien być tak dobrany by mieścił się w granicach stężeń przygotowanych roztworów wzorcowych.

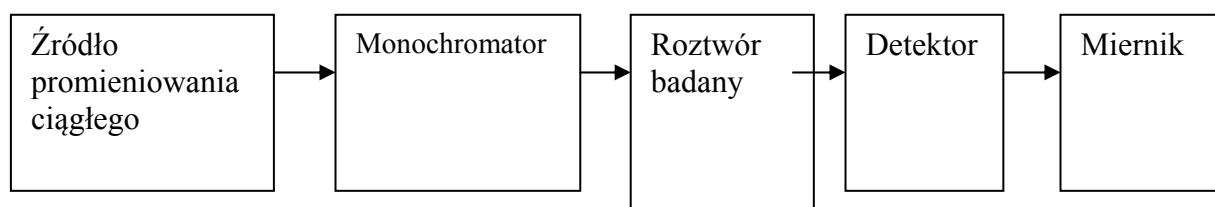
Przy doborze zakresu stężeń i grubości kuwet należy uwzględnić, że skrajne wartości gęstości optycznej powinny wynosić od 0,05 do 1,5, przy czym zaleca się utrzymanie zakresu $0,1 \div 0,7$ (10 ÷ 70 % transmisji).

Przeprowadzenie pomiaru wymaga przygotowania próbki kalibrującej przyrząd pomiarowy, któremu przypisuje się zerową ekstynkcję lub odpowiednio: 100 % transmisji. W przyrządach pomiarowych wykorzystujących dwie kuwety; porównawczą i pomiarową, próbka kalibrująca znajduje się w kuwecie porównawczej w całym cyklu pomiarów. Do kalibracji stosuje się roztwory zerowe, przygotowane według receptury wzorców bez dodatku oznaczanego składnika, lub rozpuszczalnik roztworu, zwykle wodę destylowaną.

Pomiary przeprowadza się wprowadzając kuwetę porównawczą i kuwetę pomiarową napelnione odpowiednimi roztworami w strumień światła przyrządów pomiarowych, zgodnie z ich cechami konstrukcyjnymi, równocześnie lub kolejno. Należy dążyć do wykonania pomiarów krzywej wzorcowej w możliwie jak najkrótszym czasie, w jednej serii łącznie z badanymi próbkami, wykonanymi najlepiej w środku cyklu pomiarów.

Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów sporządza się wykres krzywej wzorcowej. Zwyczajowo na osi odciętych odkłada się zawartości oznaczanego składnika w roztworach wzorcowych, a na osi rzędnych wartości ekstynkcji, dobierając jednostki w ten sposób by osiągnąć przebieg krzywej w pobliżu dwusiecznej układu współrzędnych (nachylenie około 45°). Przebieg krzywej na wykresie powinien uwzględniać wyjściową hipotezę liniowości i zasady interpolacji numerycznej lub graficznej. Na wykres wprowadza się wartość ekstynkcji dla badanego spektrofotometrycznie roztworu oznaczanego składnika i dokonuje odczytu odpowiedniej jego zawartości w roztworze lub stężenia w badanej próbce. Następnie przelicza się oznaczoną zawartość składnika na stężenie w próbce roztworu przeznaczonego do badań, z uwzględnieniem ewentualnych rozcieńczeń pośrednich [5,19].

Na rysunku 7 zamieszczono schemat blokowy spektrofotometru używanego do badań. Zazwyczaj wykonuje się pomiary na wzorcowych stężeniach badanych substancji barwnych i określa eksperymentalna funkcje ekstynkcji. Reprezentacja graficzna tej zależności w postaci krzywej nazywana jest krzywą wzorcową. Z krzywej wzorcowej która spełnia prawo **Lamberta – Beera** wyznacza się graficznie wartość stężenia oznaczanego składnika w badanym roztworze.



Rys. 7 Schemat blokowy spektrofotometru

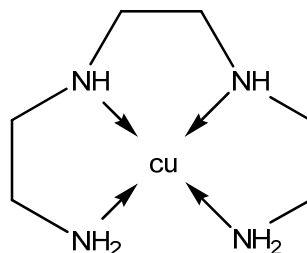
Oznaczenie zawartości montmorillonitu wykonuje się przede wszystkim za pomocą metod spektrofotometrycznych, wykonując oznaczenia adsorbancji metodą adsorpcji

błękitu metylenowego (norma BN-77/ 4024-16) oraz metodą adsorpcji kompleksu Cu(II)- trietylenotetraminy.

Metoda adsorpcji kompleksu Cu(II)- trietylenotetraminy.

Zasada metody

Metoda ta polega na adsorpcji kompleksu kompleksu Cu(II) – trietylenotetraminy (Cu-TET) na cząstkach montmorillonitu zawartego w bentonicie. Wzór chemiczny kompleksu Cu(II) – TET podano poniżej.



Oznaczenie wilgotności bentonitu

Dla próbek bentonitów wyznaczono wilgotność w temperaturze 110°C. Wyznaczoną wilgotność uwzględniono w dalszych obliczeniach zawartości montmorillonitu.

Sporządzenie 0,01 M roztworu Cu(II)-trietylenotetraminy

Do kolby miarowej o pojemności 1 litra wprowadzono 1,5 cm³ trietylenotetraaminy, 100ml wody destylowanej oraz 1,596 bezwodnego siarczanu(VI) miedzi(II). Następnie dopełniono kolbę wodą destylowaną do objętości 1 litra i starannie wymieszano.

Sporządzenie krzywych kalibracyjnych dla metody kompleksu Cu(II)-trietylenotetraminy

Do pierwszej kolby miarowej wprowadzono 50ml wody, a do następnych czterech kolb miarowych odpowiednio 2,5 ml, 5 ml, 7,5 ml i 10 ml roztworu Cu-TET i dopełniono wodą destylowaną do 50ml uzyskując stężenia roztworów wzorcowych podane w tabeli 5. Krzywą wzorcową sporządzono przy długości fali 620 nm stosując wodę destylowaną jako roztwór porównawczy. Po wykonaniu pomiarów wykreślono krzywą wzorcową.

Przygotowanie próbki bentonitu do badań

Do kolbek miarowych o pojemności 50 ml wprowadzono 200 mg próbki bentonitu, dodano 35 ml wody, a następnie dyspergowano całość ultradźwiękami przez 5 minut. Po zdyspergowaniu dopełniono kolby do objętości 50 ml wodą destylowaną i przeniesiono całą zawartość do naczyni o pojemności 100 ml. Do suspensji dodano 10 ml roztworu Cu(II)-trietylenotetraminy. Całość umieszczona została w wirówce laboratoryjnej. Próbkę wirowano przy obrotach 5000 obr/min przez 12 minut.

Wykonanie oznaczenia

Odwirowany sklarowany roztwór podano badaniom spektrofotometrycznym.

Oznaczono absorbancję odwirowanego roztworu w spektrofotometrze przy długości fali 620nm stosując kuwetę 1,0 cm. Jako próbę zerową stosowano wodę destylowaną.

Literatura

- [1] Kwaśniewka D.: „Wykorzystanie metod spektrofotometrycznych błękitu metylenowego i kompleksu Cu(II)-trietylenotetraminy (Cu-TET) do oznaczania zawartości montmorillonitu w bentonitach odlewniczych”, Praca Magisterska, promotor B. Grabowska, AGH, Kraków 2009
- [1] <http://www.bentonit.pl> - 20.04.2009
- [2] Prezentacja firmy Süd – Chemie, „Masy formierskie bentonitowe”.
- [3] Kościówko H., Wyrwicki R.: „Metodyka badań materiałów ilastych”, Państwowy instytut geologiczny, Warszawa- Wrocław 1996.
- [4] Lewandowski J.L.: „Tworzywa na formy odlewnicze”, Wydawnictwo Akapit, Kraków 1997.
- [5] Stoch L.: „Materiały ilaste”, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1974.
- [6] <http://www.technologie-budowlane.com>-20.04.2009
- [7] Rozprawa doktorska A. Bobrowski pt. „Charakterystyka pyłów suchego odpylania stacji przerobu mas z bentonitem w aspekcie ich użytkowego wykorzystania”, Kraków 2009.
- [8] Jelinek P.: „Pojivove soustary slevarenskych farmavacich Smeli” (Chemie slevarenskych pojiv), Ostrava 2004.
- [9] Wyszomirski P., Lewicka E.: „Bentonity jako uniwersalny surowiec wielu dziedzin przemysłu”, Gospodarka surowcami mineralnymi Tom 21, zeszyt 3, 2005.
- [10] <http://www.zebiec.com.pl> -26.04.2009
- [11] Grefherst C., Podobed O., Bohnke S.: „Bentonitebundene Formstoff” Giesserei 9203/2005.
- [12] Tilch W., Grefhorst C. Kleimann W.: „Bentonite als Formstoffbiden- eine praxisnahe Bewertung der Eigenschaften” Teil1 Giesserei- Praxis 2/2002.
- [13] Loch B.: „Methylene Blue Clay Test for Molding Sand, Preblend and Bentonite-Supplement for primary calibration material” Whibco, Inc., Bridgeton, New jersey 2008.
- [14] <http://www.technologie-budowlane.com>- 22.04.2009
- [15] <http://certech.com.pl/>-22.04.2009
- [16] <http://www.dmf.put.poznan.pl/>- 22.04.2009
- [17] Drzycimska A., Spsychaj T., „Hybrydowe układy typu polimer hydrofilowy/ montmorylonit”, Polimery , Nr3, Marzec 2008.
- [18] Dobosz S.: „Woda w masach formierskich i rdzeniowych”, Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków 2006
- [19] Szczepaniak W.: „Metody instrumentalne w analizie chemicznej” Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa 2007.
- [20] Norma branżowa BN-77/4024-16.
- [21] Kłapyta Z.: „Bentonity i ily montmorillonitowe Polski”, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1975.
- [22] L.P. Meier, G. Kahr Determination of the kation Exchange cap[acity (CEC) of clay minerale Rusing the complex of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylepentamine Clay and Clays Minerals, Vol 47, No 3, 386-388, 1999
- [23] Holtzer M., Grabowska B., Bobrowski A., Żymankowska-Kumon S.: „Methods of the montmorillonite kontent determination In foundry bentonites” Archives offoundry engineering, 2009 vol. 9 iss. 4 s. 69–72.
- [24] Holtzer M., Bobrowski A., Grabowska B.: Oznaczanie zawartości montmorillonitu w bentonitach odlewniczych, XII Konferencja odlewnicza TECHNICAL 2010 : „Odlewnictwo XXI wieku – technologie, maszyny i urządzenia odlewnicze”, Nowa Sól, s. 99.
- [25] Holtzer M., Bobrowski A., Grabowska B.: Porównanie metod oznaczania zawartości montmorillonitu w bentonitach odlewniczych, Przegląd Odlewnictwa, 2010 t. 60 nr 3–4 s. 128–135.