

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

# Badanie homogeniczności pryzmy piasku formierskiego metodą ekstrakcji pojedynczej

## *Study of homogenisation of moulding sand prism by single extraction method*

Magdalena Haręślak, Justyna Kiszka, Agnieszka Książek

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

---

**ABSTRAKT:** Celem eksperymentu było zbadanie homogeniczności pryzmy piasku formierskiego. W tym celu wykonano pojedynczą ekstrakcję badanego materiału za pomocą dziesięcioprocentowego roztworu kwasu azotowego (V). W tak przygotowanych próbkach oznaczono ilościowo metale takie jak żelazo i magnez przy pomocy absorpcyjnej spektroskopii atomowej. Oceny homogeniczności pryzmy piasku odlewniczego dokonano na podstawie zawartości wybranych metali (żelazo, magnez) w poszczególnych próbkach pobranych na różnych wysokościach pryzmy.

**ABSTRACT:** The aim of the study was to investigate the homogeneity of the moulding sand prism. There was a single extraction of the tested material performed. It was conducted using a ten-percent solution of nitric acid (V). After extraction, quantitative determination of iron and magnesium was done by means of atomic absorption spectrometry method. The assessment of the homogeneity of the foundry sand prism was made on the basis of the content of iron and magnesium in individual samples collected at different heights of the prism.

---

**Słowa kluczowe:** piasek formierski, ekstrakcja pojedyncza, zawartość metali w piasku formierskim

### 1. Wstęp

Ze względu na możliwości zastosowania piaski kwarcowe można podzielić podstawowe grupy: szklarskie, formierskie, podsadzkowe i budowlane.

Piasek formierski zwany również piaskiem odlewniczym jest to kruszywo techniczne, stanowiące podstawowy składnik niezbędny do wytwarzania mas formierskich oraz rdzeniowych, używanych w odlewnictwie. W większości technologii odlewniczych używa się piasków, które zawierają więcej niż 65% tzw. osnowy piaskowej, którą stanowią ziarna piasku kwarcowego. W skład tego materiału wchodzi również wszystkie minerały naturalnie występujące w piasku, tak zwane lepiszcze (spoiwo naturalne). Zawartość lepiszcza może wynosić od 0.2% do 35% w zależności od pochodzenia piasku. Najważniejszymi cechami piasku formierskiego, decydującymi o możliwości jego zastosowania w przemyśle są takie parametry jak:

- jednorodność i kształt ziarna,
- jakość i ilość zawartego spoiwa,
- zanieczyszczenia chemiczne.

Podstawą podziału piasków formierskich stanowi według polskiej normy PN-85/H-11001 stanowi wielkość ziaren osnowy oraz zawartość lepiszcza. Na tej podstawie można podzielić piaski na siedem grup (1K-7K).

**Tabela 1.** Klasyfikacja piasków formierskich wg PN-85/H-11001 w zależności od zawartości lepiszcza.

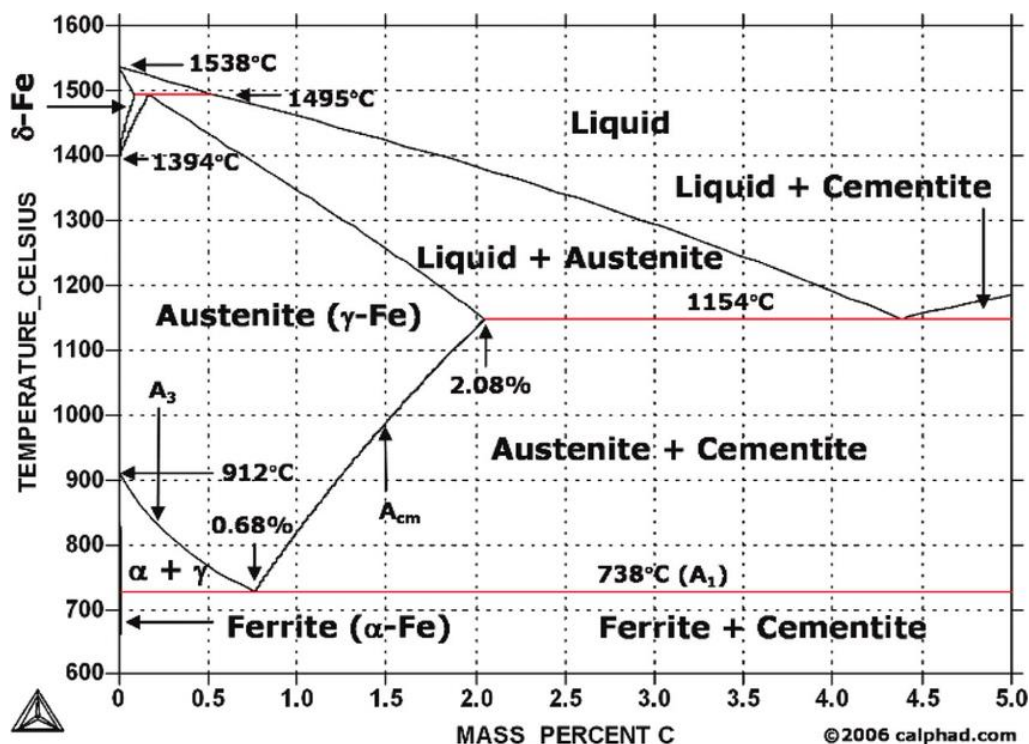
Gatunek piasku	Zawartość lepiszcza	Zawartość w %		
		SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	węglanów max
1K (żwirek)	max 0.2	98	0.5	0.3
2K (gruby)	max 0.5	96	1.0	0.5
3K (średni)	max 1.0	96	1.0	0.5
4K (drobny)	max 2.0	-	1.5	1.0
5K (bardzo drobny)	2.01 ÷ 8.0	-	-	1.0
6K (miałki)	8.01 ÷ 15.0	-	-	1.0
7K (mulek)	15.01 ÷ 35.0	-	-	1.0

Dla przemysłu odlewniczego najbardziej odpowiednimi surowcami są piaski o zawartości SiO<sub>2</sub> w granicach 98 - 96%. Natomiast niepożądanymi komponentami są między innymi: związki sodu, wapnia, magnezu oraz żelaza [1]. W trakcie płukania piasków formierskich, otrzymuje się ciemną frakcję minerałów ciężkich takich jak cyrkon, granaty, ilmenit, turmaliny w ilości kilkudziesięciu tysięcy ton rocznie. Z facji tej możliwe jest uzyskanie ich koncentratów, które były dotychczas importowane do kraju [2]. Piaski formierskie występują w Polsce między innymi w okolicach zachodniej części Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej, północno-wschodniej części Gór Świętokrzyskich [1].

Homogeniczność jest to stopień, w którym właściwość i składnik są równomiernie rozmieszczone w danej ilości materiału [3].

Brak homogeniczności pryzmy może stanowić problem w ocenie, spełnienia kryteriów materiału do jego zastosowania. Przy określeniu tej cechy materiału w niniejszej publikacji, skupiono się na oznaczeniu ilości żelaza i magnezu w poszczególnych częściach pryzmy.

Żelazo rodzime w przyrodzie spotyka się sporadycznie, m.in. w postaci drobnych wtrąceń w skałach bazaltowych lub żelazo meteoryczne. Żelazo występuje głównie w postaci związanej tworząc tlenki, siarczki, węgliki. Techniczne znaczenie mają głównie minerały takie jak: magnetyt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, hematyt  $\alpha$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, syderyt FeCO<sub>3</sub>, limonit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O, piryt FeS<sub>2</sub>. Tlenki żelaza w przemyśle określane są mianem tlenków barwiących, ze względu na czerwono-brunatną barwę tlenku żelaza (III). Zbyt duża zawartość tych tlenków eliminuje piasek kwarcowy, do zastosowanie go w przemyśle szklarskim lub ceramicznym. Właściwości żelaza zależą od obecności różnego rodzaju domieszek, szczególnie od obecności węgla. Wpływ ten widoczny jest na diagramie fazowym Fe-C. W tym układzie w zależności od temperatury tworzą się fazy stałe: ferryt, austenit i cementyt. Analiza diagramu jest szczególnie ważna w przetwórstwie surowca. W zakresie różnych temperatur można otrzymać fazę o innych właściwościach i stabilności [4]. Przedstawiono to na **Rysunku 1**.



Rysunek 1. Diagram równowagi fazowej Fe-C [5].

Magnez jest jednym z najważniejszych pierwiastków chemicznych występujących w glebie. Jest on zaliczany do makroelementów. Jego zawartość w glebie wynosi od 0.05% do 0.6%, w zależności od rodzaju gleby. Najmniejszą zawartością magnezu cechują się gleby lekkie oraz organiczne, największą natomiast ciężkie gleby gliniaste. Pierwiastek jest łatwo wymywany w głąb profilu glebowego. Stanowi bardzo ważny komponent gleby, ze względu na jego wpływ na rozwój roślin, zwłaszcza w ich początkowych stadium rozwoju, w fazie kiełkowania. Zobojeźnia on kwaśny odczyn gleby, a także hamuje działanie toksyn np. jonów glinu, które wpływają negatywnie na rozwój systemu korzeniowego. Ponadto jest on głównym składnikiem chlorofilu, umożliwiającym roślinom przeprowadzanie procesu fotosyntezy. Magnez występuje w glebie głównie w postaci węglanów, to właśnie w tej formie jest on najłatwiej przyswajany przez rośliny. W piaskach formierskich magnez występuje głównie w postaci tlenku magnezu. Jego obecność znacznie pogarsza jakość tego surowca. Dlatego też uznaje się, że piaski przeznaczone do produkcji wyrobów wapienno piaskowych powinny zawierać nie więcej niż 3 % masowych tego związku [6].

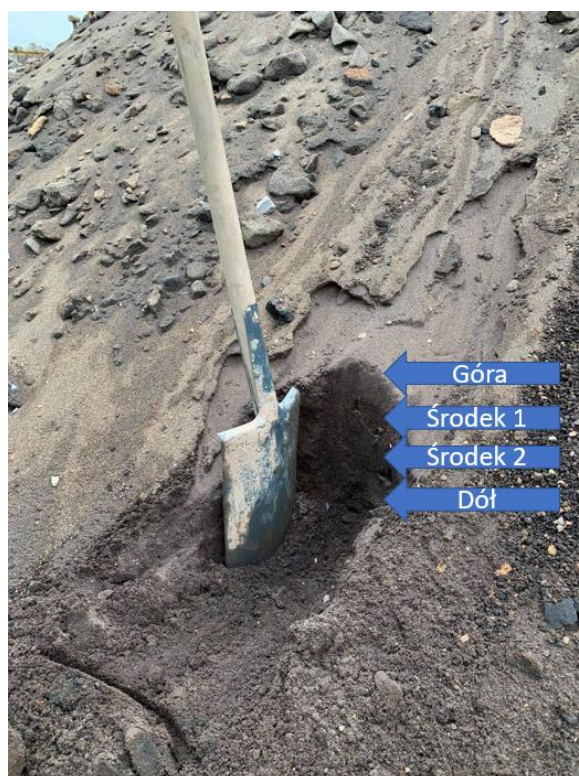
## 2. Pobranie próbek i przeprowadzenie badania.

### 2.1. Sposób pobrania próbek

Pryzma zlokalizowana jest na terenie Krakowa. Próbki do badań pobrano w dniu 12.10.2021 roku z trzech różnych miejsc w obrębie przyzmy, na wysokościach 0, 1, 2 metra. Każde miejsce podzielono na cztery warstwy: „góra”, „środek 1”, „środek 2”, „dół”. Z każdej warstwy pobrano po jednej próbce. Łączna liczba pobranych próbek wyniosła dwanaście.



Rysunek 2. Miejsca poboru próbek.



Rysunek 3. Głębokości poboru próbek.

## 2.2 Przygotowanie próbek do analizy

Na początku zważono próbki na mokro. Wysuszono je do suchej masy i ponownie zważono z dokładnością do 0.001 grama. Następnie przesiano każdą z próbek przy pomocy trzech sit, tak aby otrzymać najmniejszą frakcję ziarnową – otrzymano próbki laboratoryjne. Próbki „środek 1” i „środek 2” uśredniono, celem zredukowanie liczby próbek do dziewięciu. Kolejnym krokiem było przygotowanie 0.1 g naważki z każdej próbki. Równolegle sporządzono 100 ml 10 % roztworu HNO<sub>3</sub> poprzez rozcieńczenie 65% roztworu tego kwasu. Następnie dodano 6 ml roztworu HNO<sub>3</sub> do przygotowanych poprzednio próbek i wytrząsano przez 1.5 godziny. Po tym czasie przesączono zawiesinę otrzymując klarowny roztwór (próbkę analityczną).

## 2.3 Obliczanie wilgotności

Obliczono wilgotność właściwą ze wzoru:

$$W = \frac{M_W}{M_S} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

M<sub>W</sub> – masa wody zawartej w próbce

M<sub>S</sub> – masa suchej próbki

**Tabela 2.** Wyniki pomiaru wilgotności właściwej.

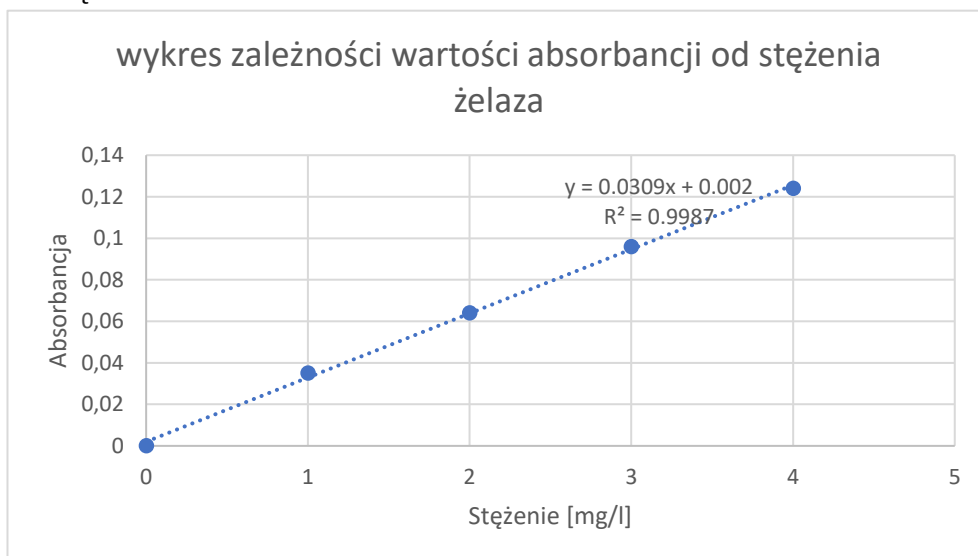
Nazwa próbki	Wilgotność [%]
Próbka 1.1 (góra 1)	4.5
Próbka 1.2 (środek 1)	7.0
Próbka 1.3 (dół 1)	6.3
Próbka 2.1 (góra 2)	10.5
Próbka 2.2 (środek 2)	5.0
Próbka 2.3 (dół 2)	5.1
Próbka 3.1 (góra 3)	4.9
Próbka 3.2 (środek 3)	4.9
Próbka 3.3 (dół 3)	4.6

Wilgotność poszczególnych próbek wynosi od 4.5% do 10.5%. Poszczególne próbki różnią się nieznacznie między sobą pod względem wartości wilgotności właściwej. Wilgotność większości próbek wynosi około 5%. Wilgotność próbki pobranej z drugiego miejsca z warstwy górnej odbiega od tej wartości. Może to być związane z opadami atmosferycznymi w dniu poboru próbek. Zgodnie z normą PN-88/H-11004 wilgotność wzorcowa piasku formierskiego powinna wynosić maksymalnie 5%.

## 2.4 Oznaczanie żelaza metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Do pomiarów użyto spektrometru Perkin Elmer (model 3110). Oznaczenia dokonano za pomocą techniki płomieniowej (płomień acetylen-powietrze) z lampą HCL, przy długości fali 248.3 nm. Szczelina monochromatora wynosiła 0.2 nm. Wykonano kalibrację metody oznaczania żelaza, za pomocą roztworów wzorcowych o stężeniach: 1,2,3,4 mg/l. Na **Rysunku 3** przedstawiono wykres

kalibracyjny. Na podstawie uzyskanego współczynnika korelacji stwierdzono liniową zależność absorbancji od stężenia.



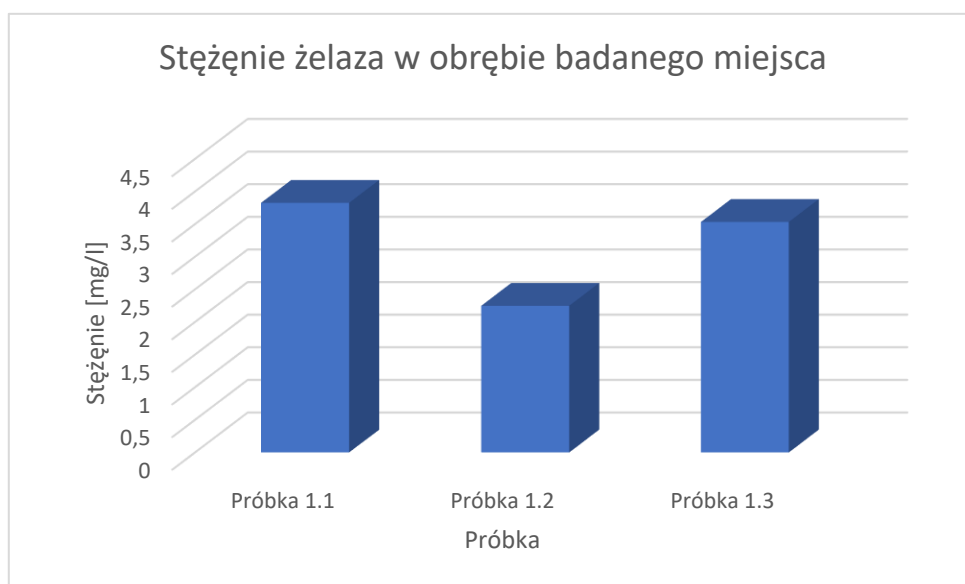
**Rysunek 4.** Wykres krzywej kalibracyjnej oznaczania żelaza metodą ASA.

**Tabela 3.** Wyniki oznaczenia stężenia żelaza w próbce.

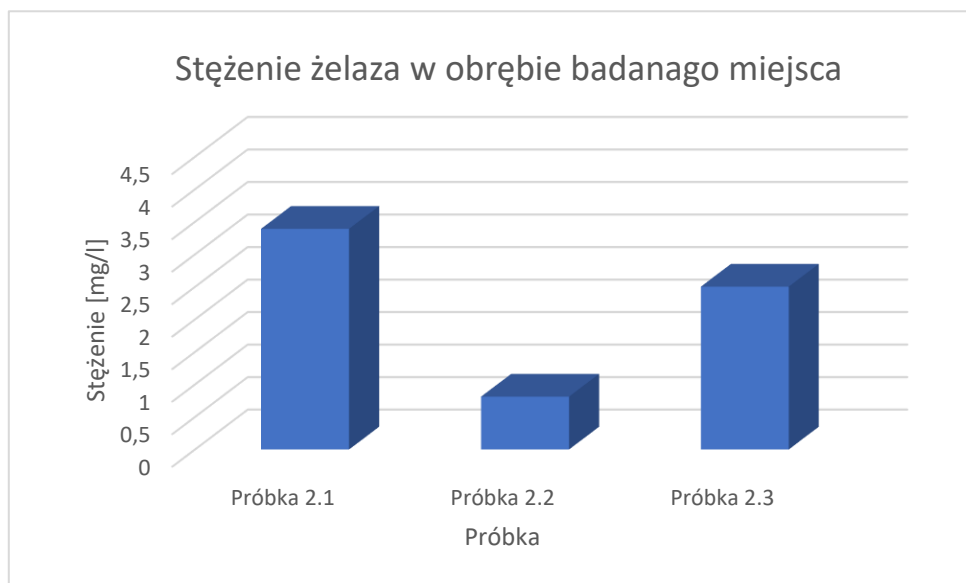
Nazwa próbki	Stężenie żelaza w próbce [mg/l]	RSD [%]
Próbka 1.1	3.826	0.5
Próbka 1.2	2.248	1
Próbka 1.3	3.533	0.6
Próbka 2.1	3.392	0.4
Próbka 2.2	0.812	3.1
Próbka 2.3	2.503	0.7
Próbka 3.1	3.948	0.1
Próbka 3.2	4.136	0.6
Próbka 3.3	4.015	2.8



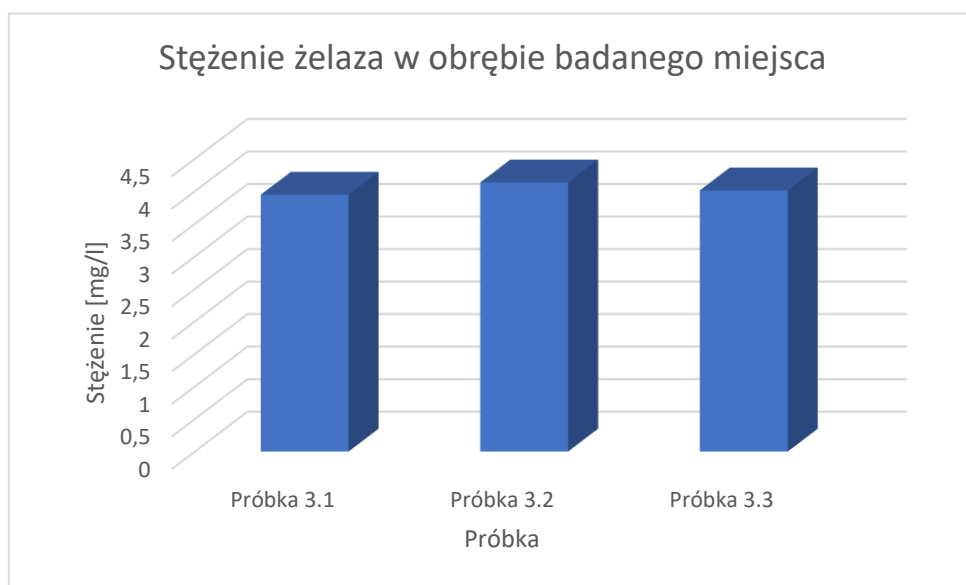
Rysunek 4. Wykres przedstawiający wyniki oznaczania stężenia żelaza w próbkach.



Rysunek 5. Wykres przedstawiający stężenie żelaza w obrębie pierwszego miejsca ( $h = 0$  m).



**Rysunek 6.** Wykres przedstawiający stężenie żelaza w obrębie drugiego miejsca ( $h = 1$  m).



**Rysunek 7.** Wykres przedstawiający stężenie żelaza w obrębie trzeciego miejsca ( $h = 2$  m).

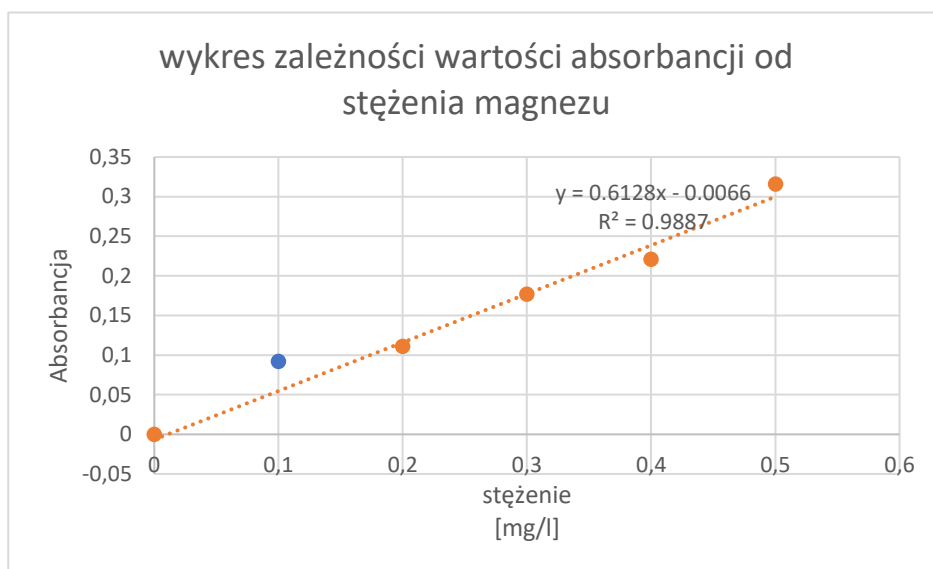
W **Tabeli 2.** przedstawiono wyniki pomiarów wraz ze względnym odchyleniem standardowym. Przyjęto, że dla metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej względne odchylenie standardowe powinno wynosić maksymalnie 5%. Wszystkie otrzymane wyniki mieszczą się w dopuszczalnym przedziale RSD. Stężenie żelaza w poszczególnych próbkach jest różne i wynosi od 0.8124 do 4.136 mg/l. Na tej podstawie stwierdzono brak homogeniczności przyzmy zarówno na różnych wysokościach, jak i na różnych głębokościach.

### 2.5 Oznaczanie magnezu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Wykonano kalibrację metody oznaczania magnezu, za pomocą roztworów wzorcowych o stężeniach: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mg/l. Na **Rysunku 4** przedstawiono wykres kalibracyjny. Na podstawie



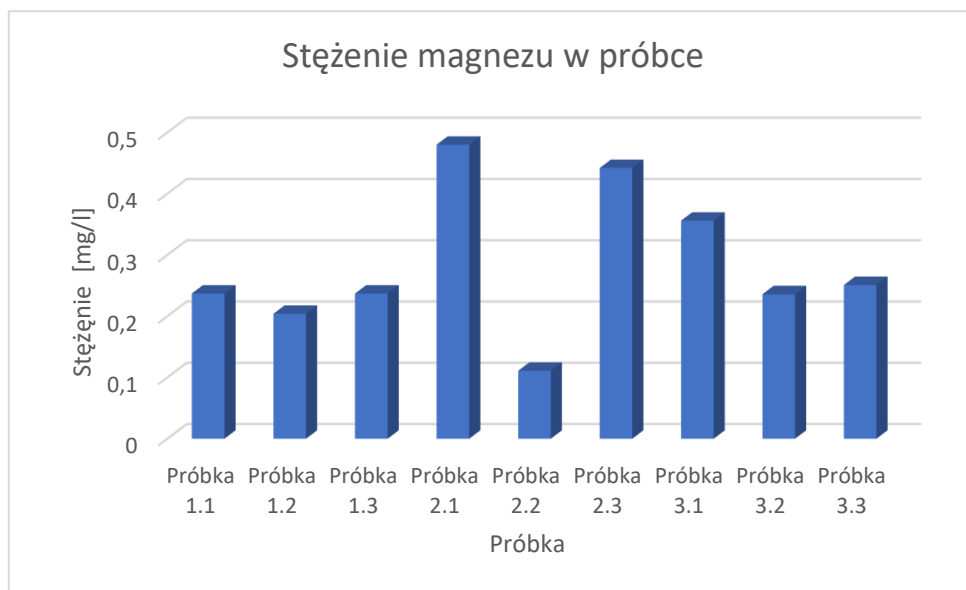
uzyskanego współczynnika korelacji stwierdzono wysokie dopasowanie, czyli liniową zależność absorbancji od stężenia.



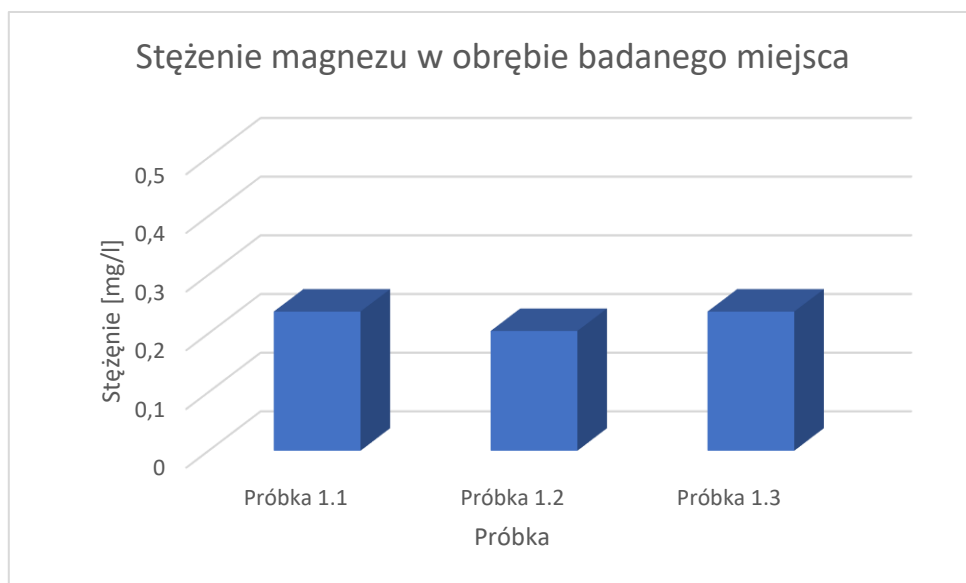
**Rysunek 8.** Wykres krzywej kalibracyjnej oznaczania magnezu metodą ASA.

**Tabela 4.** Wyniki oznaczania stężenia magnezu w próbce.

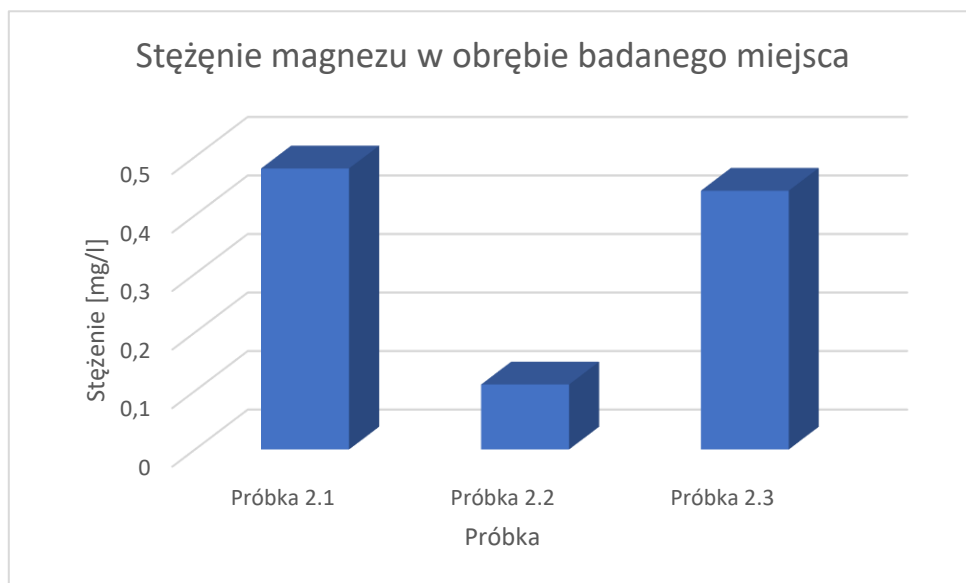
Nazwa próbki	Stężenie magnezu w próbce [mg/l]	RSD [%]
Próbka 1.1	0.237	0.2
Próbka 1.2	0.204	0.4
Próbka 1.3	0.237	1.8
Próbka 2.1	0.480	0.1
Próbka 2.2	0.111	0.6
Próbka 2.3	0.442	0.2
Próbka 3.1	0.356	0.0
Próbka 3.2	0.236	0.3
Próbka 3.3	0.251	0.8



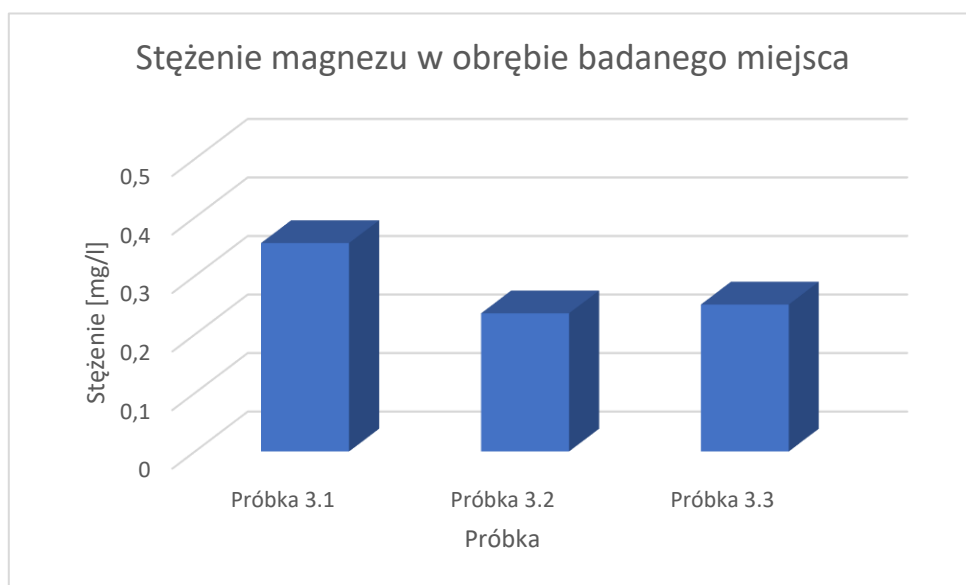
Rysunek 9. Wykres przedstawiający wyniki oznaczania stężenia magnezu w próbkach.



Rysunek 10. Wykres przedstawiający stężenie magnezu w obrębie pierwszego miejsca ( $h = 0$  m).



**Rysunek 11.** Wykres przedstawiający stężenie magnezu w obrębie drugiego miejsca ( $h = 1$  m).



**Rysunek 12.** Wykres przedstawiający stężenie magnezu w obrębie trzeciego miejsca ( $h = 2$  m).

W **Tabeli 3** przedstawiono wyniki pomiarów wraz ze względnym odchyleniem standardowym. Wszystkie otrzymane wyniki mieszczą się w dopuszczalnym przedziale RSD, który wynosi 5%. Stężenie magnezu w poszczególnych próbkach jest różne i wynosi od 0.111 do 0.480 mg/l. Na tej podstawie stwierdzono brak homogeniczności przyzmy zarówno na różnych wysokościach, jak i na różnych głębokościach.

### 3. Wnioski

Poboru próbek dokonano tylko z jednej strony przyzmy, ze względu na najlepszą dostępność. Wykopu dokonano na trzech różnych wysokościach, a na każdej z wysokości podzielono miejsce na

warstwy. Występująca w tym dniu duża wilgotność powietrza, jak również niewielkie opady atmosferyczne, mogły w pewien sposób wpłynąć na wyniki wilgotności właściwej.

Próbkę analityczną otrzymano dzięki przeprowadzeniu ekstrakcji pojedynczej za pomocą kwasu azotowego (V). Pozwoliło to na wykonanie oznaczeń magnezu i żelaza metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej. Przyjęto, że dla tej metody analitycznej względne odchylenie standardowe powinno wynosić maksymalnie 5%. Wszystkie otrzymane wyniki, zarówno dla żelaza jak i magnezu, mieszczą się w dopuszczalnym przedziale RSD. Oznacza to, że uzyskano wysoka dokładność i precyzję oznaczenia.

Stężenia żelaza w próbkach są większe niż w stężenia magnezu, co pozwala stwierdzić, że pryzma piasku formierskiego charakteryzuje się większą ilością żelaza niż magnezu. Najniższe wyniki otrzymano dla warstwy środkowej, na każdej z trzech wysokości (próbka 1.2, 2.2, 3.2). Zaobserwowano podobne wyniki dla warstw w trzecim miejscu - na wysokości 2 metrów. Stężenia te są również większe niż dla próbek z miejsca pierwszego i drugiego (odpowiednio wysokość 0 i 1 metr). W wyniku tego stwierdzono brak homogeniczności badanego surowca. Może to wynikać z warstwowego sposobu utworzenia pryzmy.

Wyniki otrzymane dla stężenia magnezu wskazują na uzyskanie pewnej homogeniczności w miejscu pierwszym, tzn. pomiędzy warstwami. Jednak wniosek ten nie pokrywa się z analizą homogeniczność pryzmy w miejscu drugim i trzecim, gdzie wyniki pomiędzy warstwami znacznie się różnią. Dla każdego miejsca najniższe wyniki otrzymano dla warstwy środkowej. Ponadto uzyskane wyniki pomiędzy miejscami znajdują się w szerokim przedziale wartości co, tak jak w przypadków wyników dla zawartości żelaza, potwierdza wniosek, że pryzma nie jest homogeniczna.

Brak homogeniczności może wynikać m.in. z etapów powstawania pryzmy. Przypuszcza się, że kolejne warstwy były nasypywane w odstępie czasowym, a kolejne nasypy charakteryzowały się różnicą w jakości składu piasku formierskiego. Tłumaczyłoby to najniższą zawartość żelaza oraz magnezu w próbkach z warstwy drugiej - środkowej (próbka 1.2, 2.2, 3.2).

## Literatura

- [1] Olkowicz-Paprocka, I., Instytut Geologiczny, Ocena bazy zasobowej piasków formierskich w Polsce. 4, 123–129.
- [2] A. Bolewski, M. Budkiewicz, P. Wyszomirski, Surowce ceramiczne, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, 1991
- [3] [http://pollab.pl/files/dokumenty/symposium/symposium\\_2015/WK\\_Ref\\_Pollab\\_2015.pdf](http://pollab.pl/files/dokumenty/symposium/symposium_2015/WK_Ref_Pollab_2015.pdf) (dostęp: 25.11.2021)
- [4] A. Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej, T.2. Wydawnictwo PWN, Warszawa, 2002
- [5] O. Ostrowski, D. Bielaszczenko, Właściwości termofizyczne i struktura ciekłych stopów Fe-C, Wysokie temperatury- wysokie ciśnienia, T.42 (2013) s.137-149
- [6] <https://www.tygodnik-rolniczy.pl/articles/uprawa/magnez-pomijany-w-nawozeniu/> (dostęp: 24.11.2021)