

## KVALITATIVNÍ A KVANTITATIVNÍ HODNOCENÍ SUROVIN POMOCÍ TERMICKÉ ANALÝZY

***Miroslav Hroza, Theodor Staněk***<sup>1</sup>

### **Abstrakt**

*Cílem článku je poukázat na možnosti využití termické analýzy pro kvalitativní a kvantitativní analýzu cementářských surovin a produktů.*

### **Princip a vybrané metody termické analýzy**

Termická analýza zahrnuje skupinu metod, které se používají pro studium fyzikálních pochodů probíhajících v pevných látkách (resp. kapalinách) při jejich zahřívání nebo ochlazování v závislosti na čase nebo teplotě [1].

**DTA (diferenční termická analýza)** – měří rozdíly teplot mezi zkoumaným vzorkem a inertní látkou při jejich současném ohřevu nebo ochlazování. Touto metodou lze postihnout všechny fyzikální nebo chemické změny ve zkoumaném vzorku, provázené změnou entalpie.

**TG (termogravimetrie)** – základním principem je měření změn hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazování.

---

<sup>1</sup>HROZA Miroslav, Mgr., hroza@vustah.cz, STANĚK Theodor, RNDr., stanek@vustah.cz, Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s., Hněvkovského 65, 617 00 Brno

**STA (simultánní termická analýza)** – umožňuje zkoumat více fyzikálních vlastností najednou během jednoho měření, např. kombinaci předchozích metod TG-DTA. Výhodou je, že nemusíme připravovat nové vzorky a máme tak dány stejné experimentální podmínky.

### Možnosti využití DTA a TG pro fázovou analýzu

Kvalitativní složení zkoumaných materiálů je možné zjistit analýzou poloh vrcholů píků endotermních a exotermních dějů na křivce DTA. Pro vyloučení nejasností při identifikaci obsažených fází a zjištění druhu děje (fázové přeměny, strukturní změny, rozkladné reakce) je vhodné DTA kombinovat s jinými analytickými metodami (např. TG nebo RTG difrakční analýzou). Obsah komponent ve sledovaných vzorcích zjistíme výpočtem z hmotnostních změn na TG křivce.

### Teoretický výpočet obsahu chemické látky

Známe-li chemickou reakci, která způsobila změnu hmotnosti na termogravimetrické křivce, můžeme vypočítat obsah reagující látky ve zkoumaném materiálu.

Jde-li o proces, při němž dochází k poklesu hmotnosti, použijeme obecnou chemickou rovnici:



kde

a, b, c je počet molů reagujících látek A, B, C.

Pro přepočítávací koeficient, použitý při výpočtu obsahu látky A, použijeme vzorec:

$$f_A = \frac{m_A}{m_C} = \frac{a \cdot M_m(A)}{c \cdot M_m(C)},$$

kde

$f_A$  je přepočítávací koeficient pro látku A,  
 $m_A$ ,  $m_C$  jsou hmotnosti reagujících látek A a C,  
a, c je počet molů reagujících látek A a C,  
 $M_m(A)$ ,  $M_m(C)$  jsou molární hmotnosti látek A a C.

Relativní obsah složky A pak zjistíme pomocí rovnice:

$$w_A = 100 * f_A * \frac{\Delta m_A}{m},$$

kde

$w_A$  je relativní obsah látky A v hm. % v analyzovaném vzorku,  
 $f_A$  je přepočítávací koeficient pro látku A,  
 $\Delta m_A$  je hmotnostní úbytek související s reakcí látky A,  
 $m$  je navážka vzorku.

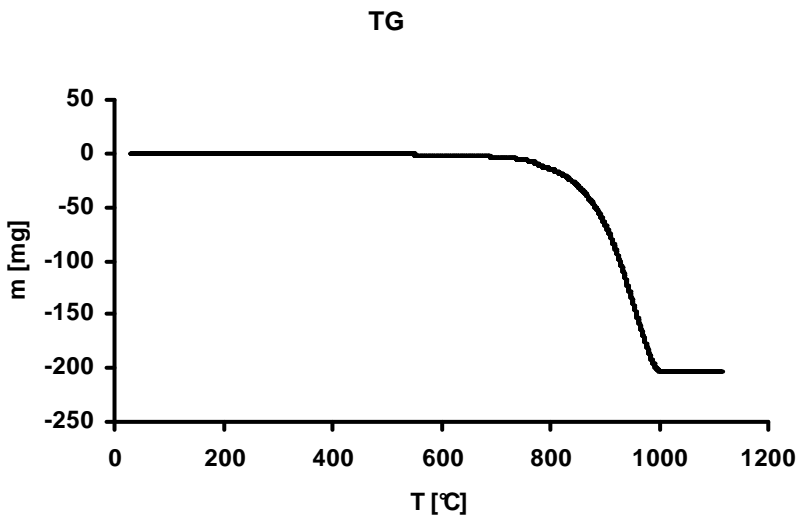
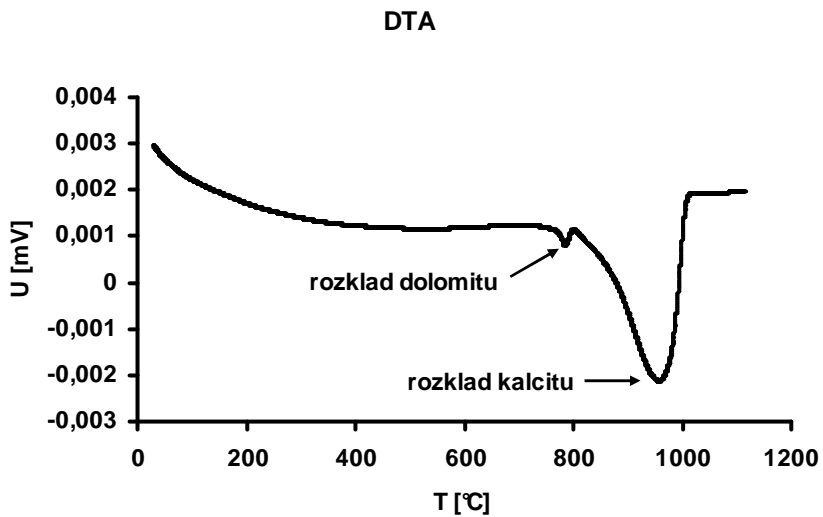
Podobně postupujeme u ostatních typů reakcí.

### Příklady aplikace na vápenec a sádrovec

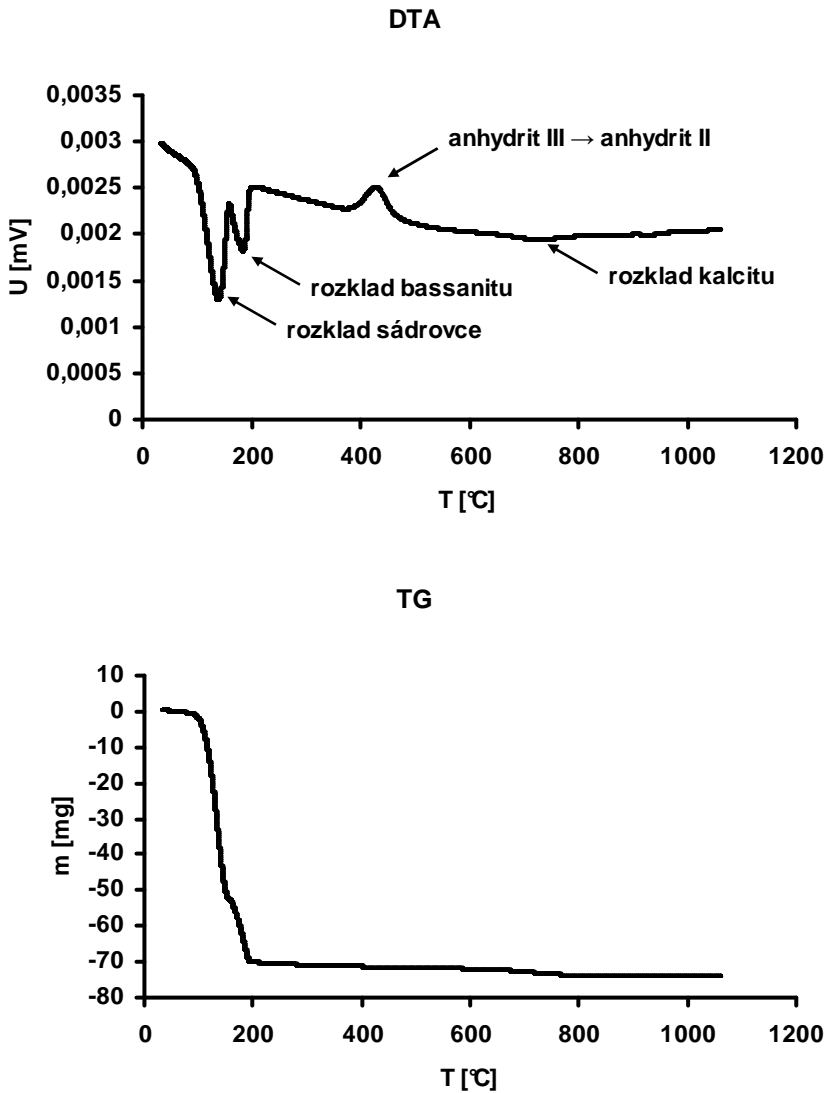
Vápenec a sádrovec patří mezi základní suroviny používané v cementářském průmyslu. Při výběru surovin a pro jejich případné tepelné zpracování je důležité znát jejich složení, obsahy jednotlivých minerálů a průběh dějů při zahřívání.

U vápence nám umožní termická analýza stanovit složení a čistotu suroviny (např. obsah kalcitu, dolomitu, magnezitu a dalších karbonátů) a teplotu ukončení dekarbonatace (obr. 1). V případě, že je ve vzorku obsažen magnezit vycházíme z rozkladné reakce  $\text{MgCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{MgO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$ . Obsahuje-li surovina kalcit, bez přítomnosti dolomitu, použijeme dekarbonatační reakci  $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$ . Pokud je v surovině i dolomit, je nutno při výpočtu obsahu kalcitu zohlednit  $\text{CaCO}_3$  vzniklý rozkladem dolomitu (tab. 1) při reakci  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 (\text{s}) \rightarrow \text{MgO} (\text{s}) + \text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$ .

V případě sádrovce lze určit obsahy hydrátů  $\text{CaSO}_4$ . Rozklad sádrovce probíhá ve dvou fázích (obr. 2). Nejprve proběhne reakce  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + 1,5 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ , pak následuje rozklad bassanitu vzniklého v první fázi rozkladu a případného původního bassanitu na anhydrit podle reakce  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{CaSO}_4 (\text{s}) + 0,5 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ . Analogicky jako v případě dolomitu a kalcitu je zde nutné počítat s dodatečně vzniklým bassanitem (tab. 1). Některé sádrovce mohou také obsahovat určitý podíl karbonátů. Na křivce DTA je též rozpoznatelná fázová přeměna anhydritu III na anhydrit II.



Obr. 1: DTA a TG křivka dolomitického vápence



Obr. 2: DTA a TG křivka sádrovce

**Tab. 1: Koeficienty a rovnice pro výpočet obsahu minerálů:**

minerál	koeficient	obsah minerálu (hm. %)
kalcit	$f_{\text{kalcit}} = 2,274$	$W_{\text{kalcit}} = 100 * f_{\text{kalcit}} * \frac{\Delta m_k}{m}$
magnezit	$f_{\text{magnezit}} = 1,916$	$W_{\text{magnezit}} = 100 * f_{\text{magnezit}} * \frac{\Delta m_m}{m}$
dolomit + kalcit	$f_{\text{dolomit}} = 4,19$ $f_{\text{kalcit}} = 2,274$	$W_{\text{dolomit}} = 100 * f_{\text{dolomit}} * \frac{\Delta m_d}{m}$ $W_{\text{kalcit}} = 100 * f_{\text{kalcit}} * \frac{\Delta m_k - \Delta m_d}{m}$
sádrovec	$f_{\text{sádrovec}} = 6,371$	$W_{\text{sádrovec}} = 100 * f_{\text{sádrovec}} * \frac{\Delta m_s}{m}$
bassanit	$f_{\text{bassanit}} = 16,114$	$W_{\text{bassanit}} = 100 * f_{\text{bassanit}} * \frac{\Delta m_b - \Delta m_s/3}{m}$

$W_{\text{minerál}}$  – relativní obsah minerálu v analyzovaném vzorku

$m$  – počáteční hmotnost analyzovaného vzorku

$\Delta m_k$  – ztráta hmotnosti při rozkladu kalcitu

$\Delta m_m$  – ztráta hmotnosti při rozkladu magnezitu

$\Delta m_d$  – ztráta hmotnosti při rozkladu dolomitu

$\Delta m_s$  – ztráta hmotnosti při rozkladu sádrovce

$\Delta m_b$  – ztráta hmotnosti při rozkladu bassanitu

## Závěr

Výhody termické analýzy spočívají hlavně v rychlosti získání informací o složení materiálu a obsahu jednotlivých komponent. Lze ji využít např. pro zjišťování kvality surovin, pro sledování a optimalizaci procesů při jejich tepelném zpracování a pro hodnocení kvality výsledných produktů.

***Příspěvek vznikl za podpory výzkumného centra MŠMT č. 1M06005.***

## Literatura

[1] Šesták J.: Měření termofyzikálních vlastností pevných látek – Teoretická termická analýza. Academia, Praha 1982.