

SUROWCE MINERALNE

Wykład 3

Analiza termiczna

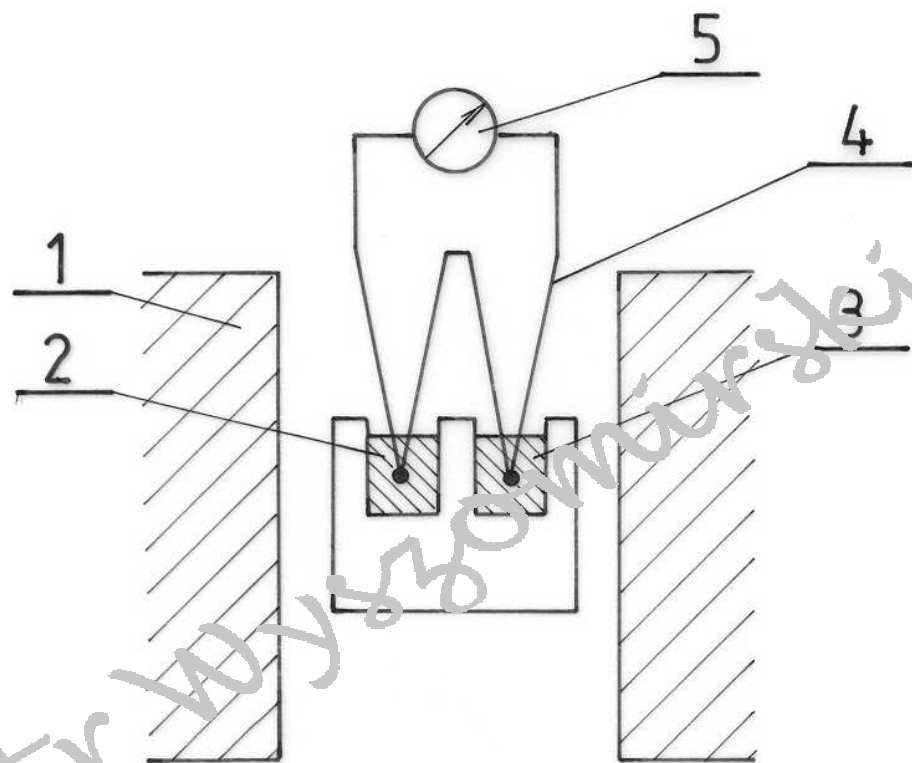
Metody termiczne polegają na rejestrowaniu zmian niektórych właściwości fizycznych bądź składu chemicznego substancji mineralnych, jakie zachodzą w czasie ich ogrzewania lub chłodzenia. Rejestrować można m.in. zmiany:

- ✓ różnicy temperatury między próbką badaną i próbką termicznie obojętną – termiczna analiza różnicowa (DTA),
- ✓ masy próbki – termogravimetria (TG, DTG),
- ✓ wymiarów liniowych (lub objętości) próbki – dylatometria (TMA-TD),
- ✓ ilości ciepła pochłanianego lub wydzielanego przez próbkę – różnicowa kalorymetria scanningowa (DSC),
- ✓ ilości i rodzaju produktów gazowych wydzielanych przez próbkę (EGA),
- ✓ właściwości optycznych, magnetycznych, elektrycznych itd.

Metody termiczne są wykorzystywane – najczęściej łącznie z analizami: mikroskopową i rentgenograficzną – do określenia składu fazowego surowców ceramicznych. Tak więc ich omówienie wymaga na ogół nawiązywania do innych metod analizy fazowej, gdyż jedynie w takim przypadku możliwe jest przeprowadzenie właściwej charakterystyki badanego surowca.

Najwcześniej do identyfikacji metodami termicznymi składników fazowych występujących w surowcach mineralnych zastosowano termiczną analizę różnicową.

Polega ona na rejestrowaniu zmian różnicy temperatur ΔT , jaka powstaje pomiędzy próbką badaną a substancją termicznie obojętną w czasie ich ogrzewania (lub chłodzenia) w określonym interwale temperatur. Różnica ta jest wynikiem zachodzących w badanej substancji reakcji endo- lub egzotermicznych, które powodują obniżenie lub podwyższenie jej temperatury T_p w stosunku do temperatury T_s substancji wzorcowej, termicznie obojętnej.

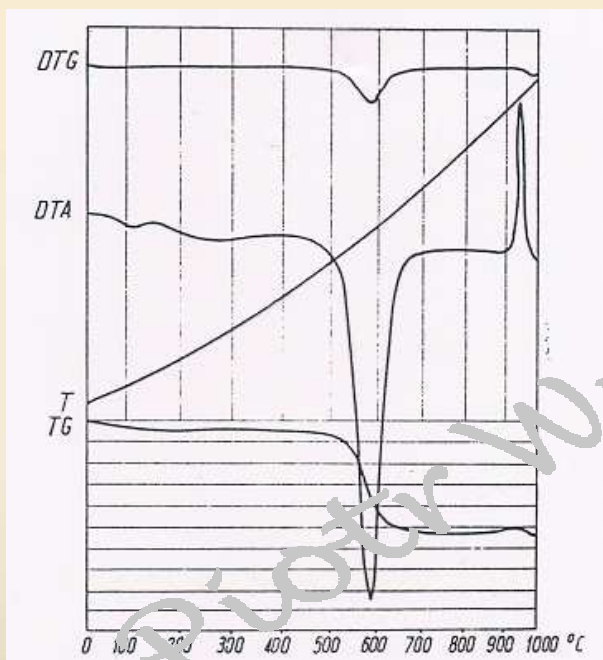


Schemat aparatury DTA.

1 – piec, 2 – substancja badana, 3 – substancja wzorcowa,
4 – termopary, 5 – rejestrator różnicy temperatur

Większość podstawowych surowców mineralnych, m. in. surowców ceramicznych, reprezentowanych przez surowce krzemionkowe, surowce węglanowe (zarówno wapniowe jak i magnezowe), surowce siarczanowe, surowce glinowe (boksyty), surowce grafitowe, a zwłaszcza surowce ilaste są zbudowane ze składników, które w analizie termicznej ujawniają efekty pozwalające na jednoznaczną ich jakościową identyfikację (tzw. *składniki termicznie czynne*).

Rutynowa termiczna analiza różnicowa (DTA) i analiza termogravimetryczna (TG, DTG) surowców ceramicznych są prowadzone w zakresie temperatur 20-1000°C w atmosferze powietrza przy szybkości ogrzewania 10°C/min.



Termogram kaolinitu $Al_4[Si_4O_{10}(OH)_8]$.
DTA - krzywa termicznej analizy różnicowej,
TG - krzywa termogravimetryczna, DTG -
pochodna krzywej termogravimetrycznej,
T - krzywa ogrzewania pieca



Derivatograf produkcji węgierskiej
(konstruktorzy F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey).

Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski

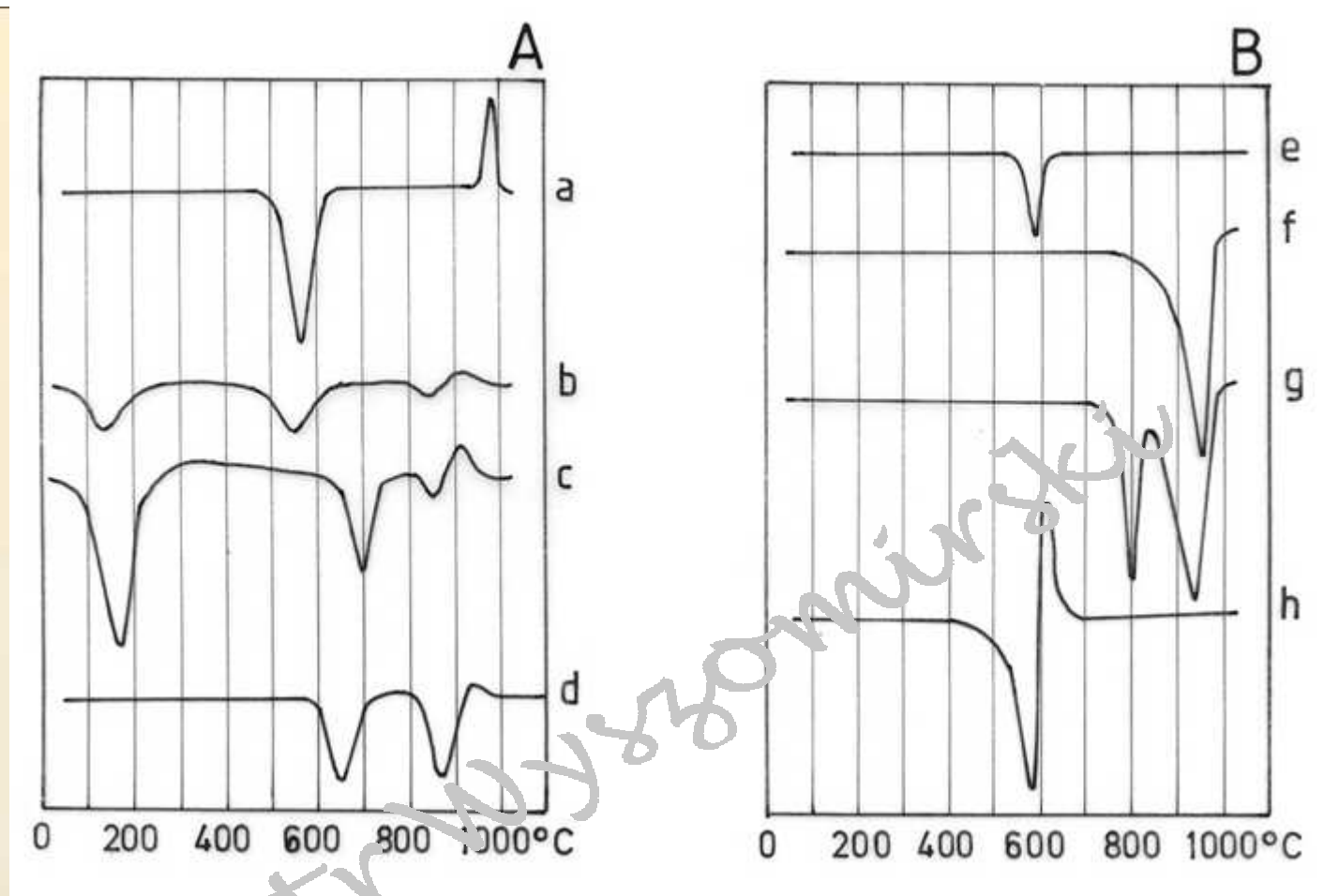
Obok rutynowych pomiarów termicznych wykonywanych w atmosferze powietrza można też je przeprowadzać w próżni lub w atmosferze gazu obojętnego. Prowadzi to do uzyskania efektów termicznych o innym charakterze. Przykładowo, analiza substancji organicznej w atmosferze powietrza ujawnia na termogramie egzotermiczną reakcję jej spalania podczas gdy w atmosferze gazu obojętnego uzyskuje się endotermiczny efekt pirolizy tej substancji.

Endotermiczne efekty minerałów w analizie termicznej (wg Bolewskiego i in. 1990)

Typ procesu		Przykłady		
Reakcje chemiczne	dysocjacja związana z wydzielaniem fazy gazowej	H ₂ O	dehydratacja soli uwodnionych	gips: 180°C, 210°C
			dehydroksylacja: wodorotlenków, krzemianów	goethyt 350°C kaolinit 580°C
		CO ₂	rozkład węglanów	kalcyt 950°C
	dysocjacja bez wydzielania fazy gazowej		rozpad sieci krystalicznej	montmorillonit ok. 850°C
Procesy fizyczne	przemiany polimorficzne		przejście odmian nisko- w wysokotemperaturowe	β-kwarc w α-kwarc 573°C
	zmiana stanu skupienia		topienie	halit 800°C
	utrata wody zaadsorbowanej powierzchniowo (wilgoci)	H ₂ O		większość minerałów w stanie naturalnym; ok. 100°C
	utrata wody zaadsorbowanej wewnątrz (wody śródwęzłowej)	H ₂ O		montmorillonit 150-220°C

Egzotermiczne efekty minerałów (wg Bolewskiego i in. 1990)

Typ procesu		Przykłady	
Reakcje chemiczne	utlenianie	utlenianie jonu S^{2-} w siarczках do SO_2	piryt: 450-500°C
		utlenianie jonów nizej do wyzej wartosciowych, np. Fe^{2+} do Fe^{3+}	syderyt 600°C
		spalanie	substancja organiczna 300-500°C
	synteza	krystalizacja nowych faz ze stalych produktow rozpadu termicznego minerałow	kaolinit 980 °C
Procesy fizyczne	przemiany polimorficzne	przejscie odmian wysokotemperaturowe w niskotemperaturowe	α -kwarc w β -kwarc 573°C

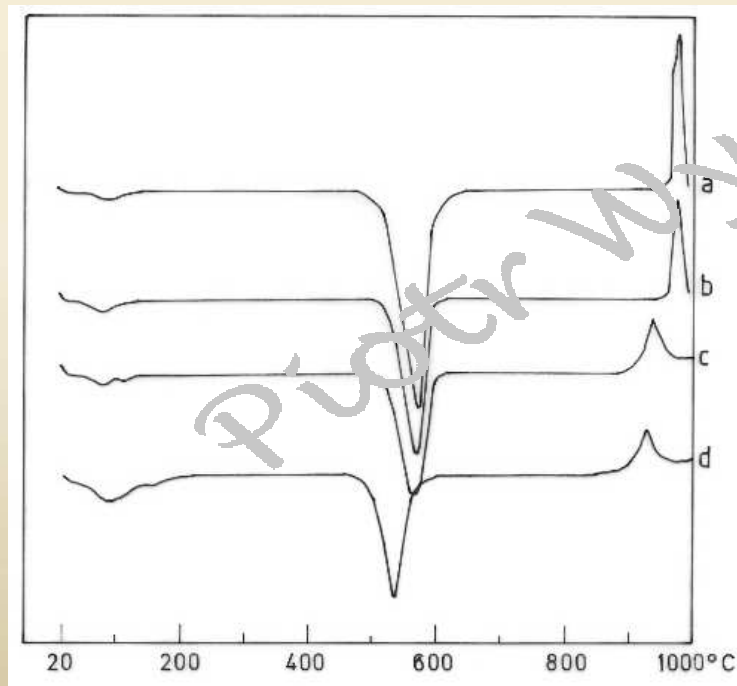


Krzywe DTA (wyidealizowane) niektórych minerałów występujących w surowcach ceramicznych (wg Bolewskiego i in. 1990; rysunek zmodyfikowany).

A: a – kaolinit, b – illit, c – Na-montmorillonit, d – chloryt (klinochlor),

B: e – kwarc, f – kalcyt, g – dolomit, h - syderyt

W rutynowej analizie DTA określoną fazę mineralną charakteryzują parametry, z których najczęściej rozpatruje się temperaturę maksimum reakcji. Dla danej substancji temperatura ta często nie ma wartości stałej; zależy ona od różnych czynników strukturalnych i eksperymentalnych. Przykładowo, w analizie dobrze uporządkowanego kaolinitu Tc pik egzotermiczny jest rejestrowany w temperaturze bliskiej 1000°C, zaś kaolinitu o zaburzonej strukturze, tj. kaolinitu D w ok. 950°C wzgl. niższej i ma nieco odmienny kształt. Podobnie zmienia się położenie endotermicznego efektu dehydroksylacji, które odpowiada niższej temperaturze w przypadku kaolinitu D.



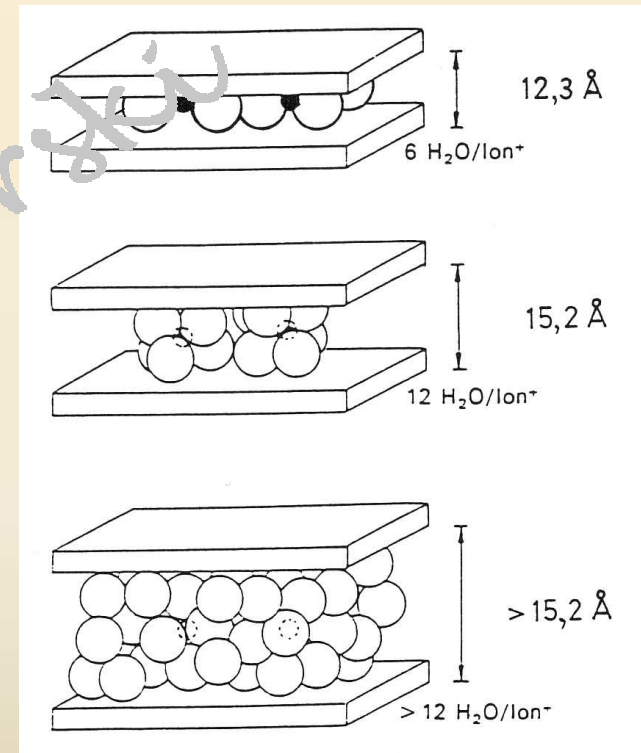
Krzywe DTA kaolinitu o różnym stopniu uporządkowania struktury (Jasmund, Lagaly 1993).

- a, b – kaolinit o dobrze uporządkowanej strukturze (*kaolinit Tc*),
- c - kaolinit o zaburzonej strukturze (*kaolinit D*),
- d - kaolinit o silnie zaburzonej strukturze (*fire clay mineral, kaolinit D*)

Analiza termiczna jest szeroko stosowana w badaniach surowców ilastych.

Efekty endotermiczne rejestrowane w badaniach surowców ilastych metodą DTA są związane z:

- dehydratacją, tj. z odparowaniem wody higroskopijnej zaadsorbowanej na ziarnach mineralnych oraz z usunięciem wody drobinowej zawartej między pakietami minerałów ilastych,
- dehydroksylacją minerałów ilastych i niszczeniem ich struktury,
- przemianą polimorficzną β kwarcu w α -kwarc,
- dysocjacją termiczną minerałów węglanowych (kalcyt, dolomit, syderyt),
- dehydratacją minerałów będących uwodnionymi substancjami chemicznymi (np. gips, goethyt).

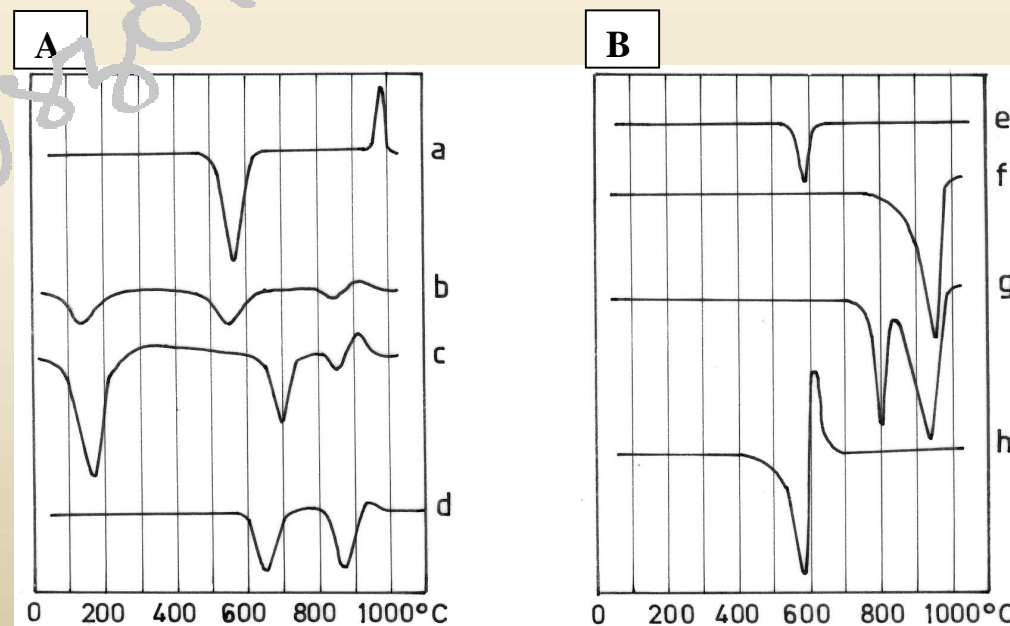


Występowanie wody w minerałach ilastych o pakietach typu 2 : 1 (Jasmund, Lagaly 1993).

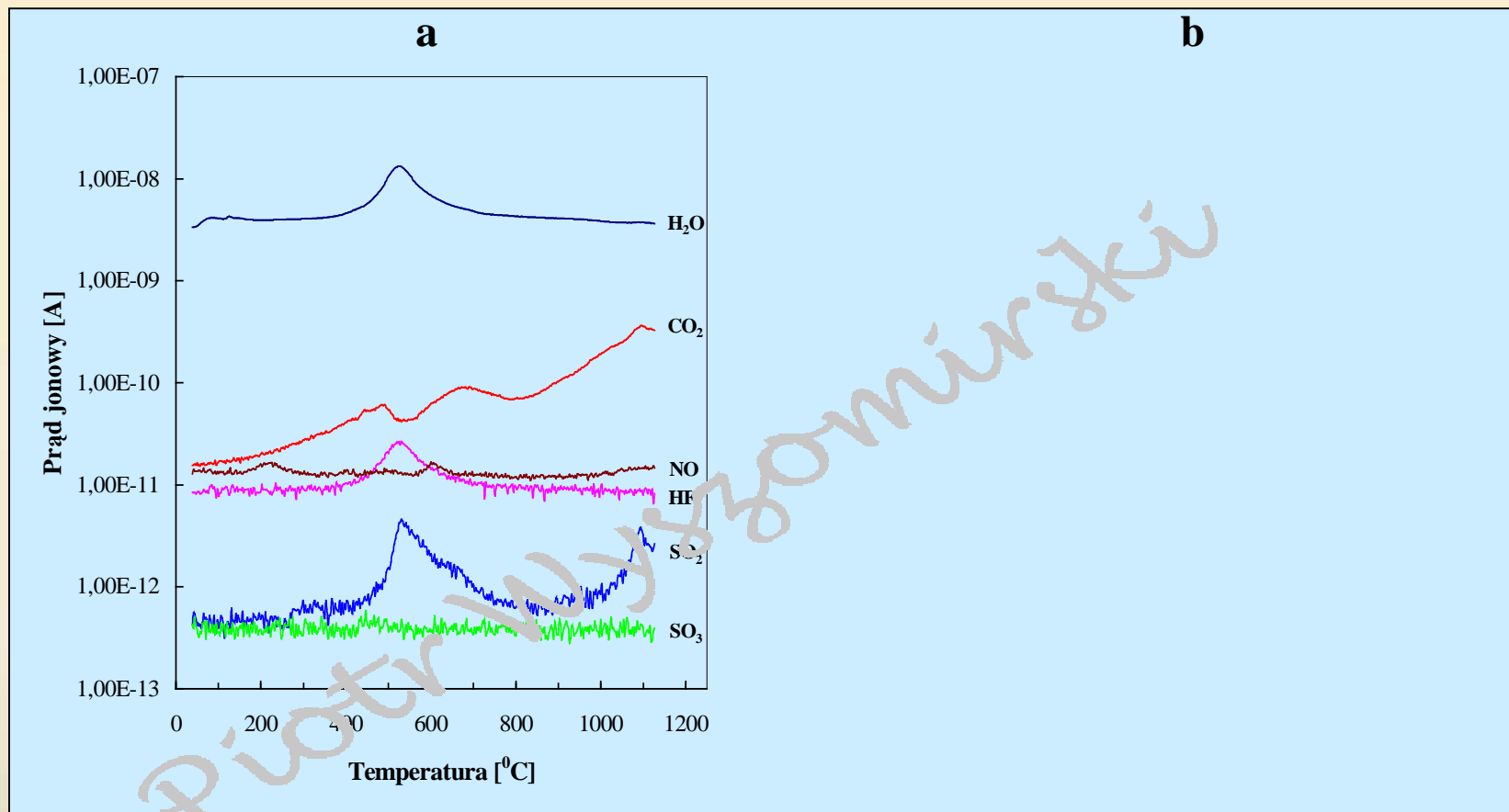
Efekty egzotermiczne są spowodowane:

- syntezą nowych faz (np. mullitu, krzemianów wapnia, magnezu wzgl. żelaza) powstających głównie ze stałych produktów rozpadu termicznego minerałów ilastych,
- spalaniem substancji organicznej,
- utlenianiem jonu siarczkowego do siarczanowego wzgl. utlenianiem Fe^{2+} do Fe^{3+} ,

Krzywe DTA (wyidealizowane) niektórych ilastych (A) i nieilastych (B) minerałów występujących w surowcach ilastych (wg Folewskiego i in. 1990; rysunek zmodyfikowany).
a – kaolinit, b – illit,
c – Na-montmorillonit, d – chloryt (klinochlor), e – kwarc, f – kalcyt, g – dolomit, h – syderyt



W badaniach ceramicznych surowców ilastych coraz szerzej stosowana jest analiza EGA (ang. *evolved gas analysis*).

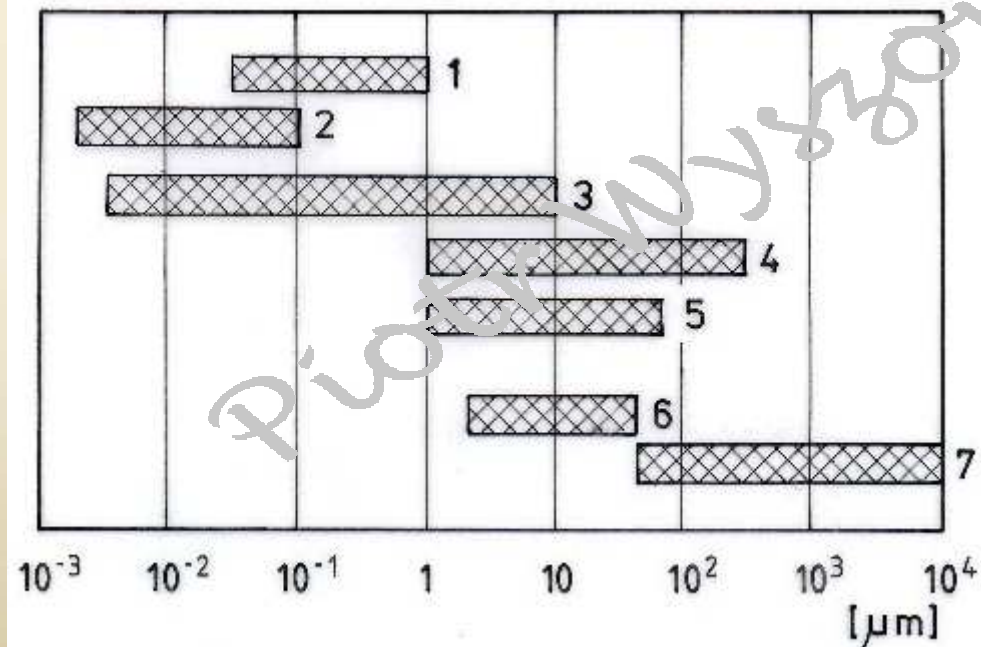


Znormalizowane wielkości prądu jonowego z widma masowego zarejestrowane w analizie EGA jasnej (a) i ciemnej (b) odmiany ilitu Żarnów. Analizę przeprowadzono w atmosferze helu.

Analiza granulometryczna

Znaczenie znajomości składu ziarnowego wynika m.in. z jego wpływu na kształtowanie się tekstury wyrobów i przebieg wysokotemperaturowych procesów w czasie obróbki cieplnej. Jest ona szczególnie istotna w odniesieniu do surowców ilastych, decydując o ich właściwościach użytkowych, takich jak: plastyczność, skurczliwość suszenia, właściwości sorpcyjne i katalityczne.

Skład ziarnowy określa się głównie za pomocą analizy sitowej i metod sedymentacyjnych. W szczególnych przypadkach używane są także metody: mikroskopowa (zarówno optyczna, jak i elektronowa) oraz rentgenograficzna.



Zakres stosowania różnych metod badania uziarnienia.

1 – ultrawirówka, 2 – metoda rentgenograficzna, 3 – mikroskop elektronowy, 4 – mikroskop optyczny, 5 – analiza sedymentacyjna, 6 – mikrosita, 7 – analiza sitowa

Analiza sitowa



Analiza sitowa jest najstarszą metodą określania składu ziarnowego. Najczęściej jest ona stosowana w odniesieniu do ziaren większych od 0,063 mm (tj. 63 μm).

PN-86/M-94001	ISO-565 (1987)	ASTM E-11 (1995)
4,0	4,00	4,00 (5)*
3,2	3,35	3,35 (6)
2,5	2,80	2,80 (7)
2,0	2,36	2,36 (8)
1,6	2,00	2,00 (10)
1,25	1,70	1,70 (12)
1,00	1,40	1,40 (14)
0,80	1,18	1,18 (16)
0,63	1,00	1,00 (18)
0,50	0,85	0,85 (20)
0,40	0,71	0,71 (25)
0,32	0,60	0,60 (30)
0,25	0,50	0,50 (35)
0,20	0,425	0,425 (40)
0,16	0,355	0,355 (45)
0,12	0,300	0,300 (50)
0,10	0,250	0,250 (55)
0,080	0,212	0,212 (70)
0,063	0,180	0,180 (80)
0,050	0,150	0,150 (100)
0,040	0,125	0,125 (120)
	0,106	0,106 (140)
	0,090	0,090 (170)
	0,075	0,075 (200)
	0,063	0,063 (230)
	0,053	0,053 (270)
	0,045	0,045 (325)
	0,038	0,038 (400)

**Zestawienie porównawcze
nominalnych wymiarów sit
(w mm) o wielkości oczka
poniżej 4 mm wg normy
polskiej PN, międzynarodowej
ISO i amerykańskiej ASTM**

Rozsiewanie przeprowadza się ręcznie lub mechanicznie przy użyciu wytrząsarek, na sucho lub na mokro. Na sucho rozsiewa się na ogół ziarna grube. Rozdział na mokro przez sito o prześwicie oczek 0,06 mm jest stosowany jako zabieg wstępny przy oznaczaniu uziarnienia (najczęściej surowców ilastych) innymi metodami, zwłaszcza sedymentacyjnymi.

Metody sedymentacyjne

Podstawę teoretyczną wszystkich metod sedymentacyjnych stanowi **prawo Stokesa**, które stwierdza, że w środowisku lepkiem ziarna opadające pod wpływem siły grawitacji poruszają się ruchem jednostajnym z prędkością zależną od ich wielkości. Po upływie czasu t z wysokości h z prędkością opadania $v = h/t$ sedymentuje frakcja ziarnowa, której średnica ziaren wynosi:

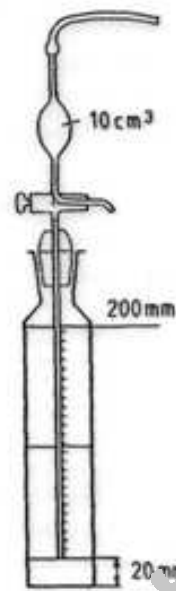
$$d = \sqrt{\frac{h}{ct}}$$

gdzie: c jest stałym współczynnikiem równania Stokesa wynoszącym:

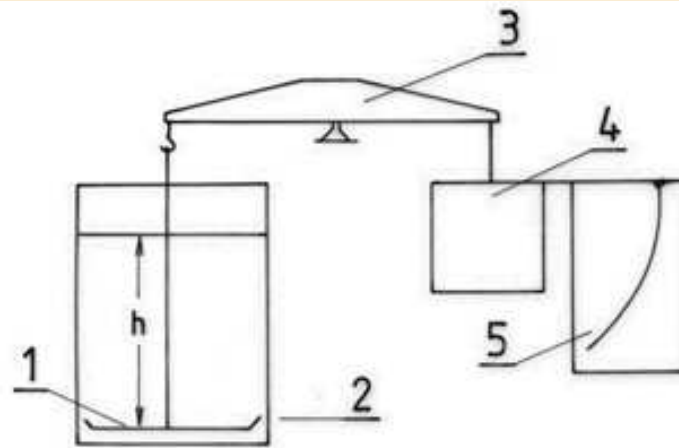
$$c = \frac{\Delta\rho g}{18\eta}$$

w którym: $\Delta\rho$ - różnica gęstości ziaren i cieczy sedymentacyjnej,
 η - współczynnik lepkości dynamicznej cieczy sedymentacyjnej,
 g - przyspieszenie ziemskie.

Istnieją dwa sposoby postępowania pozwalające wykorzystać prawo Stokesa do oznaczania składu ziarnowego. Jeden polega na śledzeniu zmian stężenia zawiesiny na określonym poziomie w zależności od czasu lub wysokości opadania, drugi – to rejestracja w funkcji czasu ilości osadu na dnie naczynia pomiarowego.

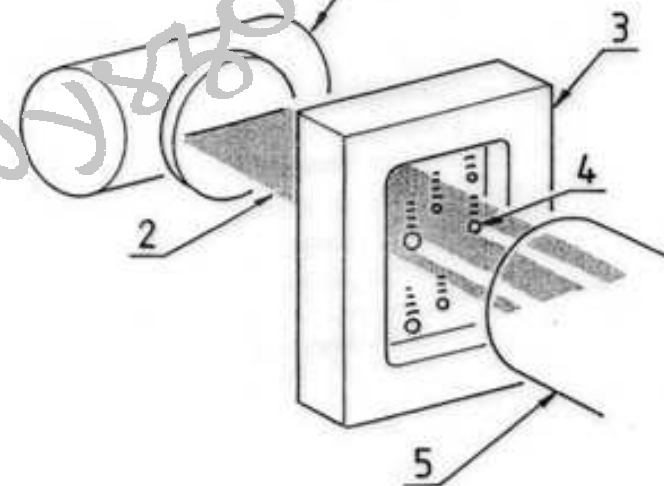


Pipeta Andreasena.



Schemat wagi sedymentacyjnej.

- 1 – szalka, 2 – cylinder z zawiesiną, 3 – belka ważowa,
4 – układ kompensacji przyrostu masy, 5 – rejestrator



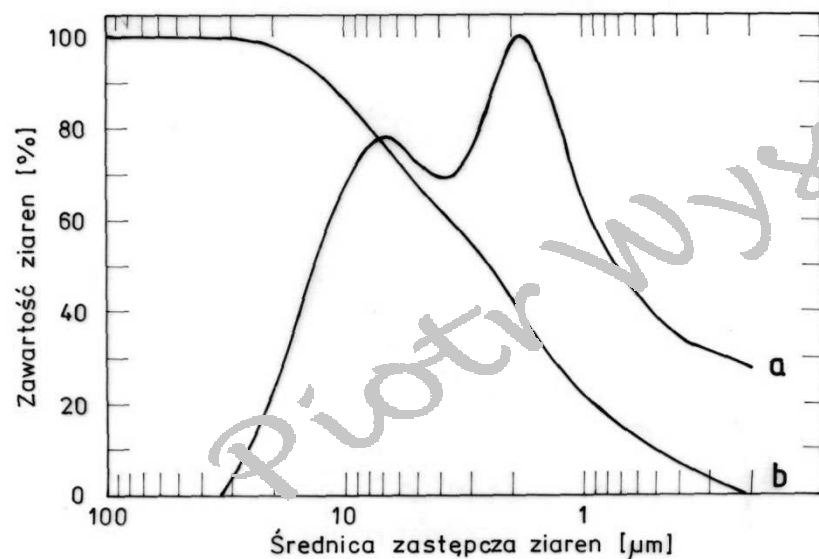
Schemat działania rentgenowskiego analizatora uziarnienia SediGraph 5100.

- 1 – źródło promieniowania rentgenowskiego, 2 – wiązka promieni rentgenowskich,
3 – naczynie pomiarowe, 4 – ziarna, 5 – detektor promieniowania

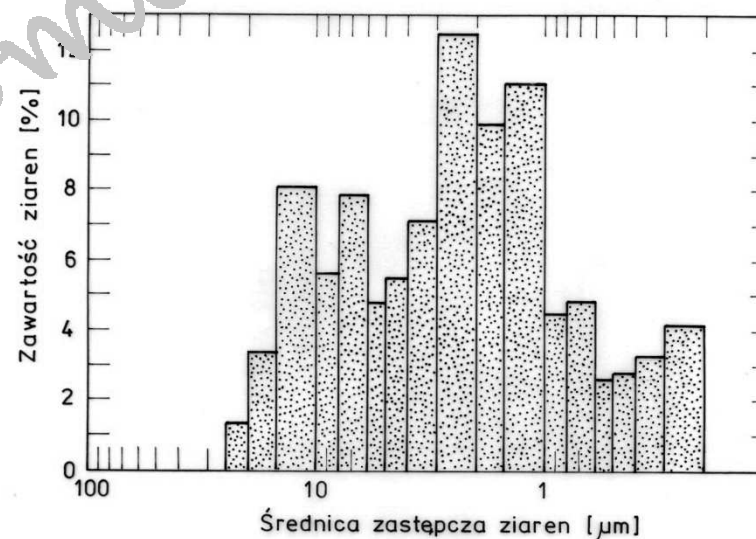
W rentgenowskich analizatorach składu ziarnowego mierzona wielkość pochłaniania promieniowania rentgenowskiego zależy jednoznacznie od rozmiaru ziaren i ilości analizowanego materiału. Jednym z urządzeń tego typu jest *SediGraph 5100* (zakres pomiarowy: 300-0,1 μm).

Sposoby przedstawiania wyników analizy składu ziarnowego

Wyniki analizy składu ziarnowego przedstawiane są w postaci tabelarycznej lub graficznej jako krzywe kumulacyjne i populacyjne oraz histogramy.



Krzywa populacyjna (a) i kumulacyjna (b) składu ziarnowego na przykładzie kaolinu szlamowanego *KOC*.



Histogram składu ziarnowego na przykładzie kaolinu szlamowanego *KOC*.

Krzywa kumulacyjna składu ziarnowego, zwana również krzywą sumacyjną, przedstawiona jest w układzie współrzędnych, w którym na osi odciętych zaznaczono średnicę zastępczą ziaren wyrażona w μm , a na osi rzędnych procentową zawartość w badanym materiale ziaren o średnicach mniejszych od wybranej średnicy D .
Poprzez graficzne różniczkowanie krzywej kumulacyjnej otrzymuje się **krzywą populacyjną** (inaczej: różniczkową).
Najprostszym wykresem obrazującym rozkład wielkości ziaren w materiale jest **histogram**. Przedstawia on w formie słupków procentową zawartość ziaren o wielkościach mieszczących się w wybranych przedziałach uziarnienia.

Wykresy graficzne rozkładu wielkości ziaren stanowią podstawę do wyznaczenia wielkości reprezentujących całą zbiorowość, którymi są: mediana i wartość modalna (moda).

- **Mediana** to średnica, dla której zawartość ziaren większych od niej jest równa zawartości ziaren drobniejszych. Można ją łatwo wyznaczyć z krzywej kumulacyjnej odpowiadającej rzędnej równej 50%.

- **Moda** określa średnicę ziaren, przy której funkcja częstości osiąga maksimum i odpowiada ekstremum na krzywej populacyjnej. Innymi słowy, wartość modalna określa średnicę ziaren o największej częstości występowania w badanym materiale.

Znajomość składu ziarnowego jest szczególnie istotna z punktu widzenia charakterystyki surowców ilastych. Pozwala ona na ilościowe określenie w nich udziału **frakcji ilastej** ($< 0,002$ mm), **mułkowej** (inaczej pyłowej; $0,002 - 0,05$ mm), **piaszczystej** ($0,05 - 2,0$ mm) i **żwirowej** ($> 2,0$ mm). Stanowi to podstawę petrograficznej klasyfikacji surowców ilastych, jak też umożliwia wnioskowanie o ich przydatności w różnych dziedzinach przemysłu ceramicznego.

Szczególnym przypadkiem jest analiza granulometryczna nanocząstek ilastych.

Przyjmuje się, że mają one wielkość co najmniej $<0,5 \mu\text{m}$, a najczęściej $<0,2 \mu\text{m}$. Ich rozmiary w jednym kierunku mieszczą się w przedziale 1-100 nm.

Niektóre minerały z grupy smektytu, takie jak hektoryt i Na-montmorillonit, mogą być eksfoliowane do pojedynczych płytek grubości rzędu 1 nm.