

# TERMÍKUS ANALÍZIS EGY TÍPUSPÉLDÁJA ÉS GYAKORLATI ALKALMAZÁSA

Tóth Attila<sup>0000-0003-1885-4330</sup> \*

\* Pedagógusképző Intézet, Közép-európai Tanulmányok Kara, Konstantin Filozófus Egyetem, Nyitra,  
Szlovákia

<https://doi.org/10.47833/2023.2.CSC.010>

---

## **Kulcsszavak:**

TG, DTG analízis, mészkő,  
fázisátalakulás, eloszlás

## **Keywords:**

TG and DTG analysis, limestone,  
phase transformation, distribution

## **Cikktörténet:**

Beérkezett 2023. szeptember 5.

Átdolgozva 2023. október 28.

Elfogadva 2023. november 6.

---

## **Összefoglalás**

A TG és DTG termoanalitikai módszer felfedi az anyagok mennyiségi, valamint dinamikai jellemzőit is. A tanulmányban bemutatjuk egy adott mészkőre vonatkozó méréseinket. A méréseket összehasonlítjuk különböző földrészekről származó, más kristályos szerkezetű mészkövek tömegveszteségeivel. A termikus analízis a fázisátalakulás gyorsaságát is kimutatja. A mészkő tömegveszteségére matematikai modelleket keresünk. Többféle méréssel bemutatjuk a fázisok különbözőségét, valamint mellékeljük a saját elektronmikroszkópos felvételeinket az egyes fázisokról (CaCO<sub>3</sub>-CaO), és az újrakristályosodott mészkőről, a végtermékek szempontjából javaslunk megoldásokat.

## **Abstract**

The TG and DTG thermoanalytical methods reveal the quantitative and dynamic characteristics of materials. In this thesis, we present a limestone our relevant measurements. The measurements are compared with the mass losses of limestones with other crystalline structures from different parts of the world. The thermal analysis also shows the speed of the phase transformation. We are looking for mathematical models for the mass loss of limestone. We present the differences between the phases with several types of measurements, as well as We attach our own electron microscope images of the individual phases(CaCO<sub>3</sub>-CaO) and recrystallized limestone, we propose solutions from the point of view of the end products

---

## 1. Bevezetés

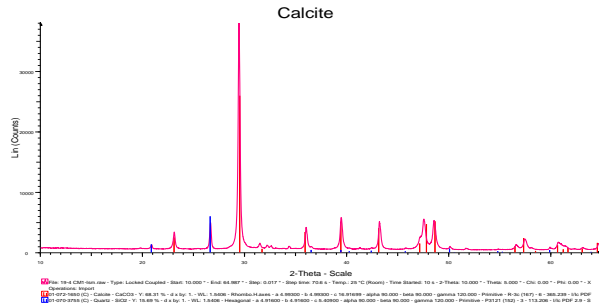
Európa, főleg a hegyvidékei, mészkövekben gazdagok. A mészkövek különböző ásványi anyagokat tartalmaznak és a felépítésük még országokon belül is változó. A mészégetőnek azért fontos ismerni az adott mészkő tömörségét, pórusosságát, kristályszerkezetét, mert a CaCO<sub>3</sub>/CaO fázisátalakuláshoz az energiaszükséglet is különböző lehet. A pórusok százalékaránya meghatározható a minták inert folyadékba mártása segítségével. A tanulmányban bemutatunk egy konkrét mészkő fázisátalakulásának más módszerét, mégpedig a tömegveszteség (TG) és annak a sebessége/deriváltja (DTG) segítségével [1]. A méréseket más földrészek mérési adataival hasonlítjuk össze, majd a mért mintánkat a DTG asszimmetria szerint vizsgáljuk, és soroljuk be csoportba. A fázisátalakulás tömegveszteségét elméletileg is levezetjük, valamint bemutatjuk az egyes fázisok elektronmikroszkópos felvételeit.

---

\* Tóth Attila.  
E-mail cím: atoth2@ukf.sk

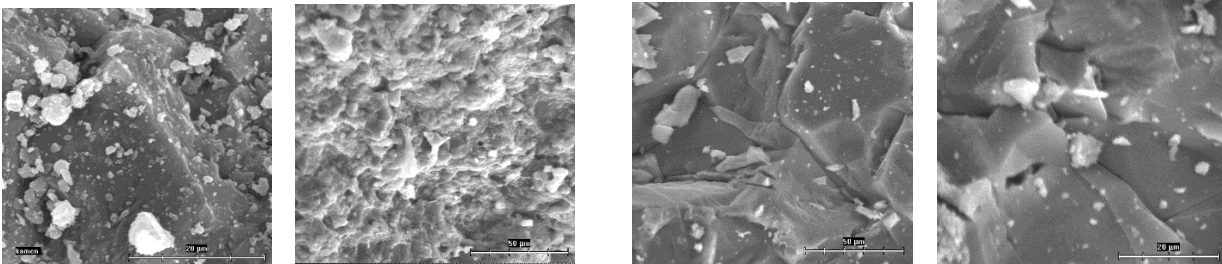
## 2. A zsérei mészkő

A lokalitás egy zoboraljai faluban található a Nyitra és a Zsitva folyó völgyeit elválasztó hegyvonulaton, a Zobortól északra a zsibricei hegyoldalban. A mészkő tisztasága 91-92 százalék feletti, szilíciumoxid, vasoxid (általában fél százalékarány) mellett 1-2 százalék dolomit található.

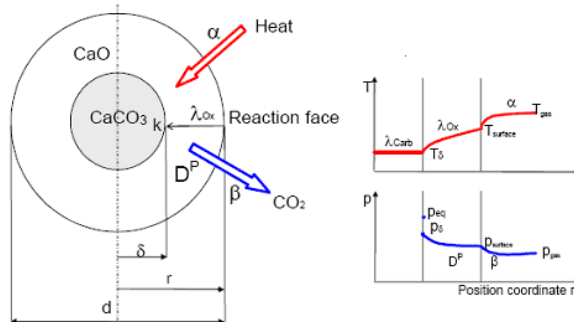
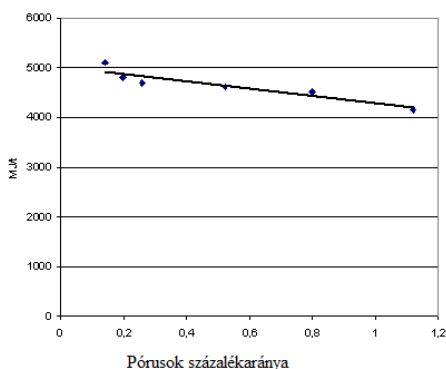


1. ábra A mészkő lelőhelye Zsérén 2006-ban, valamint az RTG analízis szerinti kalkittartalom

Az elektronmikroszkópos felvételeken jól látható nemcsak a szennyezés, hanem a minták tömörsége is. Míg a bal oldalon található két képen a Zsére (Žirany – Nyugat-Szlovákia) melletti tömör mészkő látható, jobb oldalon különböző nagyításon jól látható a lemezes struktúra a tiszolci (Tisovec – Közép-Szlovákia) mészkőnél. A lapocskák között jobban terjedhet a hő is, nagyobb hatásfokú égetés érhető el a tiszolcinál már a felvételek alapján is.



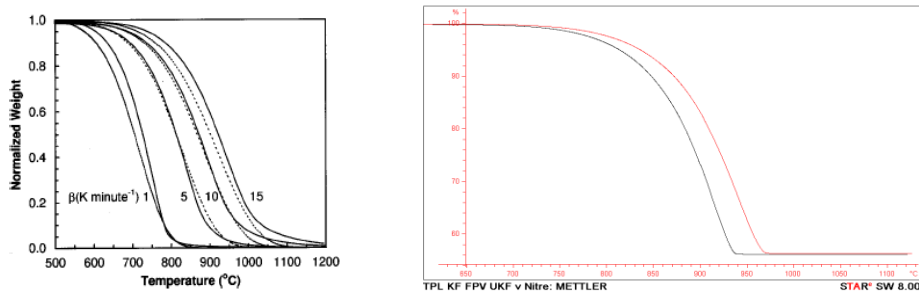
2. ábra Balra két kép a zsérei mészkő elektronmikroszkópos felvétele, jobbra a tiszolci lelőhely két képe különböző nagyításokban (sajátkészítésű felvétel TESLA BS 300 elektronmikroszkóppal)



3. ábra Balra a befektetett energia a pórusok százalékarányához képest MJ/t (Vitošovi mészmű), jobbra a fázisátalakulás; a hőátadás és nyomás együtthatói változásának a vázlatja

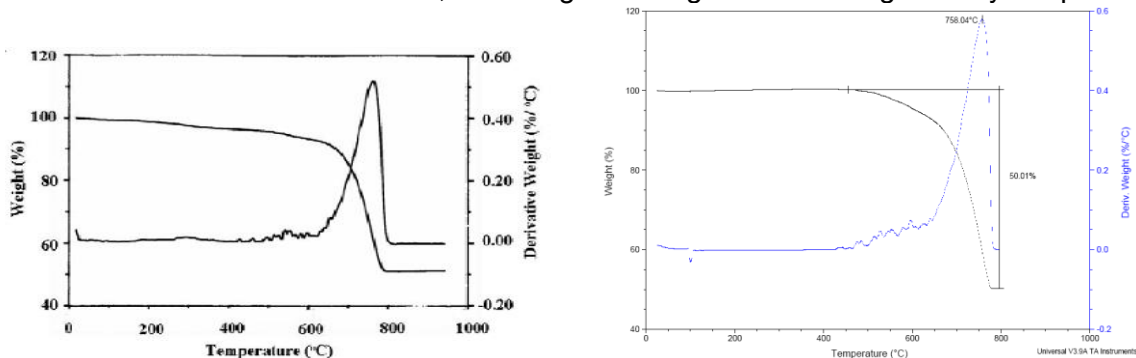
A 3 kép baloldali eredményei alapján elmondható, hogy a pórusos minták fázisátalakulási hőigénye csökkenő tendenciát mutat, hiszen a pórusokon keresztül, lemezek között jobban terjed a hő. Ezt inert folyadékba mártás segítségével mérték. Jobbra a mészkő fokozatos égetése látható, az égetés a mészkő belseje felé tart, sok esetben marad vissza a magban mészkő. Az átmenet hőátadási együtthatója és a nyomásváltozás mértéke is elméletileg ábrázolható (3. ábra

jobb oldal). A  $\text{CaCO}_3/\text{CaO}$  fázisátmenet kinetikáját sokan mérték, különböző fűtési sebességgel. A 4. képen bal oldalon az 1-től 15-ig (K/min) melegítési sebességgel mért átmenetek görbéi láthatóak, jobb oldalon az általunk a Mettler – Toledo TG/SDTA berendezésen mért zsérei minta  $w_1 = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  és  $w_2 = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sebességnél. A különbség az, hogy ennél a kompaktabb mészkőnél magasabb hőfokon kezdődik az átalakulás, a végén pedig nagyon éles átmenetet mutat.



4. ábra TG görbék, egy kolumbiai mintánál, majd a zsérei mintánál különböző melegítési sebességekkel (megjegyzés: a tengelyek jelölései az angol nyelvű protokoll része  $weight=tömeg$ )

Az eredmények alapján azon töprengtünk, vajon mérési hiba-e az éles alsó átmenet (4. ábra), vagy ténylegesen ilyen a fázisátmenet vége [7]. Sikerült felfedezni hasonló méréseket, majd megmérteni egy amerikai standard mészkő esetében a tömegveszteséget, amelyik hasonló az általunk mért zsérei mészkő tömegveszteségéhez. Az éles vége hasonlóságot mutat, ugyanakkor a tömegveszteség már alacsonyabb hőmérsékleten kezdődik, de a zsérei típusnál magasabb hőmérsékleten kezd a fázis átalakulni, ennél fogva is drágább a mész égetése ilyen típusnál.



5. ábra TG/DTG görbék egy virginiai mintánál, majd egy közép-amerikai standard mérési eredményei (megjegyzés: a tengelyek jelölései az angol nyelvű protokoll része  $weight=tömeg$ )

Az 5. ábrán jobbra a közép-amerikai mintánál élesebb az átmenet, mint a virginiai mintánál. A méréseket Putyera docens (EAG USA) végezte az Universal V3.9A TA Instruments mérőberendezésen. Az éles átmenet elméletileg arról ad bizonyosságot, hogy gyorsan, rapid módon elfogynak a kalcit atomok.

### 3. A tömegveszteség elméleti levezetése

A mérések alapján matematikai modellt keresünk a tömegveszteségre. Feltételezzük, hogy a keletkezett  $\text{CO}_2$  gáz a keletkezett mészpórusokon keresztül azonnal távozik. Valamint azt is, hogy a kalciumatomok száma nem változik az irreverzibilis endotermikus folyamatban  $\text{CaCO}_3/\text{CaO}$ , a Ca atomok számát az első fázisban  $n_1$ -el jelöljük, a másik fázisban legyen  $n_2$ . A

melegítés folyamatos, miszerint  $\frac{dT}{dt} = const$  (1) (ahol a  $T$  a hőmérséklet,  $t$  az idő),

mivel feltételeztük, hogy a kalciumatomok száma nem változik, ezért

$$n_1(T) + n_2(T) = n = \text{const} \quad (2)$$

Annak a valószínűsége, hogy éppen a határon van az adott molekula:

$$\pi_{12} = \pi_1 \pi_2 = \frac{n_1(t)n_2(t)}{n^2} \quad (3)$$

A  $\pi_1(t) = \frac{n_1(t)}{n}$  (4) annak a valószínűsége, hogy az 1 fázis, a  $\pi_2(t) = \frac{n_2(t)}{n}$  (5) pedig annak a valószínűsége, hogy a 2 fázis van jelen.

Számokban kifejezve ez annyit jelent, hogy a két fázis határán

$$\pi_{12}n = \frac{n_1(t)n_2(t)}{n} = \frac{n_1(t)[n - n_1(t)]}{n} \quad (6).$$

A tömegváltás  $m(t) = m_1n_1(t) + m_2n_2(t)$  (7) segítségével fejezhető ki.  $m_1$  az első fázis ( $\text{CaCO}_3$ ) molekuláris tömege, az  $m_2$  pedig a másik fázis ( $\text{CaO}$ ) molekuláris tömege. A Boltzmann-Maxwell hőmérsékleti eloszlását feltételezve annak a valószínűsége, hogy csakis  $\text{CaCO}_3$  fázis van jelen  $p_1(T) = \lambda e^{-\frac{E}{kT}}$  (8). A  $\text{CaCO}_3$  és  $\text{CaO}$  határán pedig  $p_{12}(T) = \kappa e^{-\frac{E}{kT}}$  (9) értékű az átmeneti valószínűség, ahol  $\lambda$  és  $\kappa$  valószínűségi együtthatók, és az  $E$  pedig aktivációs energia.

Tovább keresve a matematikai modelleket módosítottuk, mégpedig az alapján, hogy a keletkezett gáz parciális nyomása elősegítheti a folyamatot, fokozatosan hatol be az egyes fázisba és így módosítottuk a fázisátalakulás dinamikáját, az egyenlet első koeficiense a spontán átmenetek számát adja az első fázisból ( $\text{CaCO}_3$ ), amikor a másik fázis  $\text{CaO}$  az első fázis molekuláival van körülvéve. A másik tag a fázisok átmenetét, a határmezsgyén történő átmenetet adja, érvényes a következő összefüggés:

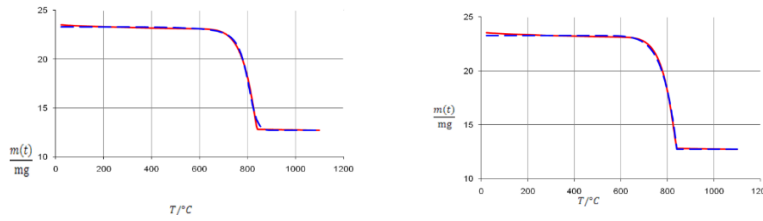
$$dn_1(t) = -p_1(T)n_1(t)dt - p_{12}(T)dn_1(t) \quad (10)$$

Ezt követően egyszerűsítések és behelyettesítések után a következő lineáris differenciál egyenletet kapjuk:

$$\pi_{12}n = \frac{n_1(t)n_2(t)}{n} = \frac{n_1(t)[n - n_1(t)]}{n} \quad (11), \text{ ezután bevonva a Heaviside lépcsős függvényt } \theta$$

$$\frac{1}{n} dn_1(t) = -p(T)\theta(n_1) \quad (12), \text{ ahol } p(T) = \lambda \frac{1}{e^{\frac{E}{kT}} + \kappa} \quad (13)$$

Az elméleti folyamat eredményét összehasonlítva (11) a mért eredménnyel az látható, hogy az elmélet nem mutat ki éles végfolyamatot, amit a 6. ábra bal oldalán láthatunk. Az elméleti eredmény differenciál egyenlete a 6. ábrán szaggatott vonallal van jelölve. A mért eredmény a folytonos vonal. Mivel később az elfogyás mértékét kiegészítettük Heaviside típusú (12) lépcsős függvénnyel (hiszen hirtelen elfogynak a mészke atomjai), aminek az eredményeként az elméleti görbe 996 pontja illeszkedik a mért értékekhez, ahogy ez a 6. ábrán jobbra látható.

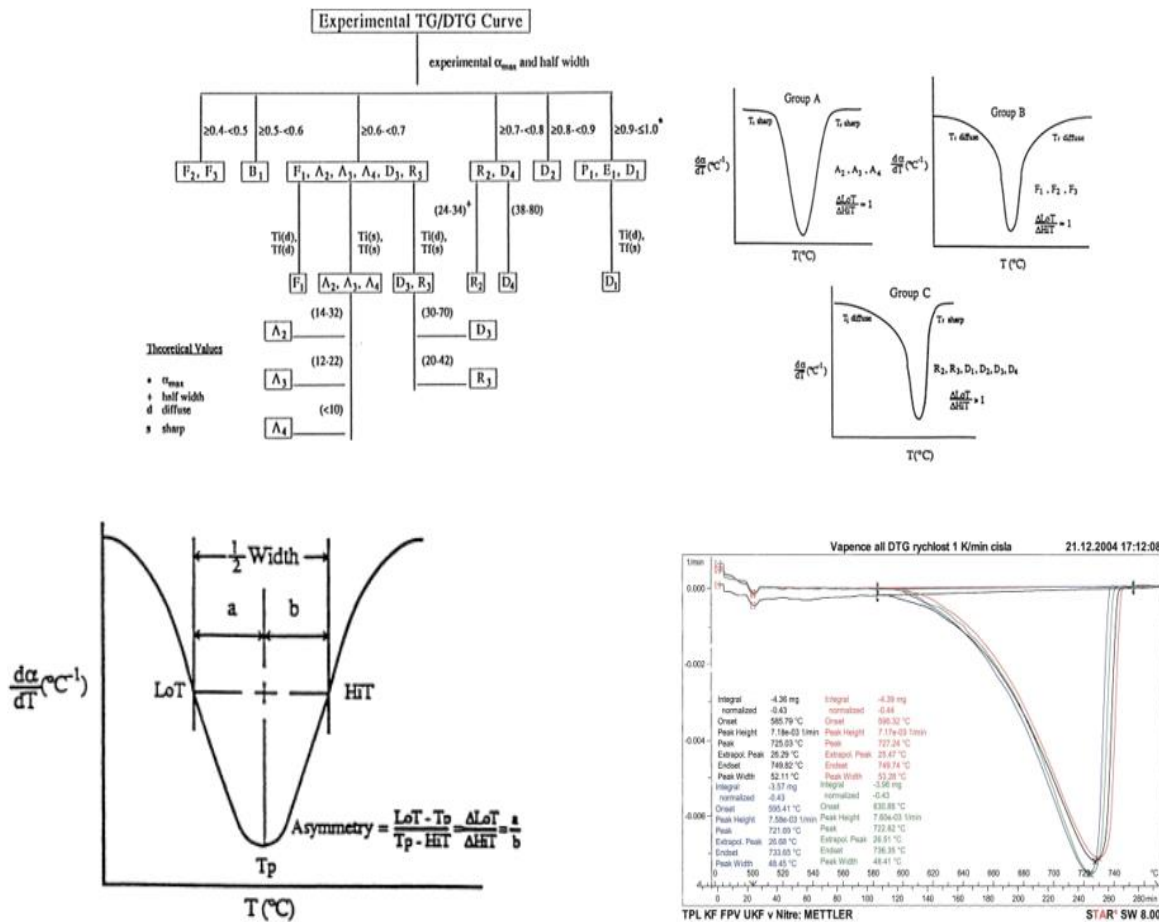


6. ábra A baloldali képen a fázisátmenet a lépcsős függvény nélkül, a jobboldali a Heavisid lépcsős függvény hozzáadásával

A 6. ábrán az elméleti eredményt a folytonos vonal, a mért értékeket pedig a szaggatott vonal jelzi.

#### 4. A tömegvesztésből (TG analízis) a DTG analízisbe, a fázisátalakulás gyorsasága

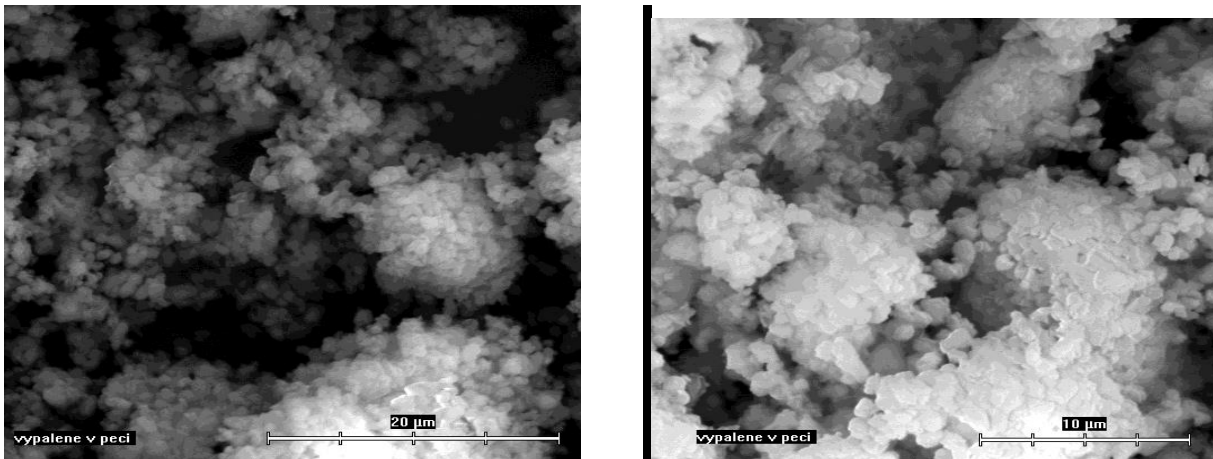
A DTG analízisben az úgynevezett félérték szélesség szerinti besorolás, csoportosítás látható a 2. ábrán. Az elmélet szerint a nem szimmetrikus fázisátalakulási sebességet a 2. ábrán (bal oldalon, lenti kép) található képlet szerint számítjuk az asszimetriát, miután besorolhatjuk a mért típust az egyes csoportokba.



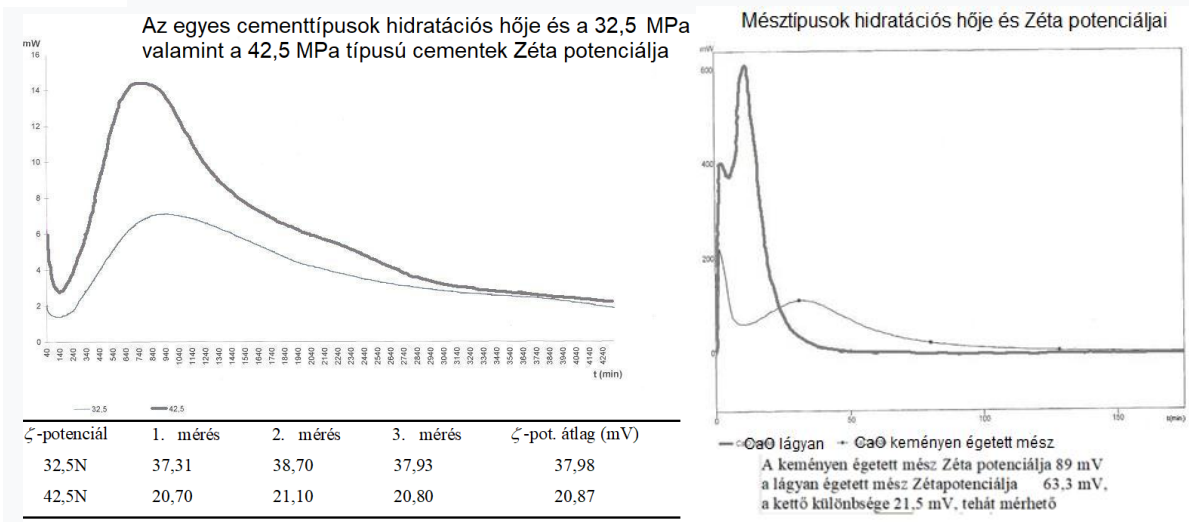
7. ábra A félérték szélesség és fázisátalakulási alfa együttható szerinti csoportok, a szimmetrikus és asszimmetrikus DTG eredmények, azok csoportjai és a jobb oldalon lenn a zsérei mész égetésének az asszimetriája (protokoláris tengelyjelölések)

A DTG mérések alapján besorolható az egyes csoportokba a zsérei mészkő, megállapítható a fázisátalakulási együttható (7. ábra), valamint a DTG asszimmetria ún. félérték szélessége [2] [7]. További mérések pedig utalnak a mészégetés végtermékeire vonatkozóan. A pórusos mészkőből apróbb szemcsésőbb mész, megfelelő hősebességnél lágyan égetett mész alakul ki [3] [5]. A

kompakt, nem annyira pórusos mészkő esetében keményen égetett mész (8. ábra) alakul ki, sok esetben a mag nem alakul át mésszé [6]. A végtermékek hidratációs hőjének a mérése kimutatja az egyes típusok közötti különbséget (9. ábra), a görbe alatti területtel mérhető a hidratációs hő, ami arányos a befektetett energiával is. A következő módszer pedig a szabvány szerinti oltási görbe, aminek a segítségével szintén megállapítható, hogy milyen típusú meszet sikerült a nagy kemencében kiégetni. A következő mérés pedig az ún. elektrokémiai potenciál. Kimutattuk, hogy nemcsak a hidratációs hő mérésével tudjuk megkülönböztetni egymástól a cement típusait, hanem Zéta potenciál segítségével is. A 32,5 és 42,5 típusú cementeknél a Zéta potenciál különbsége 17 mV (6. ábra). Ugyanígy mértük az elektrokémiai potenciál különbségét a keményen és lágyan égetett mész (8. ábra) esetében is, ahol a különbség 21,5 mV (9. ábra).



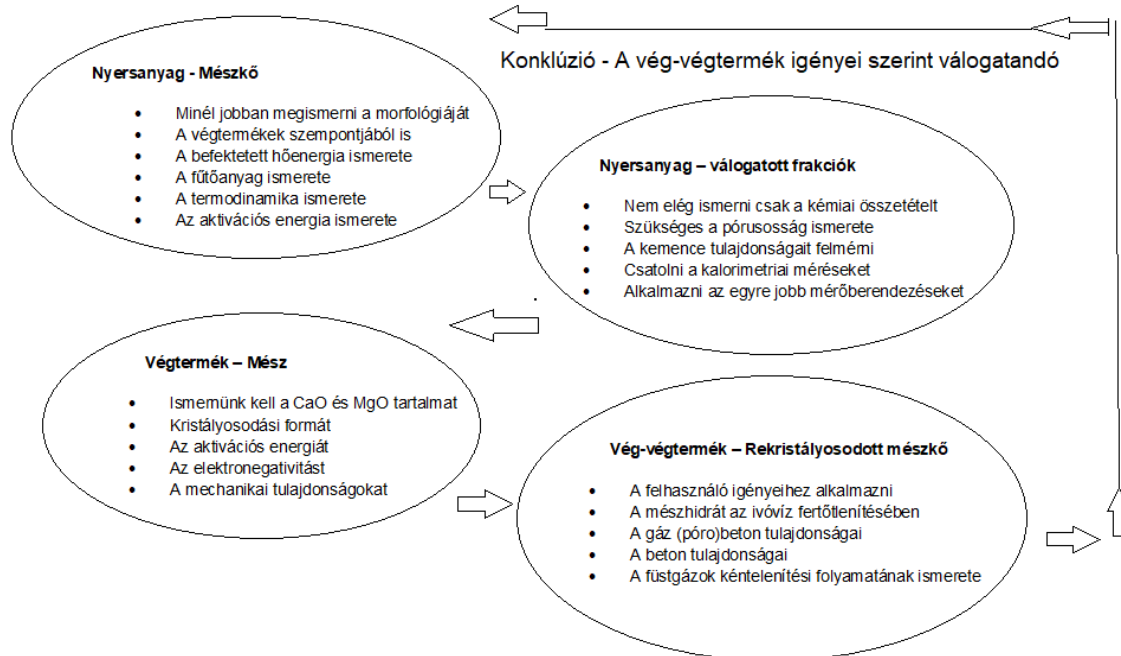
8. ábra Baloldalon a keményen égetett mész, jobb oldalon a lágyan égetett mész elektronmikroszkópos felvételei láthatóak (saját készítésű felvételek).



9. ábra Az egyes cement és mész típusok összehasonlítása hidratációs hő, és Zéta potenciál mérésekkel

A meszet közti terméként is definiálhatjuk, hiszen a kémiája végett átalakulásokon megy keresztül. Fertőtlenítőként is alkalmazták, de építészeti célokra is. A legtöbb mész a gázbeton építőelemek alapanyagaként fogy el, de mára már óriási mennyiség kell a hőerőművek füstgázának a kéntelenítéshez is. A különbség az, hogy ivóvíz fertőtlenítésére, tisztításra szánt mész nem veszi vissza a levegőből a széndioxidot. Az építészetben alkalmazott mész és cement visszazippantja az égetés folyamán keletkezett gázmennyiség több, mint 90 százalékát.

Végtermékként, valamint közti termékként is értelmezhetjük a meszet, de méltányosabb lenne a vég-végtermék szempontjából vizsgálni, az eredeti nyersanyaghoz a mészkőre vonatkozóan. Izgalmas lenne megállapítani a vég-végtermék keletkezését, az újra kristályosodás folyamatát, szintén fázisátalakulási mérésekkel. Egyfajta visszacsatolást eredményezne a köztitermékek, és a kalcit, mint nyersanyag szempontjából.



10. ábra Az alapanyag, a közti termékek (mész, mészhidrát), valamint a vég-végtermék ismeretei

## 5. Konklúzió

A tanulmányban szemléltettük, hogy lokálisonként is változik a mészkő kémiai összetétele és morfológiája. Az új, nyugatról érkező gyártulajdonosoknak be kellett bizonyítani, miért is drágább a mészégetés a zsérei gyárban, mint Tiszolcon. Az egyik módja a bizonyításnak, hogy inert folyadékba mártással a pórusokba bejut a folyadék, a tömegnövekedés, a pórusokon bejutott vízzel, ami mérhetően bizonyítja a pórusok szaporaságát. A hő a pórusokon keresztül könnyebben bejut. A másik bizonyítási módszer pedig az elektronmikroszkópia. Bizonyítottuk, hogy a lemezes struktúrájú mész égetése olcsóbb. A harmadik módszer pedig a tömegvesztés mérése, amivel bizonyítjuk, hogy a tömegvesztés deriváltja, a DTG, és pontosan az asszimétrájának a mértéke alátámasztja a feltételezésünket, minél nagyobb a deformáció, annál kompaktabb, tömörebb a mészkő, a hő nehezebben, később tud bejutni a magba. Az adott mérési eredmény elméletileg is levezethető statisztikai valószínűség számításokkal a Boltzmann-Maxwell eloszlás alapján. Fontos, hogy ismerjük az alapanyagot, hidratációs hő és oltási görbe segítségével mérhető a közti termékek tulajdonsága, de bevonható az elektrokinetika mérése is. A vég-végtermék, az újrakristályosodott mészkő, illetve a beton fázisainak az összehasonlítása (visszacsatolás) az alapanyaggal még folyamatban van.

## Köszönetnyilvánítás

Köszönjük a Calmit spol. s.r.o. és a Vitošovi Mészmű munkatársainak, valamint a nyitrai Konstantin Filozófus Egyetem munkatársainak, valamint a brünni VUZTAH kutatóintézetnek a grazi kutatóintézetnek (RNDr. Z. Vörös, PhD) a segítséget, valamint Dr. K. Putyera, PhD. munkatársunknak az amerikai standard beszerzését és a termodinamikai paraméterek méréseit.

## Irodalomjegyzék

- [1] Tóth A., Klivanec D., Štubňa I., Varga G., Vápenec a termodynamické veličiny – Limestone and Therodynamical Parameters, In: Cophys – International Physics, UKF Nitra, 2008, ISBN 978-80-8094-355-4, p. 35-42
- [2] F. Jones, D. Dollimore, T. Nicklin, Comparison of experimental kinetic decomposition data with master data using a linear plot method, *Termochimica acta* 1975, Vol. 13, No. 2, pp 240-245, DOI:10.1016/0040-6031(75)80085-2
- [3] C.J. Keattch, D. Dollimore, *An Introduction to Thermogravimetry*, 2nd edn., Heyden, London, 1975 DOI 10.1016/0022-2860(76)80093-2
- [4] Coats, A.W., Redfern, J.P., Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature* 1964, vol. 201, pp 68-69, DOI: 10.1038/201068a0
- [5] Feng. K., Lombardo S., Kinetic analysis from dilatometry and mass spectrometry measurements of the Department of Chemical Engineering, *Journal of Ceramic Processing Research*, 2002, Vol. 3, No. 3, pp. 101-108, ISSN 1229-9162
- [6] F. Jones, D. Dollimore, T. Nicklin.: Comparison of experimental kinetic decomposition data with master data using a linear plot method, *Termochimica Acta*, 1975, Vol. 13, No. 2, pp. 240-245, DOI 10.1016./0040-6031(75)80085-2
- [7] Dollimore, T.A. Evans, Y.F. Lee, G.P. Pee, F.W. Wilburn, The significance of the onset and final temperatures in the kinetic analysis of TG curves, *Termochimica acta* 1992, Vol. 196, No. 2, pp 255-265 DOI:10.1016/0040-6031(92)80089-F
- [8] Tóth A., *Environmental Analysis from the point of view of a producer of building materials and energy*, XIth International Conference of Building Materials, Ecology and new building products, Telč, 2007, ISBN 978-80-239-9347-9
- [9] Tóth A., *Analýza životného prostredia očami fyzika v oblasti stavebníctva*, *Fyzika a etika II*, UKF Nitra 2008, p. 216-236, ISBN 978-80-8094-312-7,