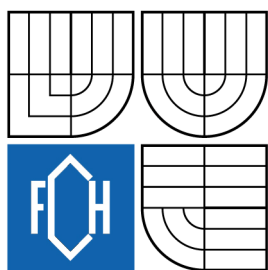


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUT OF MATERIAL SCIENCE

PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI ROMÁNSKÉHO CEMENTU

PREPARATION AND PROPERTIES OF ROMAN CEMENT

DIZERTAČNÍ PRÁCE

Ph.D. THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. TOMÁŠ OPRAVIL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVIZOR

doc. Ing. JAROMÍR HAVLICA, DrSc.

BRNO 2008

ZADÁNÍ DSP

ABSTRAKT

Disertační práce se zabývá přípravou hydraulických pojiv na bázi románského cementu. Románský cement (přírodní cement) není v současné době u nás běžně dostupný na trhu vzhledem k neekonomičnosti produkce takto specifického pojiva. Výjimkou je několik importovaných románských cementů z Polska, Francie a USA. V současné době odborníci v oblastech restaurování, památkové péče, historici, umělci a výzkumníci z oblasti materiálů přijali nové zásady hodnocení kvality a tak se potýkáme s nedostatkem fundovaných informací o přípravě těchto hydraulických pojiv, která by splňovala všechna kritéria. A tak při opravách historických budov či jiných monumentů vystavěných z materiálů takového typu často nemůže být splněn základní princip moderních přístupů v restaurování těchto památek – a to, že materiály, které jsou k těmto pracím používány by měly být kompatibilní s materiálem originálním. Cestou k řešení tohoto problému je detailní poznání procesů přípravy románského cementu opírající se o moderní metody studia, které mohou poskytnout řadu nových informací pro zefektivnění výběru jiných zdrojů surovin než byly tradičně využívány. Naskytují se tak další možnosti pro architektonická řešení nebo dokonce pro netradiční využití pro umělecká díla.

Proto se také tato disertační práce zabývá studiem orientovaným na výběr surovin a-to jak přírodních zdrojů, tak vhodných druhotných surovin, jako je např. antuka. Hlavním motivem práce je příprava vysoce hydraulických pojiv na bázi románského cementu.

ABSTRACT

The dissertation thesis deals with the preparation of highly hydraulic binders based on roman cement. Roman cement (natural cement) is recently not available on the market due to uneconomic production of such a specific binder. On the other hand there is a big lack of information on this hydraulic binder. These results in failure in meeting the basic principle of modern approaches to restoration of historical buildings or monuments made of such kind of materials, which is such, that the materials used for restoration should be compatible with original material. Recognition of the processes of roman cement preparation based on progressive methods of study can provide substantial information for more efficient raw material selection or even for nontraditional utilization, for example for artworks.

This work hence is aimed at studying and selection of traditional natural as well as nontraditional raw materials such as clay. This work also studies the preparation of highly hydraulic binders based on roman cement and the kinetics of burning and hydration processes.

KLÍČOVÁ SLOVA

románský cement, druhotné suroviny, hydraulické vápno, hydratace, hydraulický modul, restaurování, restoring, hydratace, výpal hydraulického vápna

KEYWORDS

roman cement, secondary materials, hydraulic lime, hydration, hydraulic modul, restoring, hydratation, calcination of hydrailic lime

OPRAVIL. T. *Příprava a vlastnostii románského cementu* . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. xx s. Školitel disertační práce doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Disertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem školitele disertační práce a děkana FCH VUT v Brně.

.....
podpis doktoranda

Poděkování:

Na tomto místě bych velice rád poděkoval svému školiteli Doc. Ing. Jaromíru Havlicovi, DrSc., Ing. Petru Ptáčkovi Ph.D. za odbornou pomoc a paní Janě Šprtové za vstřícný přístup a instrumentální pomoc při měření TG-DTA.

Úvod	8
Cíl práce	9
1. Teoretická část	10
1.1. Historie výroby a využití vápna	10
1.2. Kufsteinské vápno	12
1.3. České vápenictví, výroba vápna na území ČR	13
1.4. Zařízení na výrobu vápna	14
1.4.1. Zemní šachtové pece	14
1.4.2. Kruhové pece	14
1.4.3. Šachtové pece	16
1.5. Proces hašení vápna	18
1.6. Příprava románského cementu	18
1.6.1. Surovina	18
1.6.1.1. Jílovité složky	19
1.6.1.2. Vápenaté složky	20
1.7. Volba vhodné suroviny pro přípravu románského cementu	21
1.8. Hydraulický modul a jeho role při volbě suroviny	21
1.9. Mechanismus rozkladu CaCO_3 při výpalu románského cementu	22
1.9.1. Role teploty a tlaku při rozkladu vápence	24
1.9.2. Vliv teploty výpalu na strukturu vypalovaného vápna	24
1.9.3. Vliv množství MgCO_3 ve vápenci na volbu podmínek výpalu	25
1.9.4. Vliv hlinitých a písčitých příměsí	25
1.10. Kvalita vypáleného románského cementu (hydraulického vápna)	26
1.11. Popis mechanismu hydratace	26
1.12. Tuhnutí a tvrdnutí románského cementu	27
1.13. Současný stav produkce Románského cementu	27
1.14. Možnosti využití Románského cementu	29
2. Experimentální část	30
2.1. Metoda ICP – OES	30
2.2. Metoda žárové mikroskopie	31
2.3. Rentgenová difrakční analýza	32
2.4. Metoda simultánní TG – DTA	33
2.5. Metoda stanovení pevnosti v tahu za ohybu	34
2.6. Metoda stanovení pevnosti v tlaku	35
2.7. Stanovení obsahu volného CaO	36
2.8. Příprava testovacích tělísek pro měření pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku	37
3. Výsledky a diskuse	38
3.1. Příprava románského cementu z přírodní suroviny	38
3.1.1. Volba suroviny a odběr vzorků	38
3.1.2. Složení „Kuroviny“ a výpočet modulů	39
3.1.3. Volba vhodné teploty výpalu	41
3.1.4. Experimentální stanovení vhodné teploty výpalu	43
3.1.5. Role času v přípravě suroviny pro modelové románské cementy	49

3.1.6. Charakterizace vzorků	50
3.1.7. Simultánní TG - DTA analýza	57
3.1.8. Stanovení volného vápna	59
3.1.9. Měření pevností v tlaku a v tahu za ohybu	60
3.2. Příprava románských cementů ze standardních vápenců s přidavkem antuky	63
3.2.1. Charakterizace vzorků rentgenovou práškovou difrakční analýzou	66
3.2.2. Charakterizace vzorků TG – DTA analýz po hydrataci	70
3.2.3. Stanovení obsahu volného vápna ve vzorcích románských cementů na bázi antuky	72
3.2.4. Měření pevností v tlaku a v tahu za ohybu	72
3.3. Příprava románských cementů ze standardních vápenců s přidavkem kaolinu „Thermal“	75
3.3.1. Rentgenová prášková difrakční analýza produktů po výpalu	76
3.3.2. Výsledky TG – DTA analýz po výpalu a po hydrataci	81
3.3.3. Stanovení obsahu volného CaO ve vzorcích románských cementů připravených z odpadního kaolinu „Thermal“ a vápenců.	85
3.3.4. Měření pevností v tlaku a v tahu za ohybu u vzorků s přidavkem kaolinu Thermal	86
3.3.5. Výpal Románských cementů při teplotě 1100 °C z mouček o stejném složení (Thermal)	89
3.4. Příprava románských cementů ze standardních vápenců s přidavkem metakaolinu „IMETA“	90
3.4.1. Rentgenová difrakční analýza	91
3.4.2. Výsledky TG – DTA analýz po výpalu a po hydrataci	96
3.4.3. Stanovení obsahu volného CaO ve vzorcích románských cementů připravených z metakaolinu Imeta	99
3.4.4. Měření pevností v tlaku a v tahu za ohybu	100
3.4.5. Výpal Románských cementů při teplotě 1100 °C z mouček o stejném (IMETA)	103
3.5. Příprava modelových románských cementů syntézou čistých chemikálií	104
4. ZÁVĚR	113
5. Použitá literatura	116

ÚVOD

Ač má cement v podmínkách současného stavebnictví dominantní a zdá se zatím, že i nezastupitelnou roli, v praxi památkové péče je použití klasického dnes běžného cementu pro opravu historických objektů postavených z hlediska zachování autentičnosti památky nevhodné a v některých případech může být i škodlivé, a to nejen z materiálního pohledu, ale také z historicko – uměleckého. Tyto tzv. „předcementové technologie“, vycházejí z použití různě připravovaných směsí na bázi páleného vápna nebo přírodních pucolánů. Stavební památky představují velice složitý soubor materiálů různého složení a různých funkcí, tvořící jeden často komplikovaný celek. Tyto objekty, či jejich některé části přezívají mnohdy řadu staletí. Tím staví specialisty zabývající se jejich uchováním před náročný úkol, jak je ošetřovat případně restaurovat. Respektování základního pravidla dnešní památkové péče (snahy o maximální zachování původního materiálu památky) vyžaduje hledání takových metod a prostředků ochrany nebo obnovy, jejichž použití prodlouží existenci stavby s minimálním poškozením nebo dokonce náhradou (odstraněním) historických materiálů i konstrukcí.[1]

Také vzhled památky po rekonstrukci či sanaci by měl odrážet fakt, že objekt není právě dokončená novostavba, ale stavba s mnohaletou historií. Přírodní hydraulické vápno (románský cement), které bylo na území Čech ve stavebnictví vyráběno a využíváno ještě v minulém století a je jednou z historických variant vápenného pojiva s vysoce hydraulickými vlastnostmi, není v České republice a ani v okolních státech v současnosti produkováno. Roli románského cementu v moderním stavebnictví zcela přejala pojiva portlandského typu. Evropskou výjimkou je Polsko, kde však výrobek prodáváný pod názvem Folwark W44 ne zcela svým fázovým složením a vlastnostmi odpovídá pojivu na bázi románského cementu. Obdobně je tomu u takových nízkoenergetických pojiv produkováných koncernem Dupont ve Francii. Z toho důvodu je tato disertační práce zaměřena na přípravu vysoce hydraulických vápen románského typu, a to nejlépe z tuzemské suroviny, buď přímo (přírodní surovina), nebo z jiné vhodné suroviny obohacené o potřebné minerály. Připravené pojivo a zejména pak produkt hydratace by měl odpovídat nejen chemickým a fázovým složením, ale také svou odolností proti vnějším přírodním vlivům, barvou, povrchovou strukturou a fyzikálními vlastnostmi dílům připravovaným v minulých stoletích.

CÍL PRÁCE

Disertační práce se bude zabývat vytipováním vhodné suroviny pro přípravu hydraulického vápna typu románského cementu, volbou vhodné teploty výpalu suroviny a vymezením vlivu suroviny a přísady na konečné fázové složení produktu, průběh výpalu a vlastnosti hydratovaných produktů. Dále bude práce studovat možnosti přípravy těchto pojiv z běžně dodávaných vápenců upravovaných vhodnými minerálními složkami. Jako vhodná příměs bude použit některý z dostupných sekundárních materiálů, který bude výhodný z hlediska modifikace vzhledu a případně dalších architektonicko uměleckých parametrů s respektováním pravidel restaurování .

U připravených románských cementů bude práce sledovat hydratační proces, vlastnosti jeho produktů jako je stálost ztuhlých směsí a jejich odolnost vůči okolním přírodním vlivům. Dále bude zkoumána kompatibilita připravených románských cementů s restaurovanými objekty.

Zčásti se bude jednat o surovinu z historického přírodního zdroje v lomu Kurovice, které je v současnosti jako ložisko suroviny pro jakoukoliv výrobu nedostatečné a navíc je chráněno proti těžbě. Z toho důvodu bude provedena série pokusů přípravy vysocehydraulických pojiv ze směsné suroviny připravené z jednotlivých oxidů, uhličitánů, hydrogenuhličitánů, či vhodných zdrojů sekundárních surovin charakterizovaných chemickým a fázovým složením případně dalšími technologicky důležitými parametry.

Práce si klade za cíl najít vhodný způsob přípravy těchto pojiv použitelný v dostatečném rozsahu aplikací a v neposlední řadě s ohledem na zachování historických parametrů a cenu materiálu, která zvláště v dnešní době bývá častokrát při volbě materiálu či pojiva rozhodující. Na základě poznatků o průběhu chemických procesů v průběhu hydratace, bude dalším cílem prostudovat optimální podmínky výpalu (teplota, a rychlost ohřevu apod.) pro přípravu hydraulických pojiv na bázi románského cementu.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Historie výroby a využití vápna

Vápno je vedle sádry nejstarším stavebním pojivem. Člověk se poprvé náhodně setkal s vápnem v dávné minulosti, když lidé obývající jeskyně a skalní přístřešky ve vápencových útvarech, při užívání ohně rozložili vápenec a vypálili tak první vápno.

V odborné literatuře lze najít zmínky o nálezech vápenného pojiva ve stavbách datovaných do doby 7000 let př. n. l. (např. některé stavby na území dnešní Sýrie). Archeologové odkryli v letech 1965–1968 v Jugoslávii důležité prehistorické osídlení, nazvané podle blízké obce Lepenski Vir. Nalezli zde podlahy z malty, kterou obyvatelé vyrobili z vápna, sádry, písku a jílu. Radiokarbonovou metodou datování bylo stáří určeno na 6 000 let (tj. 4000 let př.n.l.). Za vůbec nejstarší vápenné malty jsou považovány nálezy z jižního Turecka, jejichž stáří se odhaduje až na 14 000 let. [1]

V Egyptě začali používat vápno kolem roku 2800 př. n. l. a odtud se jeho výroba a použití rozšířila do Mezopotámie, Řecka, Říma a Číny.

V Číně se používalo vápna při stavbě chrámů, mostů a při opevňovacích stavbách. Známa čínská zeď budovaná ve 2. století př. n. l., je zčásti vystavěná z pálených cihel spojených vápennou maltou.

Na evropském kontinentě používali Řekové vápno, které vyráběli pálením ulit mořských měkkýšů a kusů vápence nebo mramoru.

Zvláště v době rozmachu Římské říše se zdokonalila výroba a používání vápna. Z této doby jsou zachovány první písemné zprávy o vápně. Výrobu vápna a jeho použití popsal Marcus Vitruvius Pollio, vojenský stavitel doby Césarovy a Augustovy, ve druhé knize svého díla „De architectura“. Popisuje vhodné suroviny, poměry mísení malt a použití cihelné moučky a pucolánového prachu. [2]

Římská doba vedla ke zdokonalení technologie používání anorganických pojiv, především vápna. Při budování silnic, aquaduktů, mostů a pobřežních staveb bylo používáno hydraulické pojivo, které tvrdlo rychleji, a to i ve vodě (na rozdíl od vápna vzdušného), a jeho odolnost vůči vodě byla velmi dobrá. Malty obsahující hydraulická pojiva jsou rovněž odolnější proti působení atmosféry. Pro uvedené účely bylo používáno vápno ve směsi s reaktivními složkami, později nazývanými pucolány. Tyto materiály se vyskytovaly na území dnešní Itálie. Zde odedávna probíhala v určitých lokalitách vulkanická činnost, která produkovala materiály s obsahem reaktivního, amorfního oxidu křemičitého a reaktivní formy hlinitanů a železitanů, jež jsou schopny reakce s hydroxidem vápenatým za běžné teploty. Především vulkanický písek z okolí Pozzuoli (městečko v těsné blízkosti italské Neapole) se vyznačoval obsahem těchto reaktivních sloučenin. Odtud materiály přírodního i technogenního původu s obdobnými vlastnostmi jsou nazývány pucolány a jejich reaktivita s vápnem pucolánová aktivita. [3]

Obecně je možno hydraulická pojiva, která se vedle vzdušného vápna v průběhu minulých let vyvinula, rozdělit do čtyř hlavních skupin: již zmíněná pucolánová vápna, hydraulická a silně hydraulická vápna, dále románské (římské) cementy a portlandské cementy.

Je zajímavé, že úpadek Římského impéria znamená i úpadek „vápenných“ technologií. Teprve roku 1570 upozornil italský architekt Palladius na vápno výjimečných vlastností, které

bylo páleno z vápenců z okolí Padovy. Tento vápenec obsahoval jílové minerály, které tvořily tzv. hydraulické příměsi. Ty po smísení s vodou vedly ke vzniku sloučenin, jež jsou po zatvrdnutí na vzduchu stále i pod vodou. Tak se na základě empirických zkušeností začalo cíleně vyrábět hydraulické vápno. Podobnou zkušenost učinil r. 1729 Francouz Bélidor, který zjistil, že jen některá vápna dávají maltu pevnou i pod vodou.

John Smeaton v roce 1756 při návrhu stavby Eddystonského majáku poznává význam jílu jako „nečistoty“, které způsobují hydraulické vlastnosti vápna. Higgins roku 1780 zjistil, že je velmi výhodná přísada některých popelů a zabýval se rovněž množstvím záměsové vody u směsi s hydraulickými přísadami. Vyvodil závěr, že přiměřené malé množství vody vede k pevnějšímu výslednému produktu. [3]

V roce 1796 James Parker patentuje pojivo známé jako Parkerův nebo románský (římský) cement, vyráběný pálením vápence obsahujícího jíly z ostrova Sheppey v Anglii. Navzdory označení tohoto pojiva adjektivem římské, jeho složení bylo velice odlišné od hydraulických pojiv používaných v antickém Římě. Výroba „římských“ cementů se rychle rozšířila po Evropě a také do USA. Vyráběly se pálením vápenců s dostatečným obsahem jílovitých minerálů při teplotách v rozmezí 800 až 1200 °C, tedy nižších než teplota slnutí jílu. Úspěch těchto materiálů vyplýval z přirozeného složení suroviny (uhličitan vápenatý a jíly jako zdroje hydraulických složek), které lze člověkem jen obtížně napodobit.

S rozvojem chemie a především analytických metod bylo postupně objasněno složení surovin pro výrobu vápna. Byl to především L. J. Vicat, který položil základy k vědeckému poznání vlastností vápence na základě chemických analýz. Třídil vápence podle obsahu hydraulických oxidů (SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3) a došel k závěru, že pod vodou jsou stále pouze malty, vyrobené z vápna obsahujícího právě hydraulické složky. Vývoj hydraulických pojiv byl završen v roce 1824 patentem Josepha Aspdina na Portlandský cement, který je hlavním typem dnes používaných cementů. Patentovaný Portlandský cement byl typem umělého hydraulického vápna. Takto se pojivo vyrábělo až do poloviny 19. století, kdy byl zjištěn pozitivní účinek zvýšené teploty výpalu na reakce jílových minerálů s vápnem. Od té doby jsou výroba a vlastnosti cementu průběžně zdokonalovány, takže dnes mají jen málo společného s původním cementem J. Aspdina. [4]

1.2. Kufsteinské vápno

V Rakousku roku 1830 byl první pokus o založení továrny na románský cement v Häringu v Tyrolích, avšak tento pokus nebyl úspěšný. Roku 1842 založil cechmistr František Klink z Kufsteinu v Tyrolích továrnu na románský cement. Ve větším množství bylo výrobku použito teprve v roce 1859 při stavbě železničního mostu přes řeku Salzach v Solnohradsku.⁵

Románský cement se liší od dnešního portlandského cementu teplotou výpalu, fázovým složením a mechanismem tvrdnutí. Zatímco teplota výpalu běžného portlandského cementu je 1450 °C, románský cement se páčil pod touto teplotou, tzn. jeho teplota výpalu byla pod teplotou slinutí. Románský cement se především používal v 19. a počátkem 20. století a to zejména pro portály vchodů, architektonickou a uměleckou výzdobu staveb.

Např. v roce 1887 byla produkce románského cementu na území Rakousko Uherska více než 5x vyšší než produkce portlandského cementu a hydraulického vápna.

Toto pojivo vznikalo pálením místního kufsteinského vápence bohatého na jílové minerály. Tab. 1 ukazuje výsledky chemické analýzy kufsteinského hydraulického vápna, převzaté z knihy A. Tarnawského. [5]

Tabulka 1

Chemické složení kufsteinského vápna

Složka	Obsah [hm.%]
Uhličitan vápenatý	15,66
Síran vápenatý	3,16
Oxid vápenatý	36,00
Oxid horečnatý	1,23
Kaolinit	8,01
Oxid železitý	4,63
Alkálie	3,81
Oxid křemičitý	17,78
Písek a jíl	9,72
Celkem	100,0
Podíl rozpustný v kyselině (HCl)	70,00
Podíl nerozpustný v kyselině	30,00

Složení kufsteinského vápna je sice vyjádřeno jiným způsobem než je dnes běžné, nicméně tabulka poskytuje jasný důkaz, že se jednalo o silně hydraulické vápno, které se svým složením i vlastnostmi blížilo cementu, a vzdušnému vápnu se příliš nepodobalo. Tarnawski popisuje toto vápno jako světle žlutohnědé. Ke svým experimentům použil vápna jemně mletého, jenž mělo zbytek na síti 0,09 mm pod 20%_{hm}, a udává, že zkušební tělesa připravená z normové směsi vápno : písek 1 : 3 měla po 28 dnech pevnost v tlaku 5,1 MPa (vyjádřeno v dnešních jednotkách). Kufsteinské vápno se postupně rozšířilo po celém území Rakousko Uherska. [5]

Po jemném rozemletí dávalo kufsteinské vápno silně plastickou kaši, ze které se odlévaly různé figurální odlitky a dělaly se ornamentální práce. Silně hydraulické kufsteinské vápno je dodnes pro památkáře významným pojmem, stalo se mnohdy synonymem vysoce trvanlivého materiálu štuků a umělého kamene. [6]

1.3. České vápenictví, výroba vápna na území ČR

V Českých zemích se začalo používat vápno nejprve u církevních staveb, takže až po příchodu křesťanství. Z roku 999 je zachována zmínka o výrobě vápna ve vápence, kterou vlastnil Břevnovský klášter. [2]

Vývoj v našich zemích byl modifikován i přírodními okolnostmi. Česká vápna byla většinou slabě ale i silně hydraulická. Některá naše silně hydraulická vápna (např. zlíčovské či teplické) jsou v podstatě přirozeným románským cementem. Zvláště se proslavilo pražské staroměstské vápno, především z bránických lomů, které se v 18. století pod názvem „pasta di Praga“ vyváželo i daleko za hranice, např. do Benátek, Brém, Hamburku, jako jedinečný materiál pro vodní stavby. [7]

Do historie českého vápenictví se významně zapsal František Herget, který na konci 18. století vyráběl velmi kvalitní hydraulické vápno na Zlíchově.

Největší rozmach vápenictví nastal v polovině 19. století s rozvojem průmyslové výroby, kdy vyvstala potřeba stavět rozsáhlé výrobní haly, sklady, správní budovy a obytné domy. Na konci 19. století se v Čechách začal vyrábět cement, který později z některých aplikací vápno vytlačil. Přesto si vápno zachovalo svoji pozici jako základ zdících malt a omítek a také jako nátěrový prostředek. Mimo stavebnictví se vápno začalo používat v dalších odvětvích, zejména v metalurgii, v chemickém průmyslu, v ochraně životního prostředí a v zemědělství. [3]

Pálení vápna se postupně rozvíjelo na celém území Čech a Moravy. První továrna na románský cement byla zřízena roku 1860 v Bohosudově u Teplic. Roku 1869 až 1872 byla založena továrna v Podolí u Prahy. [8]

Počátkem 70. let probíhala na Moravě geologická prospekce materiálů vhodných k výrobě cementu. Jejím výsledkem bylo založení první cementárny na Moravě v Tlumačově (1872-1873). V Tlumačově se vyrábělo vápno silně hydraulické tzv. kurovické. Dané hydraulické vápno vyráběné z ložiska vápence u Kurovic mělo vynikající vlastnosti a je známo pod názvem „kurovina“. Z tohoto lomu pocházejí výchozí suroviny pro tuto diplomovou práci.

V současné době je v provozu v České republice na deset vápenek, vyrábějících více než 1 milion tun vzdušného vápna ročně. Hydraulické vápno se však v současné době u nás již nevyrábí. [2]

1.4. Zařízení na výrobu vápna

Výroba a vlastnosti vzdušného vápna odpovídaly dobovým technickým možnostem. Uhličitán vápenatý se rozkládá od teplot kolem 600 °C (viz dále). Tuto teplotu bylo možno dosáhnout za použití tehdy běžných paliv, tj. dřeva, rákosu, později uhlí. Pálení se uskutečňovalo v jámách, jejichž stěny byly obloženy kamenem, který nepodléhal tepelnému rozkladu při teplotách kolem teploty výpalu (např. žula).

1.4.1. Zemní šachtové pece

Již výše zmiňované jámy byly přikryty víkem z jílů, vyztužených větvemi. Ve víku byl vytvořen otvor pro odvod kouřových plynů a rozkladného produktu vápence - oxidu uhličitého. Na dně bylo ohniště, okolo něj na vyvýšené plošině byl vápenec, který se rozkládal. Nálevkovité pece na výrobu vápna byly jednoduché a bylo možno je postavit tam, kde byla surovina a potřeba vápna. Pece měly tvar komolého kužele, postaveného na menší základnu.

U základny byly dva odtahy, jedním z nich se vnášel do pece oheň, který zapálil na dně pece otýpku roští nebo slámy. Štípaný vápenec se postupně vrstvil a prokládal palivem. Nahoru se navrstvily žulové kameny. Vrstvení se provádělo tak, aby vzduch a plyny mohly proudit mezi kusy vápence a palivem a byly tak odváděny mimo pálící prostor. Po vypálení, které trvalo 4 až 5 dní se vychladlé vápno vybralo z pece.

Vápno se páliło rovněž v milířích, kde se nad ohništěm vršily vrstvy paliva a vápence, poslední vrstva byla hliněná. Vápno vyrobené v milířích a jámách bylo měkce pálené, tzn. pálené při nižších teplotách (do 1000 °C), znečištěné zbytky neshořelého paliva a popela, v případě použití dřeva jako paliva, obsahovalo vápno také kousky dřevěného uhlí.

1.4.2. Kruhové pece

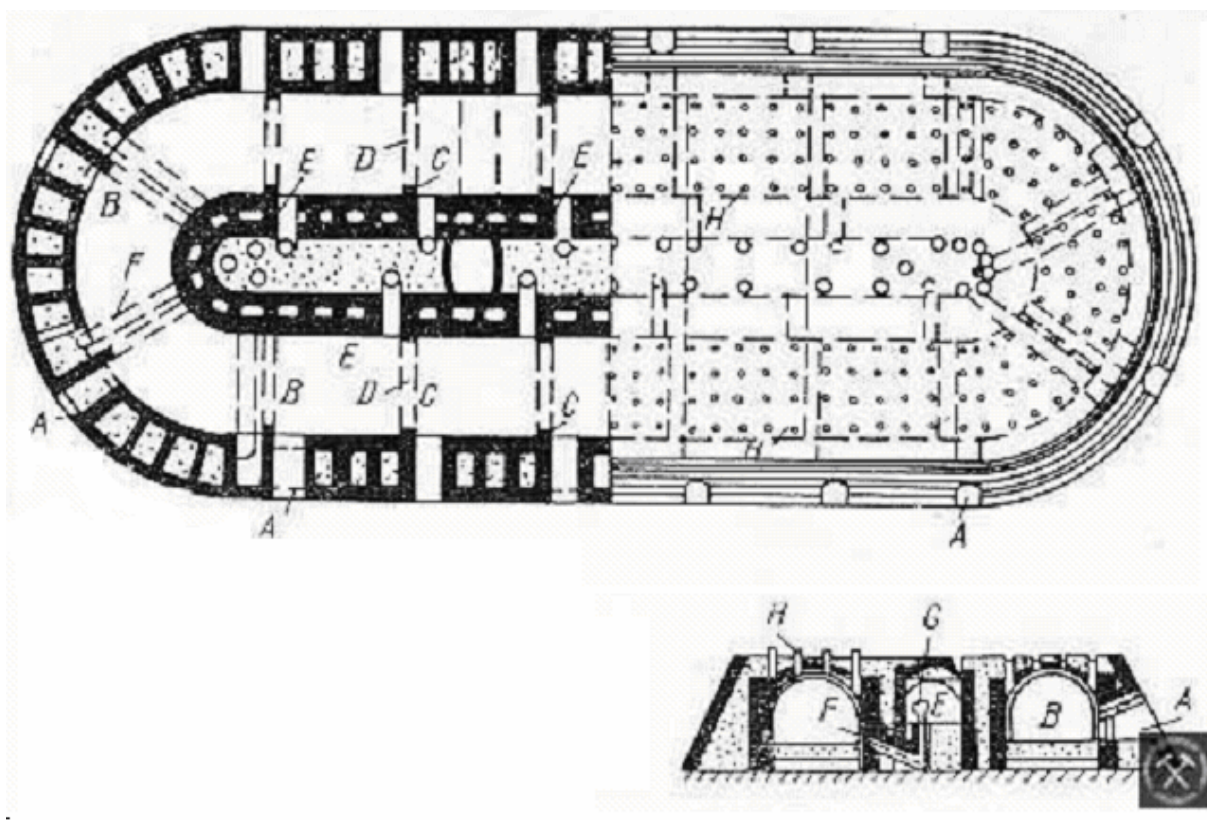
Proces pálení vápenců na vápno byl během staletí postupně zdokonalován a první zařízení, která lze nazvat „pece“, jsou známá jako pálenice vápna (např. na Českomoravské vysočině v okolí Prachovic a Vápenného Podola u Chrudimi). V roce 1858 si nechal berlínský stavitel Bedřich Hoffmann patentovat kruhovou pec. Technologie kruhového výpalu znamenala velký převrat ve vápenickém a cihlářském průmyslu. Původně měla kruhová pec skutečně kruhový půdorys. Teprve později získala přidáváním dalších komor tvar oválný. Vápno se v kruhové peci vyrábělo poprvé až v roce 1864 po jejím zdokonalení. Vyzdívka vápenné pece musela být vždy vyrobena ze žáruvzdorného materiálu šamotového typu.

U nás byla první kruhová vápenná pec postavena v roce 1868 v Přerově. Poslední stavby kruhových vápenných pecí u nás byly v roce 1929 (Komňátka a Žichovice).

Při výrobě vápna se v kruhové peci využívalo tepla z vypáleného vápna k předeřtí spalovaného vzduchu a tepla zplodin hoření (kouře) k předeřtí vápence. Peciště tvořil souvislý kanál, který umožňoval nepřetržitý postup ohně. Zdivo pece mělo v určitých vzdálenostech vyvážecí a zavážecí otvory, které rozdělovaly pec na několik komor. Všechny otvory (čelesna), kromě těch v kterých probíhalo buď zakládání vápence k výpalu a nebo vybírání hotového vápna, byly za provozu zazděny dvojitou zíd'kou. Vnitřní zíd'ka byla provedena ze žáruvzdorných cihel (typu šamot, dinas).

Každá komora byla opatřena odtahovým otvorem který byl veden kanálem pod podlahou komory do centrálního sběrače spalin do kterého také ústil komín pece. Ve sběrači spalin byly zvonové uzávěry, kterými se dal přívod spalin z komory regulovat nebo případně uzavřít. Palivo se do pece přikládalo otvory v klenbě takzvanými sypáky, které se uzavíraly litinovými poklopy. Pod sypáky byly z lámaného vápence vystavěny topné šachtice ve kterých se vsypávané palivo spalovalo. Předehřívací pásmo bylo od komor ve kterých probíhalo zavážení či vyvážení odděleno papírovými přepážkami, které se vždy v určité vzdálenosti v zavážce komory upevňovaly ke stěnám pece. [9]

Velkou nevýhodou kruhových pecí byla namáhavá ruční práce v horkém a prašném prostředí.



Obrázek 1.

Schéma kruhové pece:

A - vchod do komory, B – komory, C – vystupující ukončení vyzdívky komory, D – zásuvky, E – kouřový kanál, F – odtahové otvory, G – zvon, H - sypáky

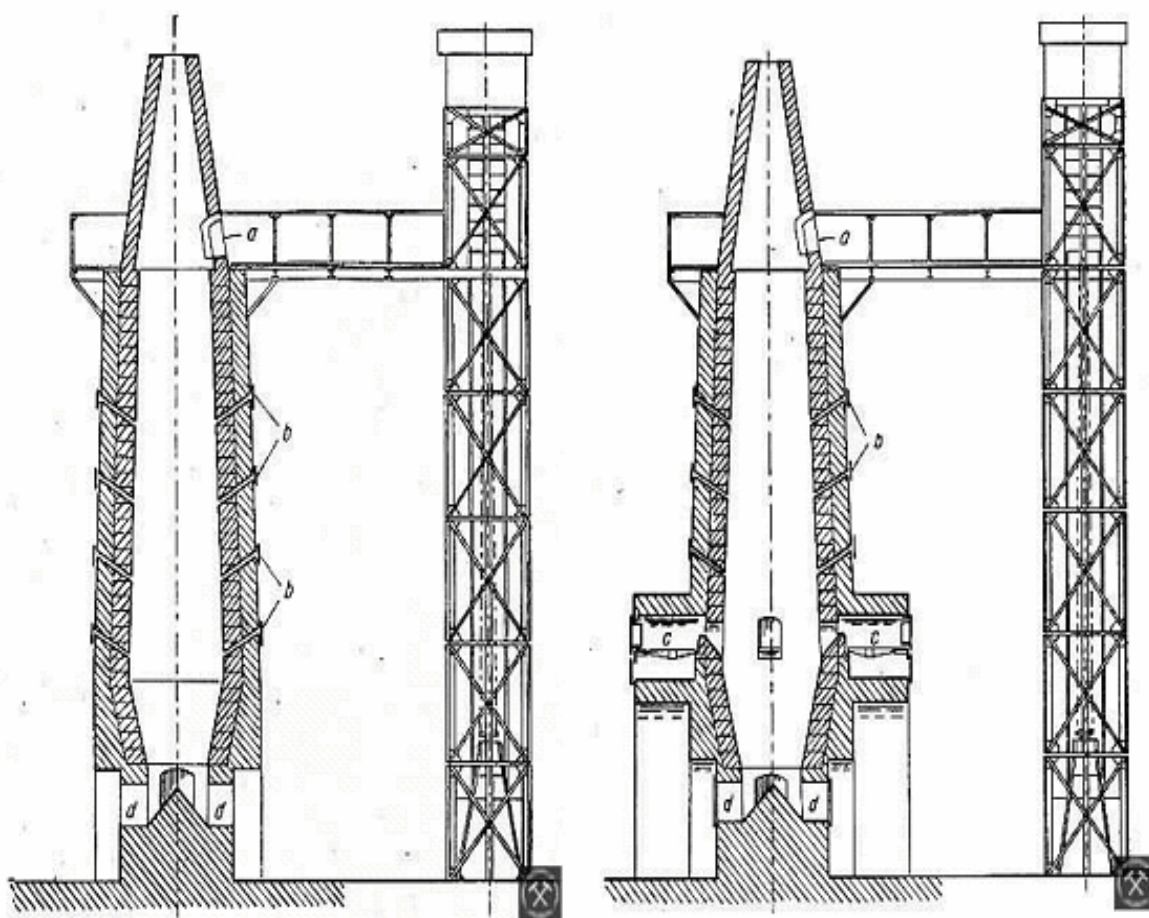
1.4.3. Šachtové pece

Šachtové pece byly používány asi od roku 1870. Jejich zažitý název "pacoldovky" připomíná profesora české techniky J.Pacolda. Šachtové pece byly schopny pracovat nepřetržitě, nahoře se sypal vápenec, dole přikládalo a vyhrabovalo vápno. [10]

Vypalovaný vápenec postupoval od horní násypky svislým pohybem od vrchní části ke spodku pece. Průměr pece byl z důvodu dobrého vypalování při kruhovém průřezu topeniště maximálně 2,5 m. Pro dosažení většího výkonu se stavěly pece s topeništěm oválným. Pec byla asi v 1/3 její výšky, která zpravidla nepřesahovala 14 m opatřena topeništi s většinou vodorovnými rošty na spalování paliva. Jako palivo se používalo dřevo i uhlí. Samostatně stojící pec měla nejčastěji tři topeniště. Často se stavěly také jako dvojité (dvě vedle sebe) a každá z nich pak měla topeniště čtyři. Vzduch, potřebný ke spalování, byl nasáván přes popelníky topenišť. Pro zajištění správného spalování bylo zapotřebí, aby otvory pro vyhrabování vypáleného vápna, umístěné o něco níže než topeniště, byly správně utěsněny zelenými dvířky. Vyhrabávané vápno bylo vyhrabáváno značně horké (kolem 800°C).

Šachtové pece se používaly ve dvou provedeních. První variantou je pec s vnějším topením, kdy je jako palivo použit plyn a jeho spalování probíhá v několika řadách hořáků v různé výšce. Druhou je pak pec s vnitřním vytápěním. Při použití tohoto způsobu se pec střídavě plní vrstvou koksu a vápence a nebo se plní jejich směsí. Nejlepších výsledků se dosahuje právě při plnění směsí a při dodržení podmínky aby ve středu pece byly sypány hrubé a u kraje jemné kusy vápence a zároveň aby bylo zabráněno přímému styku koksu s vyzdívkou pece. [11]

V 60. letech ve světě a s určitým zpožděním i u nás se začalo vápno vyrábět v rotačních válcových pecích, které umožňují vysokou produktivitu výroby. Rozvoj zařízení a technologie výroby vápna dospěl postupně k plně mechanizovanému, později až k plně automatizovanému provozu šachtových, rotačních či fluidních pecí.



Obrázek 2:

A. Šachtová pec s vnitřním vytápěním:

a) - vhazování vápence, b) – pozorovací otvory, d) – odtahové otvory (výstup vápna)

B. Šachtová pec s vnějším vytápěním:

a) - vhazování vápence, b) – pozorovací otvory, c) – roštové topeniště, d) – odtahové otvory (výstup vápna)

1.5. Proces hašení vápna

Pro použití vápna ve stavebnictví je nutno převést pálené vápno, oxid vápenatý CaO , na hydrátovou formu - hydroxid vápenatý Ca(OH)_2 , tj. vápno je nutno vyhasit. Tomuto úkonu a dalšímu odležení vápna byla vždy věnována značná pozornost, neboť špatným vyhašením lze i velmi dobré vápno znehodnotit.

Měkce pálená vápna (pálená při teplotě do $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$), vyráběná až do doby vynálezu šachtových pecí, se hasila tak, že se vápno za současného míchání vhažovalo do nadbytku vody oproti stechiometrickému množství. S používáním šachtových pecí se přešlo na vyšší vypalovací teplotu ($1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$), začala se vyrábět tzv. tvrdě pálená vápna, která vyžadovala jiný způsob hašení. Tato vápna jsou méně reaktivní a příliš velký objem hasící vody způsobí, že se nedosáhne teplota směsi, potřebná pro hašení a vápno se tzv. „utopí“. Proto se tato vápna nejprve zakrápěla vodou a po dosažení varu se kaše zředila dalším přídavkem vody za intenzivního míchání, načež se opět přidalo další množství páleného vápna.

Hrudky a nečistoty, přítomné v páleném vápně, se odstranily přelitím suspenze přes síto. Suspenze se ukládala v jámách, které byly hloubeny v jílovém podloží nebo byly vykládány dřevem, na zimu bývaly zakrývány, aby vápno nezmrzlo. Nejkratší doba „vyzrávání vápna“ byla 3 až 4 týdny. Pro významné stavby se nechávalo vápno odležet v jámách i několik let. Bylo zjištěno, že vápno při takovémto dlouhotrvajícím odležení vytvoří hydrogel hydroxidu vápenatého, který je nutnou podmínkou dobré zpracovatelnosti vápenných malt, zvláště pro omítání. [12]

1.6. Příprava románského cementu

Románský cement je maltovina, připravená vypálením vápenatých nebo dolomitických slínů, obsahujících více než 25 % jílovitých složek, na teplotu pod mez slnutí, což znamená, že vypálený románský cement nebude obsahovat trikalciumpilíkát (C_3S). [13]

1.6.1. Surovina

Románský cement je maltovina, připravená vypálením vápenatých nebo dolomitických slínů, obsahujících více než 25 % jílovitých složek, na teplotu pod mez slnutí, což znamená, že vypálený románský cement nebude obsahovat trikalciumpilíkát (C_3S).

Hlavní surovinou k výrobě románského cementu je slín (vápenec obsahující jílové podíly). Nejvhodnější je takový druh slínu, který vykazuje vhodný poměr mezi vápenatými a jílovitými složkami, tzn. po vypálení získaný produkt může obsahovat volné CaO . V románském cementu je veškerý CaO vázán na silikáty, alumináty a na další složky. Tuto důležitou podmínku splňují slíny, které vykazují hydraulický modul 1-2 (nejvhodnější se však jeví materiály s hyd. modulem 1,15 - 1,6) a vyznačují se nízkým obsahem CaCO_3 (60 % až 70 %). Slíny, které jsou vhodné k výrobě románského cementu, by neměly obsahovat více než 5-8 % MgO , protože tato složka je příčinou rozpínání po ztuhnutí, a tím snížení pevnosti. V surovinách vhodných pro výrobu románského cementu jsou zastoupeny především jílovité a vápenaté složky, o kterých se zmiňují v následujících kapitolách. [14]

1.6.1.1. Jílovité složky

Významnou skupinou jsou jílové zeminy. Jsou to různé druhy jílu, slíny, břidlice, lupky, hlíny a další suroviny rozdílného chemického a mineralogického složení. Jílové zeminy tvoří s vodou plastická, dobře zpracovatelná těsta, jež se suší a vypalují téměř bez deformace. SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 jsou v podstatné míře obsaženy v jílových minerálech, které tvoří hlavní podstatu jílu. Jílové minerály jsou hydratované křemičitany s vrstevnatou strukturou. Jejich rozdělení a chemické složení je uvedeno v Tab. 2.

Tabulka 2

Chemické složení jílových minerálů

Skupina	Název minerálu	Chemické složení
Kaolinitu	allofán	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	kaolinit	
	dickit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	nakrit	
	halloysit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Montmorillonitu	montmorillonit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Illitu	glaukonit	vodnaté silikáty Al, Fe, K, Mg
	illit	$\text{KAl}_2(\text{OH})_2 / \text{AlSi}_3(\text{O},\text{OH})_{10} /$
Palygorskitu	palygorskit	$5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 10(\text{OH})$
	sepiolit	$.4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Chloritů	chlorit (bohatý nebo chudý na obsah Fe)	$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_{12}(\text{Si}, \text{Al})_8 \text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$
Slídy	muskovit	$\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$
	biotit	$\text{H}_2\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Fe})(\text{SiO}_4)_3$
Amfibolů		$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Na})_7 (\text{OH})_2 (\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$

1.6.1.2..Vápenaté složky

Neméně významnou skupinou jsou vápenaté složky obsažené ve vápencích. Hlavní mineralogickou složkou vápence je kalcit (trigonální CaCO_3) a event. dolomit (rovněž trigonální podvojný uhličitan $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Vápence s obsahem dolomitu nad 10 %_{hm.} se označují jako dolomitické. Podle obsahu kalcitu a dolomitu se horniny rozdělují do několika skupin (Tab. 3).

Tabulka 3

Základní rozdělení uhličitanových hornin

Název horniny	Kalcit (CaCO_3) %	Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ %
vápenec	>90	<5
hořečnatý vápenec	90-95	5-10
dolomitický vápenec	50-90	10-50
vápenatý dolomit	10-50	50-90
dolomit	<10	>90

Nečistoty jsou ve vápencích buď jemně rozptýlené (např. již zmíněné jílové minerály), jestliže byly do nich uloženy při tvorbě vápencových ložisek, nebo tvoří heterogenní inkluze. Nejčastějšími doprovodnými oxidy jsou SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Při klasifikaci vápenců se obvykle uvádí poměr CaO k těmto složkám (hydraulický modul). Vedle jílových minerálů obsahují těžené vápence další složky, zejména chalcedony, opály ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), fosforečnany, pyrit (FeS_2), siderit (FeCO_3), boehmit ($\text{AlO} \cdot \text{OH}$), magnesit (MgCO_3), sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kazivec (CaF_2), organické látky a další složky [15].

Na základě obsažených složek (jíl, kalcitu a dolomitu) lze rozdělit horniny do několika skupin (Tab. 4).

Tabulka 4

Rozdělení vápencových hornin podle obsahu jednotlivých složek

Název horniny	Jíl (% hm.)	Kalcit (CaCO_3) (% hm.)	Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (% hm.)
jílovitý vápenec	10-25	75-90	0-5
nízkójílovitý dolom. vápenec	5-10	45-90	5-47,5
nízkójílovitý vápen.	5-10	85-95	0-5
vápenec	0-5	90-100	0-5
nízkodolomitický vápenec	0-5	80-95	5-20
dolomitický vápenec	0-5	65-80	15-35
vysocedolomitický vápenec	0-5	47,5-65	30-50

1.7. Volba vhodné suroviny pro přípravu románského cementu

O vhodnosti vápence pro pálení rozhoduje především makroskopická a mikroskopická struktura, mineralogické složení a rozdělení nečistot. Struktura má vliv na rozpojivost kamenů, pronikání tepla do vnitřku kamenů, rozpadavost při výpalu a plastičnost vápna. Vhodný je porézni kámen s nasákavostí 0,2-0,5 %, bez uzavřených dutinek. Z příliš hutného kamene uniká hůře CO₂, silně průlinčitý vede špatně teplo od povrchu do nitra. Pokud je kámen rozpukaný snadno se rozpadá. [16]

Druh makrostruktury a způsob porušení kamene, může mít významný vliv na technologické vlastnosti vypáleného materiálu. Porušená celistvost vápence se projevuje nepříznivě zejména rozpadáním při pálení a snižuje mechanickou pevnost kamene. Při výskytu poměrně hrubých krystalů ve vápenci (např. na okraji dutin v porézním vápenci) může přispívat k rozpadání kamene při výpalu a dále k nestejnomyšlnému propálení kamene.

Po stránce mikroskopické jsou nejvhodnější jemně krystalické nebo celistvé monodisperzní vápence. Hrubě krystalické vápence vedou sice teplo lépe než jemnozrnné, avšak dávají neplastická („písčítá vápna“). Důležitá je také disperze zrn, která má být stejnoměrná.

U heterodisperzní suroviny dochází snadno k nedopálení hrubých zrn a naopak k přepálení jemnozrnné základní hmoty, zejména za přítomnosti MgO a Fe₂O₃. Z tohoto důvodu jsou nevídané i hrubě krystalické žilky. [17]

1.8. Hydraulický modul a jeho role při volbě suroviny

Hydraulické vápno stojí svými vlastnostmi a složením na hranici mezi vzdušným vápnem a portlandským cementem. Podle chemického a mineralogického složení se někdy chová více jako vápno, někdy spíše jako pojiva portlandského typu. [18]

Hydraulické vápno se vyrábí z vápenců s vyšším obsahem jílu pálením na teplotu 1000 °C až 1200 °C. Při této teplotě již reagují mezi sebou oxid vápenatý, vzniklý rozkladem uhličitánu vápenatého, s jílovými minerály, obsahujícími oxid křemičitý (SiO₂), oxid hlinitý (Al₂O₃), resp. oxid železitý (Fe₂O₃). Posledně jmenovaným oxidům se říká hydraulické oxidy. Vzniklé sloučeniny jsou stejné jako ty, které vznikají při výrobě cementu, ochotně reagují s vodou a vytvářejí hydratované produkty, které jsou velmi pevné, ve vodě nerozpustné a mají schopnost spojovat zrna kameniva. Od vzdušného vápna se vápno hydraulické liší právě přítomností těchto sloučenin, od portlandského cementu se liší přítomností určitého množství volného oxidu vápenatého a absencí sloučeniny trikalciúmsilikát (3CaO.SiO₂), která vzniká až nad teplotou 1350 °C, tzv. mezí slutiní. [19]

Hydraulické vápno je charakterizováno hydraulickým modulem, tj. poměrem obsahu oxidu vápenatého k obsahu hydraulických oxidů, vyjádřeného vztahem:

$$M_H = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Podle velikosti hydraulického modulu se hydraulická vápna dělí na silně, středně a slabě hydraulická. Podle obsahu volného oxidu vápenatého se musí před použitím rozhašovat, avšak je velmi obtížné stanovit přesně hranici, u kterého vápna je rozhašení nutné.

Pokud má vápno hydraulický modul M_H v rozmezí 1,0 až 3,0, pak je označeno jako silně hydraulické, má nízký obsah volného oxidu vápenatého. Tyto druhy vápna se nemusí před použitím hasit, vápna se pouze melou.

Středně hydraulická vápna s hydraulickým modulem $H_M = 3$ až 6 se při suchém hašení nerozpadají na prášek, proto je nutno je před použitím domílat.

Slabě hydraulická vápna, která mají hydraulický modul $H_M = 6$ až 9 se při suchém hašení snadno rozpadají na prášek a není nutno je mlít.

Vápna s hydraulickým modulem větším než 9 jsou už považována za vápna vzdušná, přestože mají jistý podíl hydraulických oxidů. [14]

1.9. Mechanismus rozkladu CaCO_3 při výpalu románského cementu

Slíny se po vytěžení příp. homogenizaci melou a vypalují v rotačních pecích. Teplota výpalu se pohybuje v rozmezí 1000°C - 1200°C , od jistého obsahu MgO se teplota snižuje (až na 800°C), neboť by vznikala pozvolna hydratující periklas, který by mohl později negativně ovlivňovat pevnost. Výsledkem reakcí v průběhu výpalu a definovaného chlazení jsou tyto fáze:

belit (β - C_2S), alumináty CA a C_{12}A_7 , aluminosilikát C_2AS , ferit C_2F , aluminoforit

C_2 (A,F) příp. další složky, které jsou zpravidla obsaženy v minoritním množství. Nemůže být obsažen alit (C_3S), neboť teplota výpalu nepřevyšuje 1200°C .

Vlastní rozklad CaCO_3 probíhá těmito stádii:

- termická expanze na počátku dekarbonizace
- dekarbonizace na povrchu zrn, kdy vznikají nejprve velmi malé krystalky CaO na místech s vysokou entalpií, později se proces rozšíří na celý povrch
- rozšíření dekarbonizačního procesu dovnitř zrna, probíhá úplná dekarbonizace a vznikají krystalky CaO o velikosti cca $1\text{ }\mu\text{m}$ (oxid uhličitý difunduje vytvořenou vrstvou CaO , jejíž tloušťka neustále narůstá rychlostí danou buď rychlostí difúze CO_2 , nebo rychlostí nukleace CaO)
- všeobecný růst krystalků CaO (až na velikost $10\text{ }\mu\text{m}$), snižuje se volná entalpie a tím i reaktivita, objem zrna se prakticky nemění, objem pórů dosahuje maxima krystalky CaO dále rostou a dochází ke smršťování a zmenšování objemu pórů, důsledkem je také snížení reaktivity.

Při výpalu dochází k přeměně šesterečné soustavy vápencové na krychlovou soustavu CaO . Při nízkých teplotách výpalu (800 — 900°C) se zrna vápence obvykle zvětšují termickou expanzí. Při zvýšení teploty nad 1200°C se objem zmenšuje. Zmenšování objemu je doprovázeno zmenšováním pórovitosti a zvětšováním jeho objemové hmotnosti.

Při tepelném zpracování dochází k řadě reakcí, které můžeme podle jejich druhu a příslušného teplotního rozmezí rozdělit do 3 základních oblastí (Tab. 5). [16]

Tabulka. 5

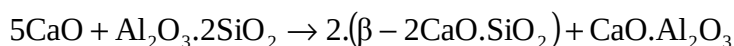
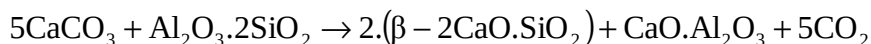
Charakter reakcí v jednotlivých teplotních zónách

Pecní zóna-oblast	Teplotní rozsah (°C)	Charakter reakce
I	<200	odpařování mechanicky vázané vody, vysušení suroviny
II	200-800	předežhřátí (dehydratace, dehydroxylace a počáteční vznik nových fází)
III	800-1100	dekarbonatace

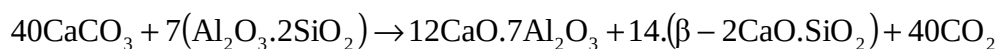
Ztráta chemicky vázané vody v kaolinitu probíhá od 500 °C:



Produkt této dehydratace je velmi reaktivní, takže vstupuje do reakce s CaO, resp. CaCO₃, např. [14]



První fáze, která vzniká reakcí v pevném stavu je CaO . Al₂O₃ (CA) a to při poměrně nízké teplotě (550°-600 °C). Je možný rovněž vznik složky C₁₂A₇ další reakcí s volným CaO, která je však metastabilní a zpravidla nad teplotou 900 °C přechází v C₃A.



Od 900 °C:



V některých surovinových směsích může vzácně vzniknout metastabilní fáze C_2AS .

První náznaky vzniku $CA + C_{12}A_7 + C_2S$ byly prokázány již při 700 °C. Se zvyšující se teplotou se jejich obsah zvyšuje až do 1000°C, kdy je možno prokázat počínající tvorbu C_4AF .

Konečná teplota vzniku C_4AF se předpokládá do 1300°-1400 °C, po tvorbě feritové fáze (CF a C_2F) při nižších teplotách (800°-900 °C).

1.9.1. Role teploty a tlaku při rozkladu vápence

Proces dekarbonatace $CaCO_3$ je vratný. Směr reakce závisí na teplotě a na parciálním tlaku CO_2 v prostředí ve kterém se $CaCO_3$ nachází. Při obvyklé teplotě je rozklad $CaCO_3$ nemožný, vzhledem k tomu, že disociační tlak je zanedbatelný. Disociace $CaCO_3$ je možná jen za podmínek, když disociační tlak bude větší než parciální tlak CO_2 v okolním prostředí. Při teplotě 880 °C (je možné ji nazývat teplotou rozkladu) tlak CO_2 převyšuje parciální tlak CO_2 v atmosféře a proto rozklad $CaCO_3$ probíhá intenzivně. Při zvýšení teploty nad 900 °C se zvýší rychlost rozkladu cca 30x [20].

Rozklad vápence lze urychlit snížením koncentrace CO_2 nad povrchem uhličitanu, ať už jeho rychlým odváděním (tah pece), nebo částečnou redukcí oxidu uhličitého na uhelnatý.

Rychlost dekarbonatace $CaCO_3$ je dále závislá na rozměrech zrn vápence a jejich fyzikálních parametrech. Hrubě krystalické, hutné vápence se rozkládají obtížněji, neboť je ztížen únik CO_2 , pokud nedojde při vyšších teplotách ke vzniku trhlin účinkem vysokého vnitřního přetlaku CO_2 . Snadněji se vypalují vápence pórovité, obsahující přirozené trhliny, jež jsou cestami úniku CO_2 . Navíc umožňuje vnitřní povrch nukleaci CaO i uvnitř zrna.

Rozkladná teplota $CaCO_3$ je dále závislá na obsahu doprovodných znečišťujících látek, zejména SiO_2 , kdy dochází k jejímu poklesu. Stejný efekt má také přítomnost dalších oxidů (Al_2O_3 a Fe_2O_3).

Optimální a rychlý výpal vápence by se měl provádět při teplotách 1000 - 1200 °C za dostatečně rychlého odvádění vznikajícího CO_2 . [21]

1.9.2. Vliv teploty výpalu na strukturu vypalovaného vápna

Dekarbonizace vápenců při nízkých teplotách (800-900 °C) vede k vytváření CaO houbovitě struktury, která je složená z krystalků o velikosti 0,2-0,3 μm a prostoupenou tenkými kapilárami s průměrem cca 80 Å. Měrný povrch takového vápna dosahuje cca 50 m^2/g a dával by předpoklad k vysoké reaktivitě produktu s vodou. Avšak toto nebylo pozorováno, protože průnik vody skrz úzké póry do hmoty CaO je velmi obtížný. Je tomu tak, protože v povrchové vrstvě vzniká při reakci s vodou hydroxid vápenatý s relativně nízkou rozpustností. [22]

Zvýšení teploty výpalu do 900-1000 °C způsobuje růst krystalků CaO do velikosti 0,5 - 2 μm a značné snížení velikosti měrného povrchu až na 4 - 5 m^2/g , což by dávalo předpoklad pro snížení reaktivity s vodou. Tady však rychlý průnik vody do hmoty daný existencí velkých pórů umožňuje rychlou reakci s vodou, protože vznikající hydroxid vápenatý již nebrání penetraci vody do vnitřní struktury. Nejaktivnější při reakci s vodou je vápno získané výpalem při teplotách okolo 900 °C. [23, 24]

Výpal při vyšších teplotách vede k dalšímu růstu krystalů CaO do velikosti 3,5 - 10 μm a k dalšímu snížení měrného povrchu, ke smršťení materiálu a k snížení reaktivity s vodou. Výpal při teplotách 1400 °C a více vede ke zvětšení objemové hmotnosti, k silnému zmenšení pórovitosti a k vytváření krystalků CaO a jejich konglomerátů velkých rozměrů 10-20 μm a větších, což vede ke značnému snížení reaktivity s vodou.

Tím se dostáváme od měkce páleného vápna při nižších teplotách až k vápnu mrtvě pálenému (přepálenému). Vlastnosti vápen, které byly vypáleny do různého stupně jsou uvedeny v následující tabulce. [14]

Tabulka 6

Přehled vlastností vápen pálených za různých teplot výpalu

vlastnost	vápno pálené			
	měkce	středně	tvrdě	slinuté
měrná hmotnost (g/cm^3)	1,45-1,8	1,8-2,2	2,2-2,8	2,8- 3,2
celková pórovitost (%)	46-55	34-46	<34	—
střední velikost krystalů (μm)	1-2	3-6	>10	—
aktivita ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	>20	2-20	<2	—
tvrdost (Mohs)	2-3	2,5-3,5	3-4	<4

1.9.3. Vliv množství MgCO_3 ve vápenci na volbu podmínek výpalu

Volba teploty výpalu závisí i na obsahu magnésitu MgCO_3 ve vápenci. Na rozdíl od vápence se MgCO_3 při zahřívání rozkládá při nižší teplotě, počátek je při 400 °C a plná disociace při 600 - 650 °C. Reaktivita získaného MgO, podobně jako u CaO, se zvýšením teploty výpalu značně snižuje. Již při teplotě 1200 - 1300 °C se získá mrtvě pálený MgO (periklas), který prakticky nereaguje s vodou. Dostatečně aktivní MgO se získá při výpalu dolomitů a dolomitických vápenců při 850 - 950 °C. Vápenec se však vypaluje při teplotách podstatně vyšších než je nutné pro rozložení MgCO_3 , vápno z takové suroviny obsahuje značné množství MgO. Proto je nutné uhličitanové suroviny se zvýšeným obsahem MgO vypalovat při teplotách do 900 - 1000 °C. [25, 26]

1.9.4. Vliv hlinitých a písčitých příměsí

Během výpalu vápenců s hlinitými a písčitými příměsemi probíhají reakce v pevném stavu mezi CaCO_3 , MgCO_3 , CaO a MgO a oxidy SiO_2 a Fe_2O_3 , které jsou obsaženy v těchto příměsích. Při teplotách výpalu 800 - 1200 °C mohou vznikat β - C_2S , CA, C_2F . Rychlost reakce mezi CaO a kyselémi oxidy vzrůstá při zvyšování teploty. Čím je ve vápenci hlinitých a písčitých příměsí více, tím více volného CaO se váže na uvedené sloučeniny a tím pomaleji se vápno hasí a jsou zvýšeny jeho hydraulické vlastnosti. Při teplotách 1100 - 1200 °C vzniká C_2S .

Velmi nepříznivý účinek přítomnosti Fe_2O_3 ve vápenci se projevuje tím, že pálením vzniká spečený, přepálený produkt s nízkou reaktivitou. Kromě toho může mít tento tavící účinek nepříznivý vliv na vyzdívku pece. Šamot, který je ve většině případů používán na vyzdívky,

obsahuje zejména Al_2O_3 a SiO_2 a tyto oxidy jsou za přítomnosti CaO v koexistenci s oxidy železa převáděny do kapalné fáze. Tím se vyzdívka v podstatě „vytavuje“.[16]

1.10. Kvalita vypáleného románského cementu (hydraulického vápna)

Kvalita páleného vápna je posuzována hlavně podle jeho rychlosti reakce s vodou. Tato rychlost se stanoví podle rychlosti uvolňování tepla za kvazi adiabatických podmínek, tj. podle rychlosti vzrůstu teploty systému vápno - voda. Ta vápna, jejichž reakce s vodou je rychlá (doba hašení do 3 minut), nazýváme měkce pálená a jsou charakteristická tím, že mají relativně malou objemovou hmotnost, vysokou porozitu a vyšší hodnotu měrného povrchu. Ke stanovení se používají metody založené na hodnocení adsorpce dusíku. Taková vápna vznikají výpalem při teplotách blízkých rozkladné teplotě. V provozních podmínkách se tato vápna vypalují při teplotách kolem $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Méně aktivní vápna, která v provozních podmínkách vznikají při výpalu v šachtových pecích otápěných koksem při teplotách nad $1000\text{ }^\circ\text{C}$, reagují s vodou pomaleji (doba hašení kolem 8 minut). Mají ve srovnání s měkce pálenými vápnými vyšší objemovou hmotnost a menší měrný povrch. Pro metalurgické účely se hlavně v minulosti připravovala tvrdě pálená vápna, která se nazývala díky pomalé reakci s vodou vápna mrtvě pálená. Jejich doba hašení je 10 a více minut. [3, 27]

1.11. Popis mechanismu hydratace

Hydratace probíhá mechanismem „přes roztok“ v následujících fázích:

- nasáknutí vápna vodou
- vznik meziprojektu $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (přitom se uvolňuje malé množství tepla 4 až 12 kJ/kg vápna)
- rozpad meziprojektu na $\text{Ca}(\text{OH})_2$, průběh reakce je velmi rychlý, vyžaduje však určitý tepelný impuls, což je nutné zejména u méně porézních, přepálených vápen (zpravidla se to provádí skrácením vápna horkou vodou)
- vytváření vodního roztoku s ionty Ca^{2+} a OH^- (vznikají reakcí O^{2-} s H_2O na 2OH^-), tento roztok je vůči pevnému $\text{Ca}(\text{OH})_2$ přesycen
- krystalizace $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z přesyceného roztoku

v další fázi se jednotlivé částice hydroxidu vápenatého spojují v přímé nebo rozvětvené a později též v prostorové řetězce, což se projevuje tvorbou shluků, aglomerátů krystalitů apod., přitom dochází k dalšímu uvolnění v hydroxidu vápenatém obsažené povrchové energie, což se projevuje ještě dalším, avšak již málo výrazným, vývinem tepla.[28]

Přechod CaO - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je uskutečňován mechanismem „přes roztok“. Vznikající primární ionty vytvářejí přesycený roztok, ze kterého krystalizuje $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Při reakci vody s měkce páleným CaO je přesycení vysoké v důsledku velkého reakčního povrchu a vysoké pórovitosti. Krystalizace vede k vysokému přesycení a vytváření vysokého počtu nukleí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a následně k nízké rychlosti růstu nukleí na větší krystaly. Naopak při hašení tvrdě páleného vápna dochází k pomalému vzrůstu koncentrace iontů v roztoku a k vytvoření nízké hodnoty přesycení. Při malém počtu nukleí a nízkém přesycení dochází k vytváření hrubozrnného vápenného hydrátu.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ vznikající z přesyceného roztoku má zpočátku koloidní charakter, později se krystalky vyvíjejí ve směru bazálních krystalických ploch. Částice vápenného hydrátu jsou převážně shluky a aglomeráty krystalitů. Uvádí se, že dobře odleželý vápenný hydrát má

částice s velikostí 0,02 - 50 μm . Tyto nejjemnější částice pak tvoří 95% hodnoty měrného povrchu vápenného hydrátu. [14, 29]

1.12. Tuhnutí a tvrdnutí románského cementu

Tuhnutí a tvrdnutí je způsobeno, hydratací jednotlivých fází. Zejména vzniká fáze CSH (II) příp. v pozdějším časovém údobí složka CSH (I). Dále se tvoří alumináthydráty a další fáze.

Hustota románského cementu se pohybuje v rozsahu 2600-3000 kg.m^{-3} . Sypná hmotnost ve volně sypaném stavu je 800-1000 kg.m^{-3} a v setřeseném stavu 1000-1300 kg.m^{-3} .

Na základě složení románského cementu se předpokládá poměrně krátká doba počátku tuhnutí a dlouhá doba celkového tuhnutí. Románský cement by měl začít tuhnout dříve než za 20 minut a celková doba tuhnutí nesmí převyšovat 24 h.

Je žádoucí, aby románský cement v počátečním časovém období (do 7 dní) byl ošetřován ve vlhkém prostředí. Obdobně jako v případě p-cementu, zvýšená teplota prostředí výrazně urychlí hydrataci slínkových minerálů a tím i proces tvrdnutí románského cementu. Pevnost v tlaku románského cementu může po 28 dnech dosáhnout hodnoty až 15 MPa. [30]

Od jiných hydraulických pojiv (hydraulické vápno, portlandský cement) se odlišuje v zásadě velmi krátkou dobou tuhnutí, teple žlutou až hnědou barvou, malým smrštěním při tvrdnutí a dobrou odolností vůči atmosférickým vlivům a krystalizaci solí. [31, 32]

1.13. Současný stav produkce Románského cementu

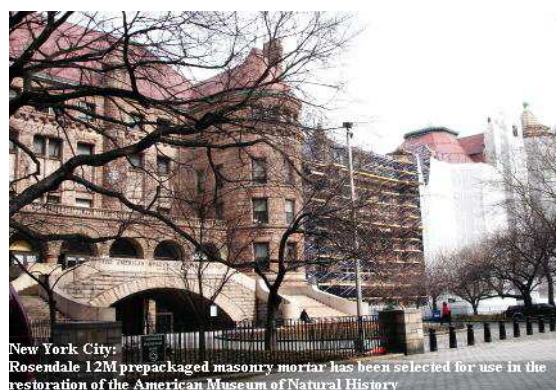
Dnes je románský cement průmyslově produkován několika výrobci na evropském kontinentu a ve Spojených státech amerických. Převážně se k jeho výrobě používají silně znečištěné vápence, které nejsou vhodné k výrobě páleného vápna nebo cementu. Používá se převážně pro přípravu omítek. V České republice se románský cement průmyslově nevyrábí.

Nejbližším výrobcem je polská cementárna „Nowa huta“ v Krakově. Zde vyrábějí dva druhy tohoto materiálu pod obchodním označením „Cement romanski W 40“ a „Folvark W 44“. [33] Dalším evropským producentem je francouzská firma Vicat prompt, která produkuje románský cement ve svých závodech v Norsku (Pegasus Norge AS). Vicat prompt románský cement dodává pod obchodním označením „Natural cement“. [34]

Zámořským výrobcem románského cementu je firma Rosendale cement a dodává jej na americký trh pod označením „Rosendale natural cement“. V poslední době v USA tento produkt převyšuje evropskou produkci, to je způsobeno především nižšími náklady na výrobu oproti klasickému portlandskému cementu, neboť při výrobě cementu románského teploty nepřesahují 950 °C. Pro románský cement byla v USA ustanovena norma ASTM C10, která byla publikována v knize ASTM STP 1494. Ve Spojených státech je z tohoto materiálu postavena řada vojenských pevností z doby občanské války, nebo například pilíře Brooklynského mostu či budova „American museum of Natural history“ v New Yorku. [35, 36]



Obrázek 3
Brooklynský most v New Yorku, USA



Obrázek 4
Pevnost ve Fort Jefferson postavena před 150 (vlevo), budova American museum of Natural history v New Yorku

1.14. Možnosti využití Románského cementu

Dnes je pojiv románského typu a románských cementů využíváno především při restaurování historických budov a staveb. Zejména pro evropské státy je tento trend dominující a téměř celá produkce je využita k restaurátorským účelům. Jinak je tomu ve Spojených státech amerických, kde je románský cement distribuován pod obchodním označením „Rosendale natural cement“ a je certifikován americkou normou ASTM C 10. Zde je románský cement využíván nejen pro účely restaurátorské, ale také pro některé stavební aplikace. To je způsobeno jeho příznivou cenou neboť jeho výroba vzhledem k nízké teplotě výpalu není tak nákladná. [37, 38]

Do budoucna lze předpokládat, že pojiva bez přítomnosti trikalciumpilíkátu (C_3S) budou vyvíjena a zdokonalována, protože ceny energií stále porostou. Zvýhodňovány budou výroby ekonomické a ekologicky šetrné. [39]



Obrázek 5

Opravy pevnosti Fort Jefferson (vpravo)

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části této práce jsou studovány a diskutovány způsoby přípravy románských cementů z přírodních a průmyslových surovin. Nad rámec tohoto úkolu je rozvíjena možnost přípravy těchto pojiv ze syntetické a netradiční suroviny (antuka).

Pro stanovení složení a nalezení vhodných přírodních i průmyslových surovin využitelných v přípravě románského cementu byly použity metody prvkové (ICP -OES), strukturní (XRD) a termické analýzy (TG-DTA). Popisem těchto analytických metod a experimentálních technik přípravy vzorků se zabývají následující kapitoly. [40]

2.1. Metoda ICP – OES

Atomy prvků v plazmě (směs elementárních částic a iontů v plynném skupenství při vysoké teplotě) o teplotě několika tisíc kelvinů emitují záření v ultrafialové a viditelné oblasti, které po průchodu vzorkem poskytuje čárové spektrum. Jednotlivé čáry tohoto souboru odpovídají spontánním přechodům tepelně excitovaných valenčních elektronů z vyšší na nižší energetickou hladinu. Energie, uvolněná při těchto přechodech, je emitována ve formě zářivých kvant (fotonů) o vlnové délce λ dané rozdílem energie vyšší E_p a nižší E_q hladiny.

Vzhledem k velkému počtu možných diskrétních energetických hladin uspořádaných podle určitých zákonitostí, může elektron vzbuzeého atomu přecházet ve velkém počtu kombinací na nižší elektronové hladiny. Elektromagnetické záření emitované soustavou, která obsahuje velký počet emise schopných atomů, resp. iontů daného prvku, bude složeno z poměrně značného počtu monochromatických složek o různých vlnových délkách a různé intenzitě. Při prostorovém rozložení tohoto záření se jeho uspořádáním podle vlnových délek pomocí indexu lomu hranolu získá diskontinuální spektrum (spektrální čáry). [41]

Před stanovením složení bylo provedeno rozpuštění vzorků ve směsi kyseliny dusičné a chlorovodíkové v teflonové patroně umístěné v mikrovlnném mineralizátoru. Vlastní stanovení bylo provedeno na ICP spektrometru IRIS AP od Thermo Jarrell Ash, USA s plazmovým výbojem v axiálním uspořádání. [42]

2.2. Metoda žárové mikroskopie

Příprava vzorku

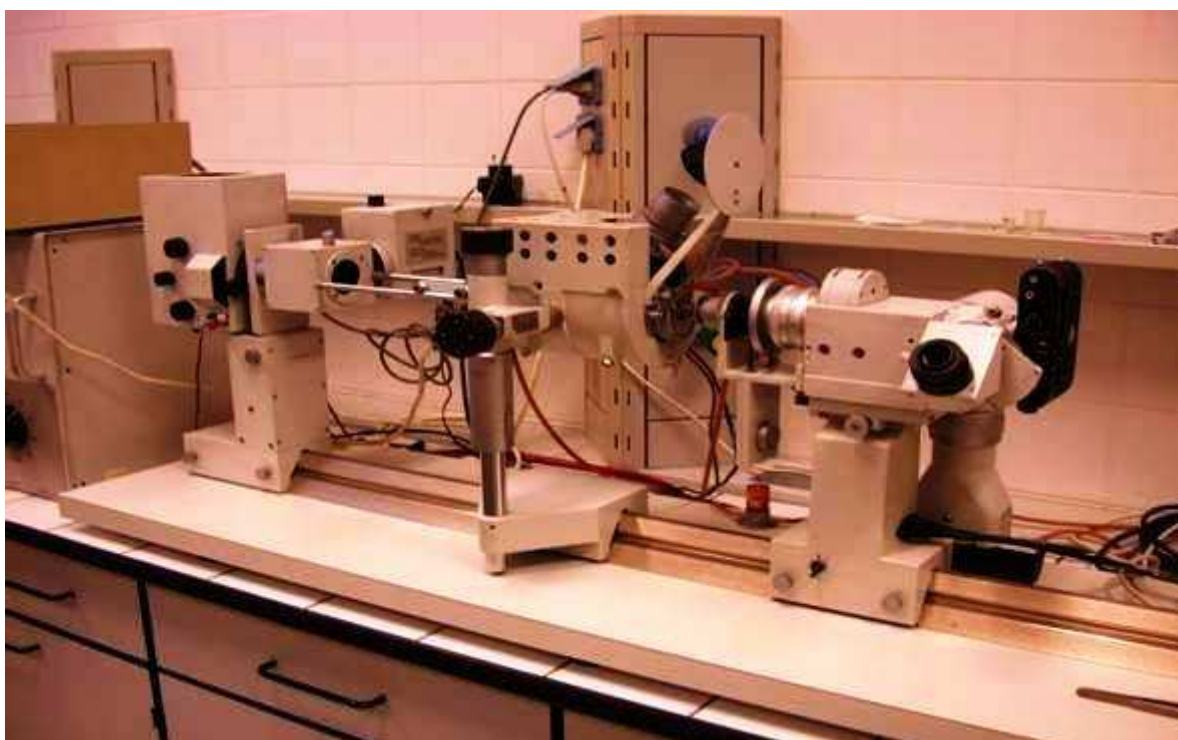
Vzorek byl připraven tak, aby prošel sítím 0,063mm, pak bylo ručním lisem při tlaku 1MPa vytvořeno tělísko ve tvaru krychle 3 x 3 x 3 mm.

Pracovní postup

Vylisované tělísko bylo umístěno do středu pece při laboratorní teplotě. Pec se zkušebním tělískem a fotografické snímací zařízení bylo seřizeno do vzájemné optické osy, následně byl pořízen snímek zkušebního tělíska.

Vlastní zkouška byla provedena za lineárního vzestupu teploty 5°C za minutu. Od první pozorovatelné změny tělíska byl v intervalu 20°C fotograficky zachycován průběh změn na tělísku se současnou registrací teploty. Měření bylo probíhalo v normální atmosféře (vzduch).

Měření bylo provedeno na žárovém mikroskopu Leitz Typ 301-200-301. [43]



Obrázek 6

Žárový mikroskop Leitz Typ 301-200-301

2.3. Rentgenová difrakční analýza

Při dopadu monochromatického rentgenového záření na krystal dojde k difrakci v případě, že je splněna Braggova podmínka.

Při otáčení monokrystalu by záření difraktované od určité soustavy rovin d_{hkl} vytvořilo difrakční kužel o vrcholovém úhlu 4θ . Místo otáčení jedním krystalem je možné použít velmi jemně rozpráškový vzorek umístěný v kapiláře. Ve velkém množství malých krystalků se budou vyskytovat všechny směry natočení rovin vzhledem k dopadajícímu záření. Ve směrech kde je splněna Braggova podmínka dojde k difrakci záření.

Rentgenová difrakce je schopna analyzovat pouze krystalické komponenty, poněvadž tyto materiály nejsou tvořeny pouze krystalickými složkami (např. rentgenoamorfni kalcium silikát hydráty), může být stanovení v některých případech obtížné. [44, 45, 46]

Braggova podmínka:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

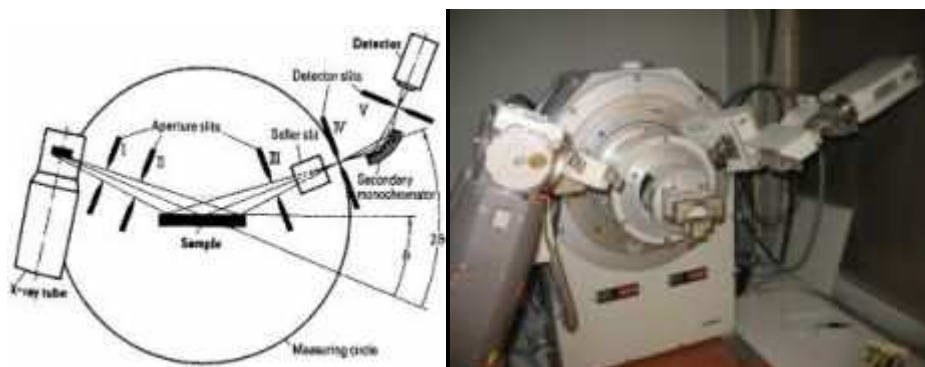
λ vlnová délka rentgenového záření

n celé číslo

d_{hkl} vzdálenost dvou sousedních rovin v krystalu

θ úhel difrakce rentgenového záření

Jednotlivá měření jsou uvedena u příslušného experimentu v kapitole 5.2.



Obrázek 7

Zařízení pro rtg. práškovou difrakční analýzu Siemens D 500, vlevo schéma uspořádání

2.4. Metoda simultánní TG – DTA

Diferenční termická analýza (DTA)

Diferenční termická analýza sleduje pochody, při kterých dochází ke změnám tepelných vlastností zkoumaného vzorku v definovaném teplotním programu. Princip metody je založen na měření rozdílu teplot zkoumaného a srovnávacího vzorku při kontinuálně (zpravidla lineárně vzrůstající) teplotě. Referenční vzorek musí být inertní a stabilní v měřeném intervalu teplot. Teplotní rozdíl ΔT se zaznamenává graficky jako teplotní resp. časová závislost $\Delta T = f(T)$ resp. $\Delta T = f(t)$ nazývaná jako diferenční termická křivka a nebo DTA křivka. Křivka $\Delta T = f(T)$ pak vykazuje maxima nebo minima podle toho, zda došlo k exotermní nebo endotermní reakci. V této práci je na ose proměnných termogramu vynesena tepelný gradient, tj. měří se spontánní tepelný tok (W/g).

Polohy extrémů na křivkách DTA umožňují látku nebo aktivní součást vzorku identifikovat a množství uvolněného nebo spotřebovaného tepla dovoluje kvantitativní závěry. [47, 48]

Termogravimetrická analýza (TG)

Principem termogravimetrické analýzy je měření hmotnostních změn navážky vzorku při kontinuálním tepelném zatěžování.

Termogravimetrie je metoda, která umožňuje sledovat procesy spojené se změnou hmotnosti navážky vzorku buď při kontinuálním zvyšování teploty (dynamický způsob) nebo v izotermickém režimu (statický způsob). V prvním případě se sledují závislosti aktuální hmotnosti na teplotě nebo čase, tedy $m = m(T)$, resp. $m = m(t)$, tzv. termogravimetrické křivky.

Stanovení kvantitativního zastoupení složek vzorku lze posoudit z velikosti hmotnostních změn Δm a příslušných teplotních intervalů. Využitím izotermické gravimetrie, která sleduje závislost hmotnosti v čase při konstantní teplotě, umožňuje hodnotit kinetiku probíhajících pochodů a reakcí a následně stanovit mechanismus většinou rozkladného procesu. [49]

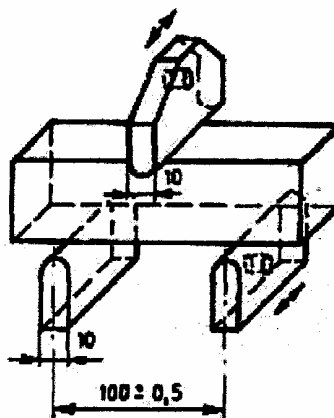


Obrázek 8

Přístroj (TG, DTA, DSC) TA Instruments Q 600 s horizontálním uspořádáním

2.5. Metoda stanovení pevnosti v tahu za ohybu

Přístroj pro zkoušení pevností v tahu za ohybu musí být schopen vynaložit a změřit sílu nejméně do 6,3 kN s přesností 1 %. Vlastní lámací mechanismus pro trámečky o rozměrech 20x20x100 mm se skládá ze dvou válcových opěr o průměru 10 mm vzdálených od sebe 80 mm. Třetí tlačný válec má průměr rovněž 10 mm a je umístěn přesně uprostřed předchozích dvou. Tři vertikální roviny proložené osami válců musí být rovnoběžné během celé zkoušky. Zařízení musí být každé dva roky kalibrováno a úředně ověřeno. [50, 51]

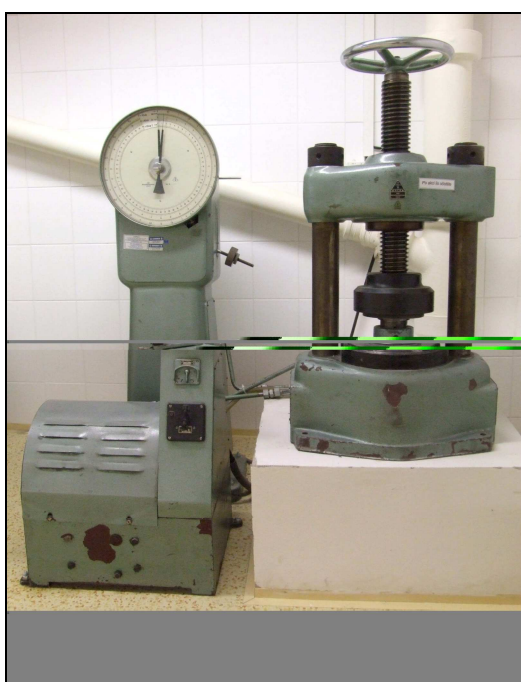


Obrázek 9

Michaelisův přístroj s brokovou zátěží pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu

2.6. Metoda stanovení pevnosti v tlaku

Přístroj pro měření pevnosti v tlaku je založen na principu lisu o dvou ploškách z oceli s nejmenší tvrdosti HRC 53 a hraně 62,5 mm situovaných ve vertikální ose nad sebou tak, aby se po ní mohly volně pohybovat. Odchytky rovnosti a rozměrů plošek nesmí přesahovat $\pm 0,1$ mm. Lisovací plocha je 25 cm². Vzájemná vzdálenost lisovacích plošek umístěných ve stativu je dána velikostí zkušebního trámečku, tj. 40 mm. Zatímco spodní ploška lisu je pevná, horní ploška je uložena vertikálně v pohyblivé části stativu, vedené kolmo na spodní plochu a pomocí per držena tak, aby v klidové poloze byla vzdálenost mezi oběma ploškami asi 45 mm. Pohyblivá část stativu musí být snadno posuvná. Zarážka vymezující uložení trámečku na zkušební plošky musí být $(3,0 \pm 1,5)$ mm za spodní ploškou. Zařízení při měření působí na zkušební vzorek silou úměrnou jeho pevnosti s přesností 3 %.[52, 53, 54]



Obrázek 10

Přístroj pro měření pevnosti v tlaku, detail lisovací hlavy

2.7.:Stanovení obsahu volného CaO

Stanovení volného vápna bylo provedeno sacharátovou metodou podle ČSN P 72 2080.

- Byl použit roztok HCl o známé koncentraci.
- Přesná koncentrace byla stanovena na navážku vysušeného Na_2CO_3 .
- Jako indikátor byl použit methyl oranž (přechod při pH 3,1 – 4,4).
- CO_2 byl odstraněn povařením a následně byl roztok dotitrován a vypočtena koncentrace odměrného roztoku HCl. [55, 56]

Postup stanovení:

- Navážka cca 0,1-0,7 g jemně mletého vzorku (charakterizovaným granulometrií jako propad sítem 0,063 mm).
- Navážka vzorku byla kvantitativně vpravena do Erlenmeyerovy baňky s 50 ml destilované vody.
- Pak bylo ke směsi přidáno cca 10 g jemně rozetřené sacharosy p.a.
- Pak byla směs 15 minut třepána na třepáče (sacharoza reaguje s volným vápnem za vzniku ve vodě rozpustného sacharátu vápenatého) a následně odfiltrována na Büchnerově nálevce
- Filtrát byl následně titrován odměrným roztokem HCl přesně známé koncentrace na fenoftalein s přechodem při pH 8,2 – 10 doprovázeným změnou zabarvení ze světlefialového do bezbarvého roztoku.
- Na základě spotřeby odměrného roztoku HCl byl vypočten obsah volného vápna ve vzorku podle následujícího vztahu:

$$\% \text{vol. CaO} = \frac{c \cdot V \cdot \frac{M}{v}}{m} \cdot 100$$

c – koncentrace odměrného roztoku

V – spotřeba odměrného roztoku v litrech

M – molární hmotnost CaO

m – navážka vzorku v gramech

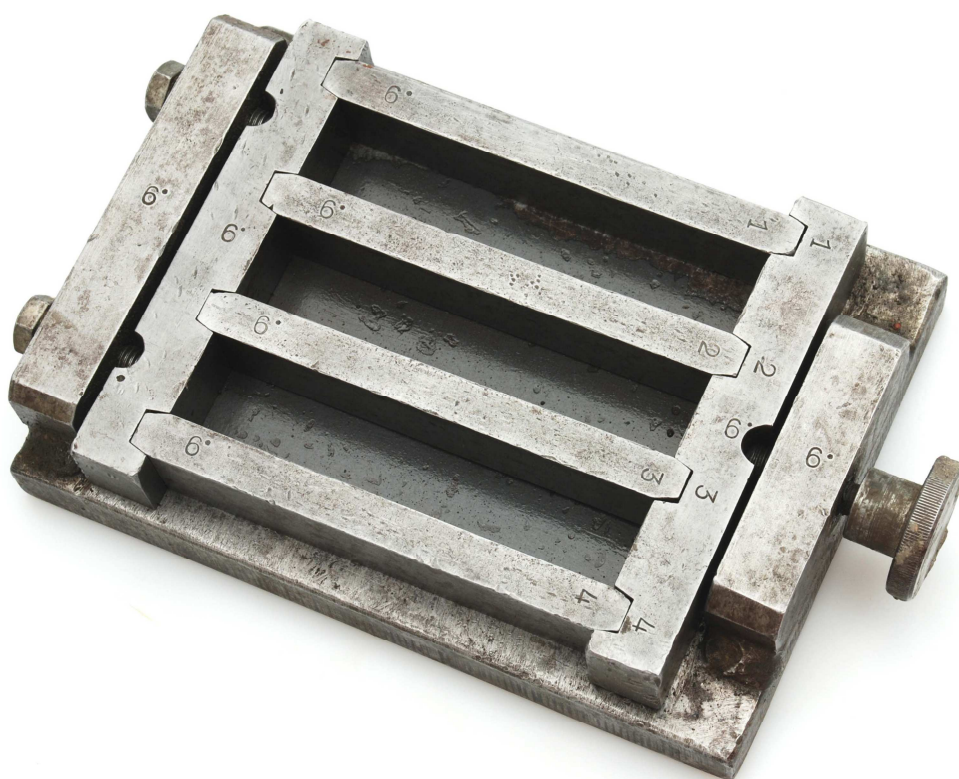
v – stechiometrický koeficient

Poznámka: Titrace byly provedeny u každého vzorku minimálně 3 x vedle sebe tak, aby se výsledky nelišily více než o 0,1 %.

2.8. Příprava testovacích tělísek pro měření pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku

Pro přípravu testovacích tělísek byly připravovány pasty románských cementů s vodou sypáním připraveného románského cementu do vody. Množství vody bylo stanoveno tak, aby byly konečné konzistence past stejné. K tomuto účelu bylo použito metody setřásání kužele na setřásacím stolku.

Připravené směsi byly hutněny do normovaných forem (ČSN 72 2117). Stěny formy pro přípravu zkušebních trámečků byly nejprve dostatečně natřeny separátorem CHRYSO DEM OLEO 50, který zabraňuje interakci zkušební pasty s povrchem formy v průběhu hydratačního procesu a zajišťuje bezproblémové odformování. Zkušební směs byla vložena do formy. Horní strana směsi byla pomocí špachtle uhlazena do roviny. Zkušební trámečky byly odformovány po 24 hodinách. Následně byly trámečky ponechány normálnímu zrání při laboratorní teplotě.



Obrázek 11

Normovaná forma pro přípravu zkušebních trámečků s rozměry 20x20x100 mm. Foto: Eva Řezáčová, Technické muzeum v Brně.

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1. Příprava románského cementu z přírodní suroviny

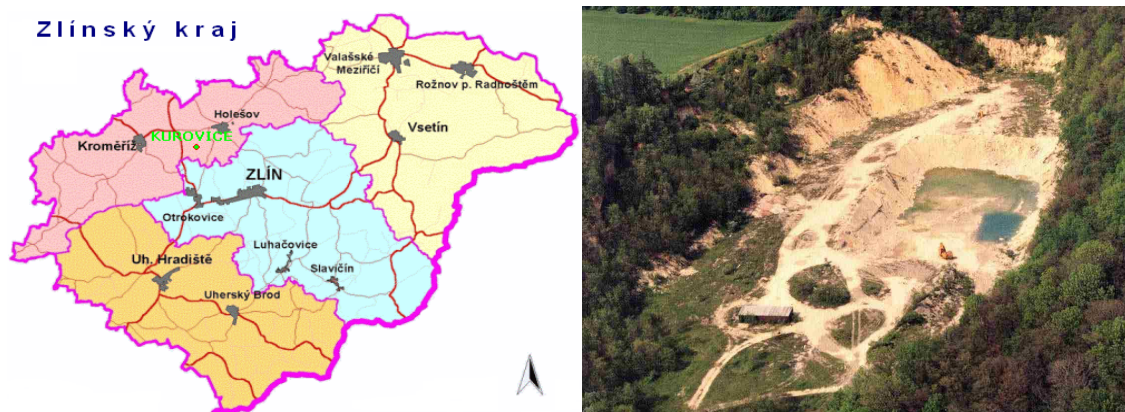
Tato kapitola se zabývá přípravou románského cementu z přírodní suroviny z původní lokality lomu Kurovice u Tlumačova. Získané poznatky umožňují pochopení původního procesu syntézy románského cementu a poznatky o jednotlivých krocích a parametrech s původním složením suroviny byly inspirací pro přípravu románských cementů z náhradních surovin.

3.1.1. Volba suroviny a odběr vzorků

Na základě průzkumu o historii výroby románského cementu přímo v místě původní těžby byl jako zdroj přírodního kamene vybrán kurovický lom u Tlumačova. Jelikož se na začátku jednalo o spolupráci s restaurátory a muzejníky, byl zvolen podobný postup, kdy se vycházelo z kamene, který se zde těžil ještě v devadesátých letech tohoto století z něhož se vyrábělo hydraulické vápno a románský cement. V té době se však již produkty využívaly jen jako hnojivo v zemědělství a k vápnění lesů. Výroba románského cementu probíhala v šachtové peci přímo v lomu. Dnes je lom patřící Českomoravskému cementu a.s. uzavřen a je zde přírodní chráněná oblast.

Odebranou surovinu tvoří jílovitý vápenec, který je zřetelně vrstevnatý, prostoupený jemně rozptýlenou jílovinou (tj. hlinito-křemičitými látkami).

Pro odběr suroviny v Kurovickém lomu byla vhodně odkrytá především jihovýchodní stěna hlavní etáže. Z uvedené etáže bylo odebráno přibližně 100 kg suroviny.



Obrázek 12

Geografická poloha Kurovického lomu, pohled na jihovýchodní stěnu hlavní etáže a na jámovou etáž

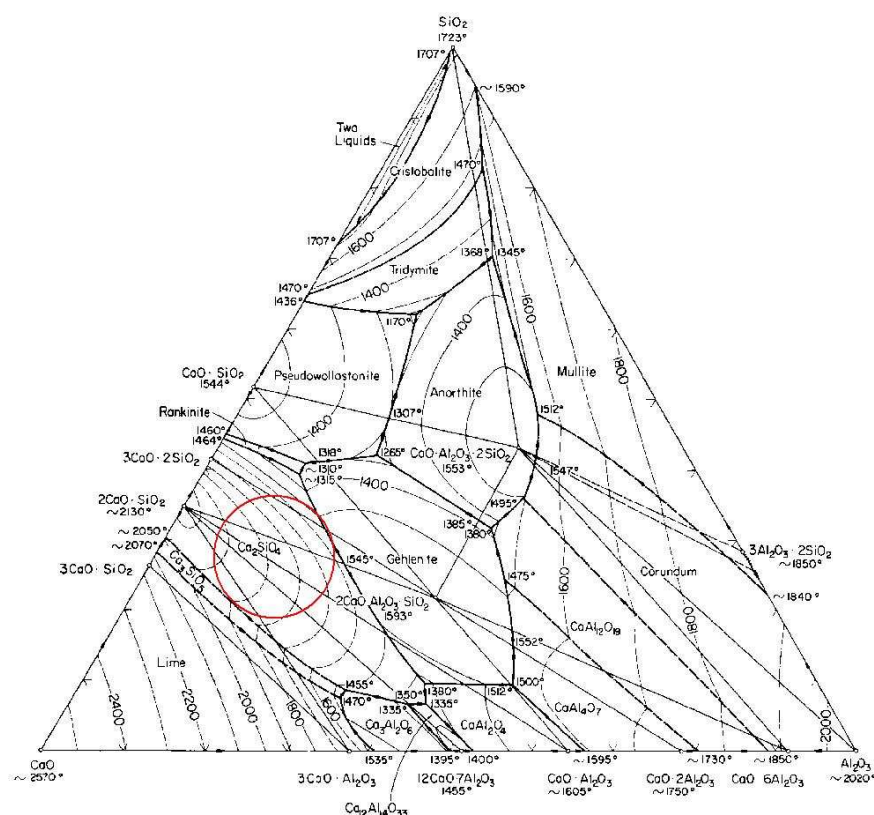
3.1.2. Složení „Kuroviny“ a výpočet modulů

Složení výchozí suroviny bylo stanoveno metodou ICP – OES. Na základě zjištěných hodnot byly vypočteny potřebné moduly, které určují vhodnost suroviny pro přípravu hydraulického vápna s vlastnostmi Románského cementu.

Tabulka 7

Složení výchozí suroviny (Kurovického vápence)

Oxid	Obsah (hmot %)
SiO ₂	24,41
Fe ₂ O ₃	2,22
Al ₂ O ₃	2,76
CaO	35,88
MgO	0,34
MnO	0,10
K ₂ O	0,37
Na ₂ O	0,15
Ztráta žháním (%)	35,00



Obrázek 13

Ternární diagram CaO-Al₂O₃- SiO₂, zakreslena je oblast složení výchozí přírodní suroviny

Ve výše uvedeném ternárním diagramu je označena oblast složení výchozí přírodní suroviny. Složení se nachází mimo oblast výskytu C_3S . Teploty v oblasti výskytu jsou sice vyšší než je teplota na kterou byla surovina vypalována a odpovídaly by tvorbě C_3S , ale obsažené kalcium ferity a alkálie snižují teploty k hodnotám 900 – 1000 °C.

Hydraulický modul je dán poměrem obsahu oxidu vápenatého k obsahu hydraulických oxidů (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), vyjádřeného vztahem:

$$M_H = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Silikátový modul je dán poměrem obsahu oxidu křemičitého k obsahu oxidu železitého a hlinitého:

$$M_S = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Hlinitanový modul vyjadřuje poměr obsahu oxidu hlinitého k obsahu oxidu železitého.

$$M_A = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Výpočty modulů:

$$M_H = \frac{35,88}{24,41 + 2,76 + 2,22} = 1,22$$

$$M_S = \frac{24,41}{2,76 + 2,22} = 4,90$$

$$M_A = \frac{2,76}{2,22} = 1,24$$

Tabulka 8

Vypočtené hodnot požadovaných modulů

Modul	Hodnota modulu
hydraulický	1,22
silikátový	4,90
hlinitanový	1,24

3.1.3. Volba vhodné teploty výpalu

Při výpalu románských cementů je důležité, aby suroviny byly vypalovány při takové teplotě, kdy nedojde ke slinutí a současně se vytvoří požadovaná fáze (C_2S). Pro určení této teploty bylo využito žárového mikroskopu.

Žárově mikroskopická křivka

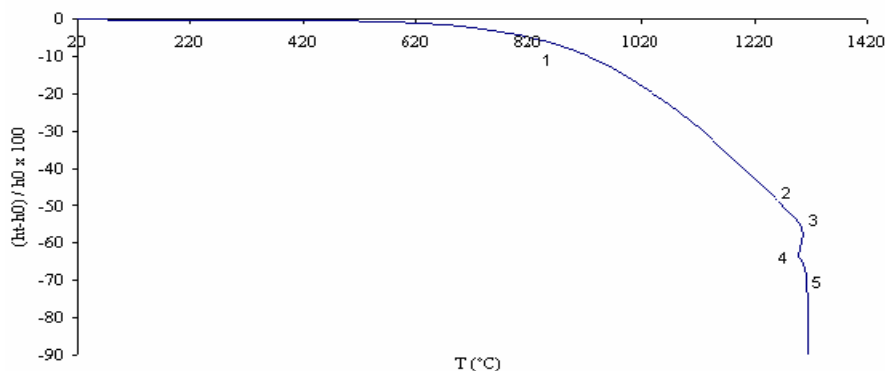
Žárově mikroskopická křivka označuje grafické vyjádření průběhu změn výšky nebo plochy průmětu zkušebního tělíska uloženého v peci žárového mikroskopu v závislosti na stoupající teplotě. Tyto změny se vyjadřují jako procentuální poměr změny výšky nebo plochy průmětu tělíska při dané teplotě k výšce nebo ploše průmětu na začátku měření (procesu) zpravidla při teplotě laboratoře. Fotografické záznamy jedné zkoušky se vyhodnocují při stejném zvětšení. Do teploty, než dojde k vlastnímu záření zahřívaného tělesa, se zpravidla měření provádějí v protisvětle, kdy zdrojem záření je žárovka nebo speciální lampy a intenzita záření se reguluje v souladu s požadavky ostroty rozhraní tělesopozadí.

K vyhodnocení bylo použito přepočtených hodnot:

$$\frac{h_t - h_0}{h_0} \cdot 100$$

h_0 – počáteční výška tělíska při laboratorní teplotě

h_t – výška tělíska měřená při vyšší teplotě



Obrázek 14

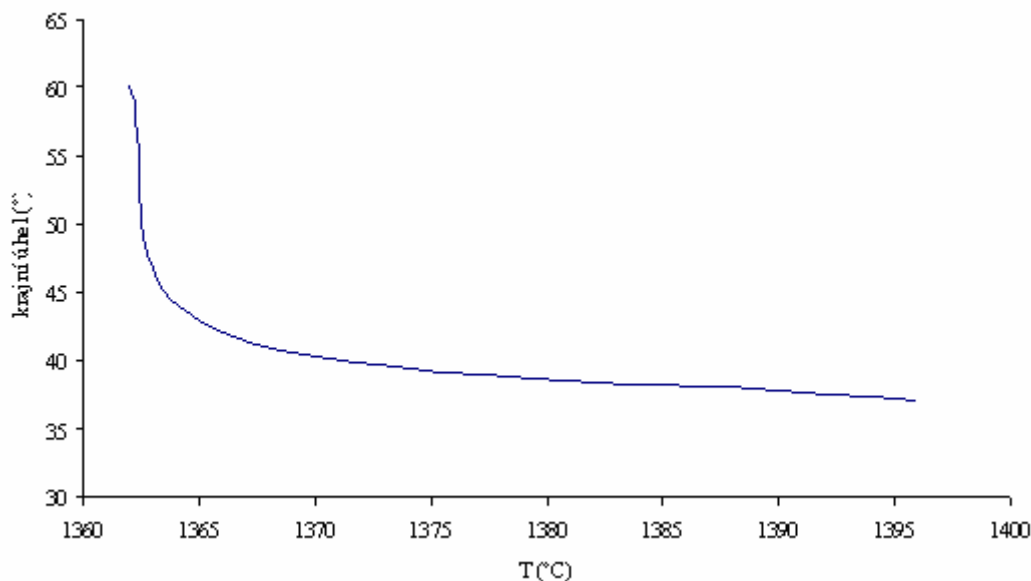
Žárově mikroskopická křivka kurovického vápence

1 - teplota počátku smršťování, 2- teplota počátku slinování, 3 – teplota konce slinování,
4 – teplota počátku tavení, 5 – teplota počátku roztékání

Krajní úhel θ

Krajní úhel θ je úhel, který svírá tečna v bodě styku okraje roztaveného vzorku s podložkou. Velikost krajního úhlu je funkcí teploty, vlastností měřeného vzorku, podložky a použité atmosféry a udává se v úhlových stupních.

Krajní úhly θ byly vyhodnoceny z fotografických průmětů tělíska a získané hodnoty umožnily získat závislostí krajního úhlu θ na teplotě.



Obrázek 15

Závislost krajního úhlu θ na teplotě

Z grafu vidíme, že u vzorku v průběhu zahřívání od teploty počátku tání je krajní úhel θ menší než 90°, což znamená, že podložka je taveninou smáčena. Graf na obrázku 14 popisuje jak se surovina chová při teplotním zatěžování od teploty, kdy došlo k prvním objemovým změnám (615 °C) až po teplotu úplného roztavení (1280 °C). Velmi důležitá byla teplota počátku slinování (1180 °C). Podle těchto zjištění by se mohlo zdát že optimální teplotou pro výpal bude teplota kolem 1150 °C, avšak je rovněž nezbytné znát mechanické vlastnosti a zpracovatelnost románského cementu. Proto byla provedena následující série experimentů s různými teplotami výpalu, kterou popisuje kapitola 3.1.4.

3.1.4. Experimentální stanovení vhodné teploty výpalu

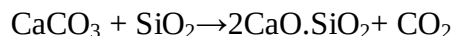
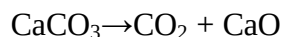
Pro lepší určení vhodné teploty výpalu byly vzorky s definovanou granulometrií, kde téměř 70 % bylo menších než 0,2 mm, vypalovány při teplotách 850 °C – 1150 °C po 120 minut. Teplotní nárůst byl 10 °C za minutu. Vzorky byly dále podrobeny rtg. práškové difrakční analýze, hydrataci a testování pevností po 28 dnech zrání. Tato sada měření umožnila stanovit vhodnou teplotu výpalu.

Tabulka 9

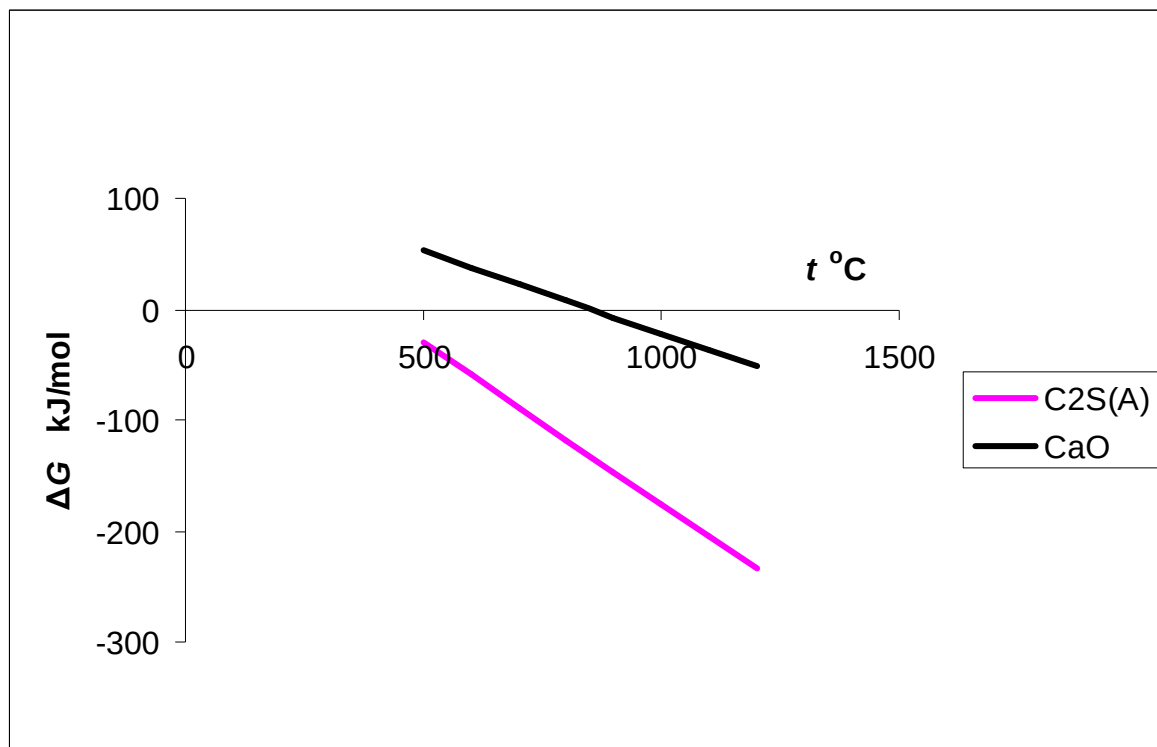
Granulometrie jednotlivých vzorků připravených k výpalu

Frakce	850 °C	950 °C	1050 °C	1150 °C	1250 °C
nad 0,8 mm	82 g	88 g	86 g	85 g	90 g
0,8 – 0,4 mm	87 g	90 g	85 g	86 g	84 g
0,4 – 0,2 mm	79 g	75 g	70 g	83 g	87 g
0,2 – 0,125 mm	51 g	55 g	54 g	57 g	57 g
0,125 – 0,1 mm	25 g	23 g	28 g	21 g	21 g
0,1 – 0,063 mm	33 g	31 g	36 g	35 g	30 g
pod 0,063 mm	43 g	38 g	41 g	33 g	31 g
Celkem	400 g	400 g	400 g	400 g	400 g

Mineralogické složení surovin a vzorků připravených při různých teplotách výpalu bylo zjišťováno rtg. práškovou difrakční analýzou. Jak ukazují získané difraktogramy (obr. 16 – 19) v kurovické surovině dominuje kalcit a β -křemen. Podle dalších získaných výsledků je při 850 °C reakce vápna s přítomným SiO_2 na dikalciumsilikát poměrně rychlá a ve vzorcích se vápno ve formě CaO pravděpodobně nachází pod hranicí identifikovatelnosti. Na tomto místě je třeba poznamenat, že změna Gibbsovy energie rozkladu kalcitu v případě přítomnosti oxidu křemičitého je nižší než v případě samotného kalcitu, jak ukazují výpočty reakčních Gibbsových energií reakcí



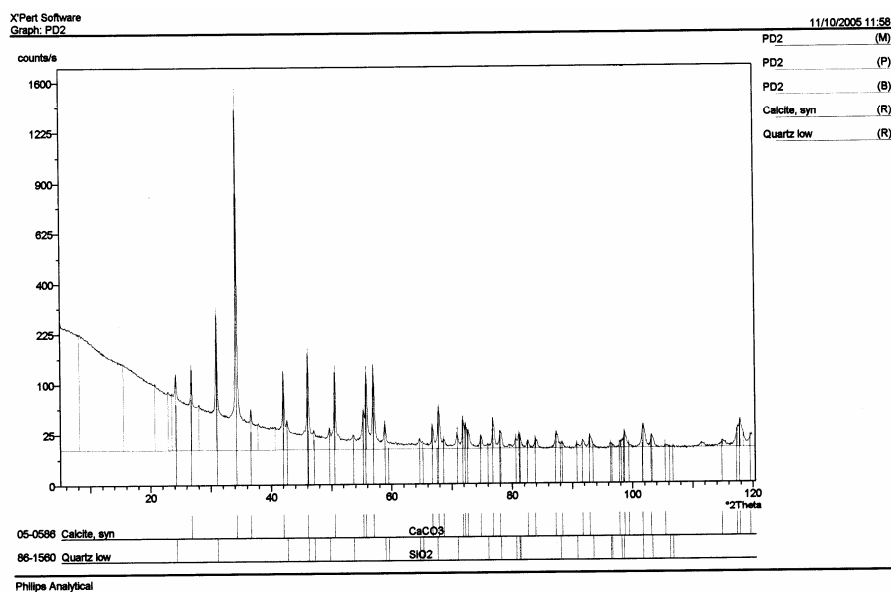
transformované do grafické formy v příloženém diagramu (obr.16)



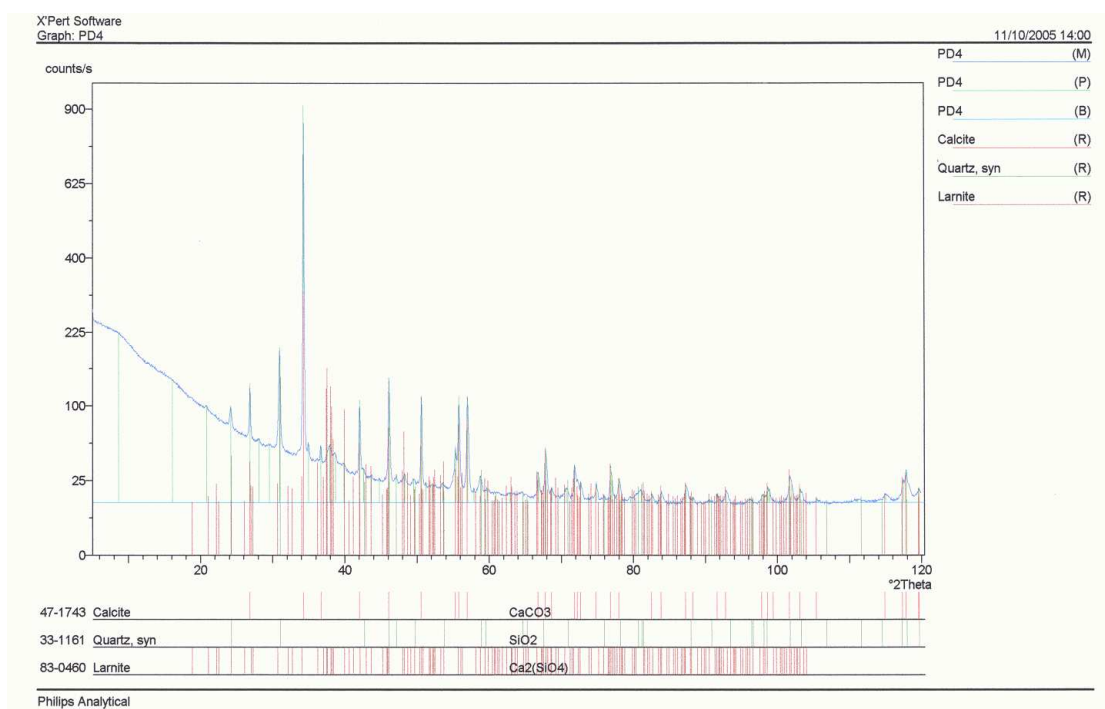
Obr. 16

Teplotní závislost změny Gibbsovy energie rozkladu kalcitu

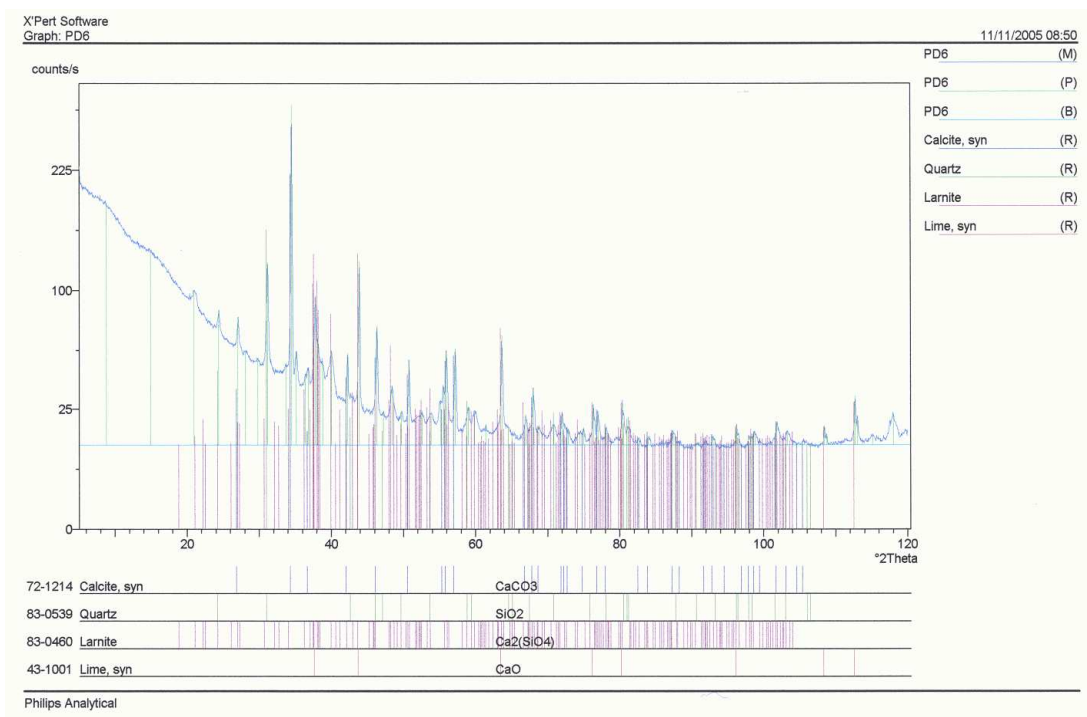
To znamená, že z hlediska rovnováh by měl vznikat přímo dikalciumsilikát. V dynamickém procesu samozřejmě hrají úlohu kinetické bariery a tak by se pravděpodobně jednalo o proces, ve kterém se v počátečních fázích spotřebovává jednak amorfni SiO_2 přítomný v surovině nebo ve druhém případě k tomuto jevu přispívá málo rozvinutá krystalická struktura produktu rozkladu uhličitanu vápenatého. Kinetické efekty spojené s vytvářením bariery vedou k udržení pomalého transportu hmoty a také mohou hrát významnou úlohu. To se projevuje zejména při teplotě 950 °C, kde je vedle pomaleji se tvořícího dikalciumsilikátu a zbytků uhličitanu vápenatého, zřejmá nerovnovážná koexistence oxidu křemičitého a oxidu vápenatého. Na rozdíl od těchto výsledků při vyšších teplotách (1050 °C a 1150 °C) je již v reakčních produktech zřejmý nadbytek oxidu vápenatého. Výsledky dvouhodinových výpalů tedy dokazují, že nad teplotou 950 °C se rozložil všechen kalcit, takže v produktech dvouhodinových výpalů se nacházejí v krystalické formě pouze nejdůležitější fáze románského cementu (resp. hydraulického vápna) dikalciumsilikát a oxid vápenatý.



Obr. 17
Rtg práškový difraktogram kurovické suroviny

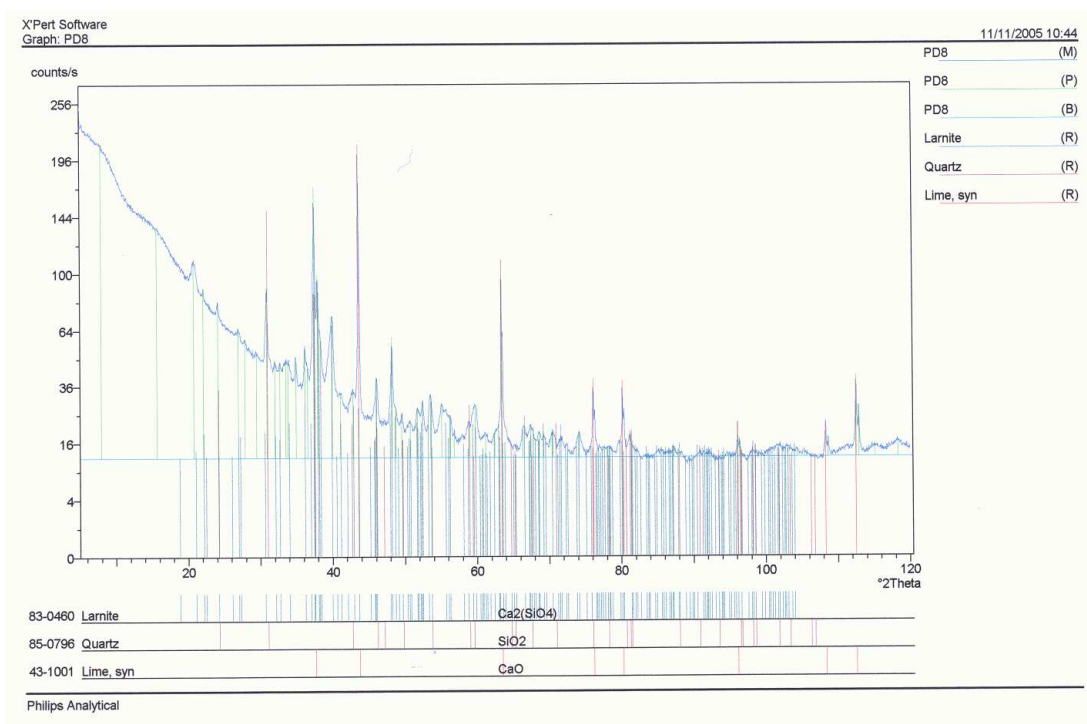


Obr. 18
Rtg práškový difraktogram kurovické suroviny po výpalu při 850 °C



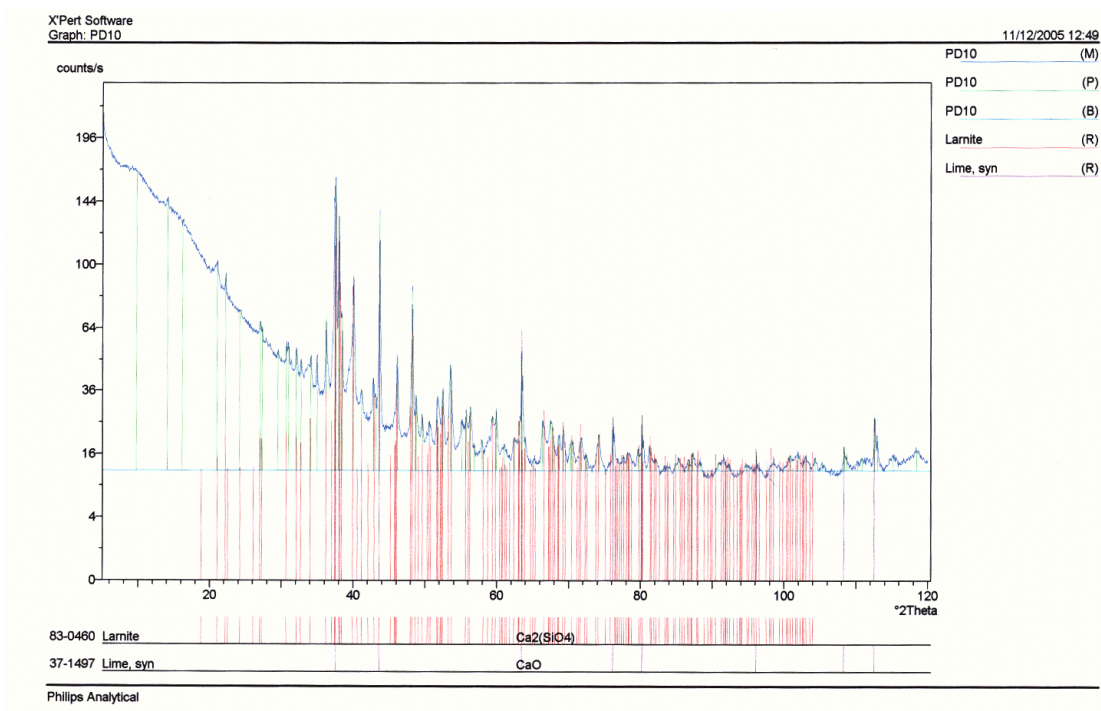
Obr. 19

Rtg práškový difraktogram kurovické suroviny po výpalu při 950 °C



Obr. 20

Rtg práškový difraktogram kurovické suroviny po výpalu při 1050 °C



Obr. 21

Rtg práškový difraktogram kurovické suroviny po výpalu při 1150 °C

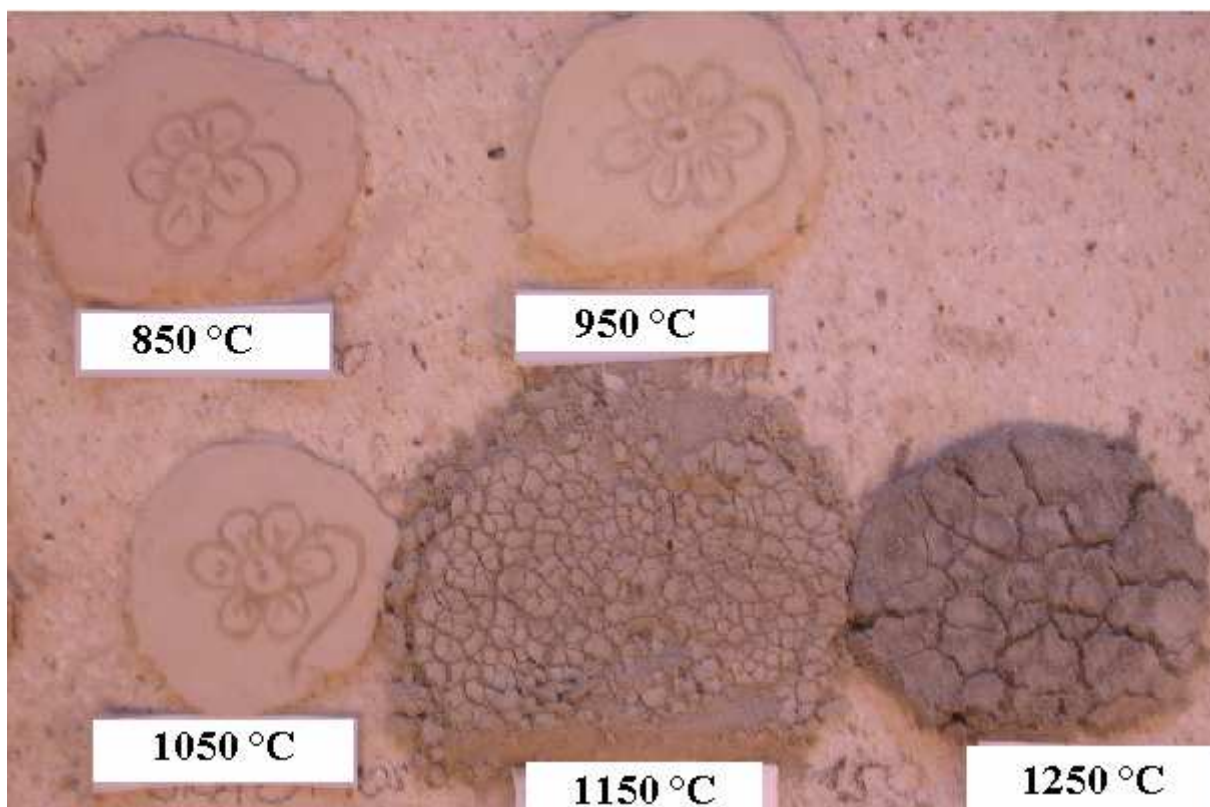
S jistotou se dá konstatovat, že při teplotě 1150°C všechen SiO_2 již zreagoval na C_2S a množství C_2S se bude blížit stechiometrickému (vztaženo na obsah SiO_2). Vzorek pálený při 1250 °C v průběhu výpalu slinul a z toho důvodu byla další práce orientována výlučně na nižší teploty.

Výsledky experimentů dále naznačují, že pro výpal klasického románského cementu je optimální teplota 1050 °C, což je v souladu se zkušeností. Pro určení vhodné teploty výpalu byly rovněž posuzovány pevnosti v tlaku po 28 dnech normálního zrání ve standardním uložení. Měřeny byly pevnosti v tlaku na zkušebních těliscích s velikostí 20 x 20 x 100 mm. Pasty byly připraveny smícháním 250 g vypálené výchozí suroviny se 135 ml vody, tj. při vodním součiniteli 0,54. Jak dokumentuje tabulka 10, nejvyšších pevností v tlaku bylo dosaženo u vzorků vypálených při 950 °C.

Tab. 10

Vliv teploty výpalu výchozí suroviny na pevnosti v tlaku po 28 dnech NZ

Vzorek	σ_{Pd} (MPa)
850 °C	5,2
950 °C	7,5
1050 °C	5,1
1150 °C	pod prahem měřitelnosti – rozpadá se
1250 °C	pod prahem měřitelnosti – rozpadá se



Obrázek 22

Vzhled hydratovaných románských cementů připravených při různých teplotách výpalu

Tato část práce byla věnována ověření reaktivity a vlastností vzorků připravených z přírodní suroviny. Jednalo se tedy o vstupní vzorky sloužící pro srovnání systémů s přísadky vhodných silikátových materiálů pro korekci vápenců. Toho bylo dále využito pro přípravu románských cementů alternativními metodami.

Pro zvýšení efektivity procesu přípravy nových typů románských cementů byly vybrány v předložené práci nižší teploty 850 °C a 950 °C. Při této volbě se vycházelo z požadavků na další vlastnosti románských cementů jako barva a pevnosti v tlaku (viz tab.9), kdy k přípravě cementů v kombinaci s barvicími přísadami na bázi železa apod. dochází ke snižování slinovací teploty a mění se i parametry výpalu.

3.1.5. Role času v přípravě suroviny pro modelové románské cementy

Nižší teplota výpalu, která může být důsledkem vzniku eutektik, pravděpodobně vyvolá potřeby kompenzovat reaktivitu delšími časy výpalu. Z toho důvodu v této části práce byl hodnocen vliv času a odebraný materiál z Kurovického lomu, pomlet na čelistovém mlýně a vypalován v porcelánové misce při teplotách 850 °C a 950 °C po dobu 2 až 24 hodin.

V následující tabulce 10 jsou uvedeny granulometrické parametry jednotlivých vzorků, které dokládají, že se distribuce velikosti částic výrazněji neměnila. Nárůst teploty v peci firmy CLASIC byl nastaven na 10 °C za minutu. Po skončení výpalu byly románské cementy ponechány uzavřené v peci, aby volně vychladly. Pak byly jemně pomlety na vibračním mlýně a uloženy do plastových lahví pro jejich charakterizaci a další experimenty.

Tabulka 11

Granulometrie jednotlivých vzorků připravených k výpalu

	A	B	C	D	E
nad 0,8 mm	87 g	89 g	88 g	89 g	89 g
0,8 – 0,4 mm	90 g	90 g	86 g	86 g	87 g
0,4 – 0,2 mm	75 g	75 g	73 g	81 g	85 g
0,2 – 0,125 mm	56 g	57 g	54 g	57 g	57 g
0,125 – 0,1 mm	18 g	20 g	25 g	22 g	21 g
0,1 – 0,063 mm	26 g	31 g	33 g	32 g	30 g
pod 0,063 mm	48 g	38 g	41 g	33 g	31 g
Celkem (g)	400 g	400 g	400 g	400 g	400 g
	F	G	H	CH	
nad 0,8 mm	77 g	79 g	81 g	80 g	
0,8 – 0,4 mm	90 g	87 g	85 g	86 g	
0,4 – 0,2 mm	79 g	72 g	75 g	76 g	
0,2 – 0,125 mm	56 g	54 g	54 g	54 g	
0,125 – 0,1 mm	21 g	22 g	22 g	21 g	
0,1 – 0,063 mm	27 g	28 g	28 g	26 g	
pod 0,063 mm	50 g	58 g	55 g	57 g	
Celkem (g)	400 g	400 g	400 g	400 g	

Tabulka 12

Podmínky výpalu a následná ztráta hmotnosti jednotlivých vzorků při výpalu

Vzorek	A	B	C	D	E	F	G	H	CH
Doba výpalu (hod)	2	2	4	4	8	8	16	24	16
Teplota (°C)	850	950	850	950	850	950	850	850	950
Hmotnost před výpalem (g)	400	400	400	400	400	400	400	400	400
Hmotnost po výpalu (g)	321	278	300	276	276	276	276	278	276
Ztráta po výpalu (% hm)	19,7	30,5	25	31	31	31	31	30,5	31

Tabulka 11, udává doby a teploty výpalů jednotlivých vzorků a množství suroviny před výpalem, které bylo pro všechny vzorky stejné (400 g). U vzorků A a C je hmotnostní ztráta po výpalu nižší. To je způsobeno krátkým časem výpalu a pro tento čas nižší teplotou (850 °C). Jak dokládají dále uvedené analýzy (XRD, TG-DTA) odpovídá tento rozdíl zbytku nekalcinovaného CaCO_3 ve vzorcích A a C.

Z tabulky, kde jsou uvedeny ztráty hmotnosti je zřejmé v případě 850 °C, že čtyř hodinový výpal ještě nedostačuje k celkovému rozkladu kalcitu.

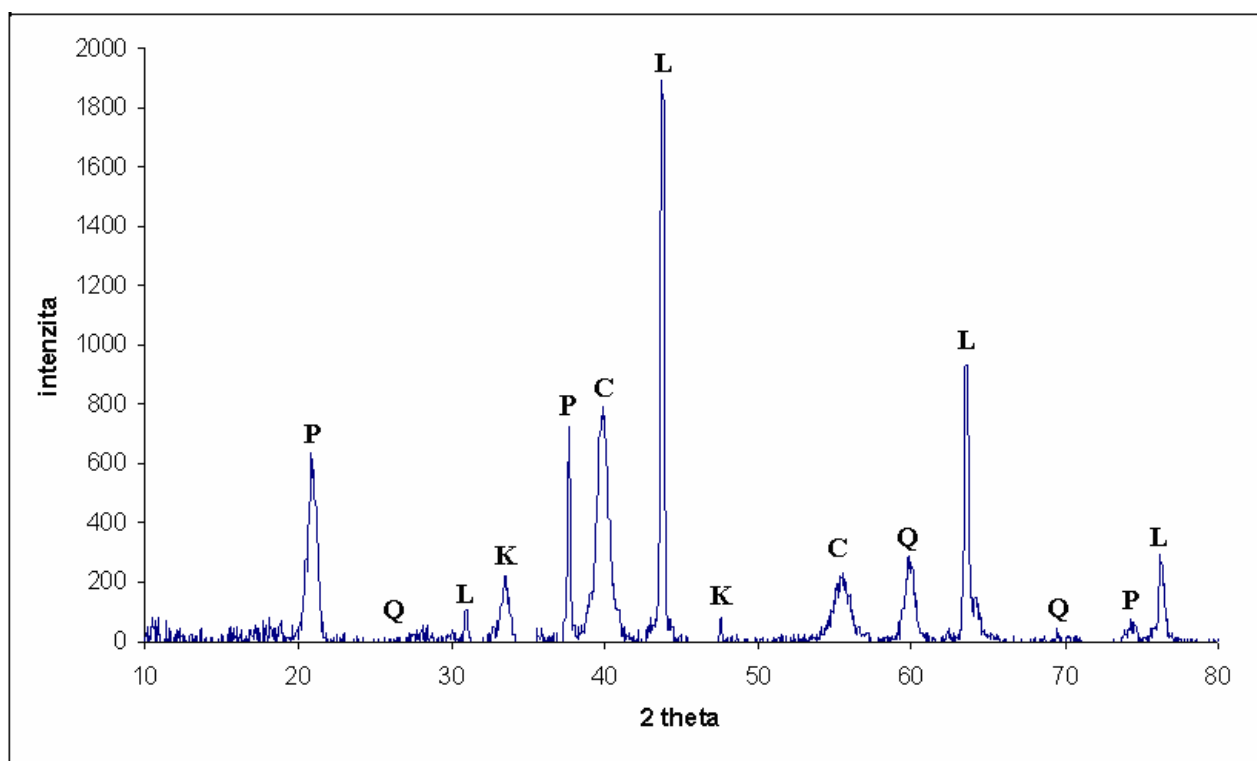
3.1.6. Charakterizace vzorků

Charakterizace vzorků a reakcí probíhajících při výpalu se opírala v první řadě o výsledky rentgenové práškové difrakční analýzy. K tomu byly použity difraktometry Siemens D 500, Bruker D8 a několik prvních měření bylo provedeno hodnocení na přístroji Philips X-pert.

Výsledky TG – DTA analýzy byly užitečné pro sledování vývoje dikalciumsilikátu a dále pro hodnocení vzorků po výpalu a sledování procesů hydratace po 28 dnech normálního zrání. TG – DTA analýzy byly prováděny na přístroji Setaram TGA – DTA 92-16 a později na novějším TA Instruments Q 600 (to se výrazně projevilo na kvalitě záznamů).

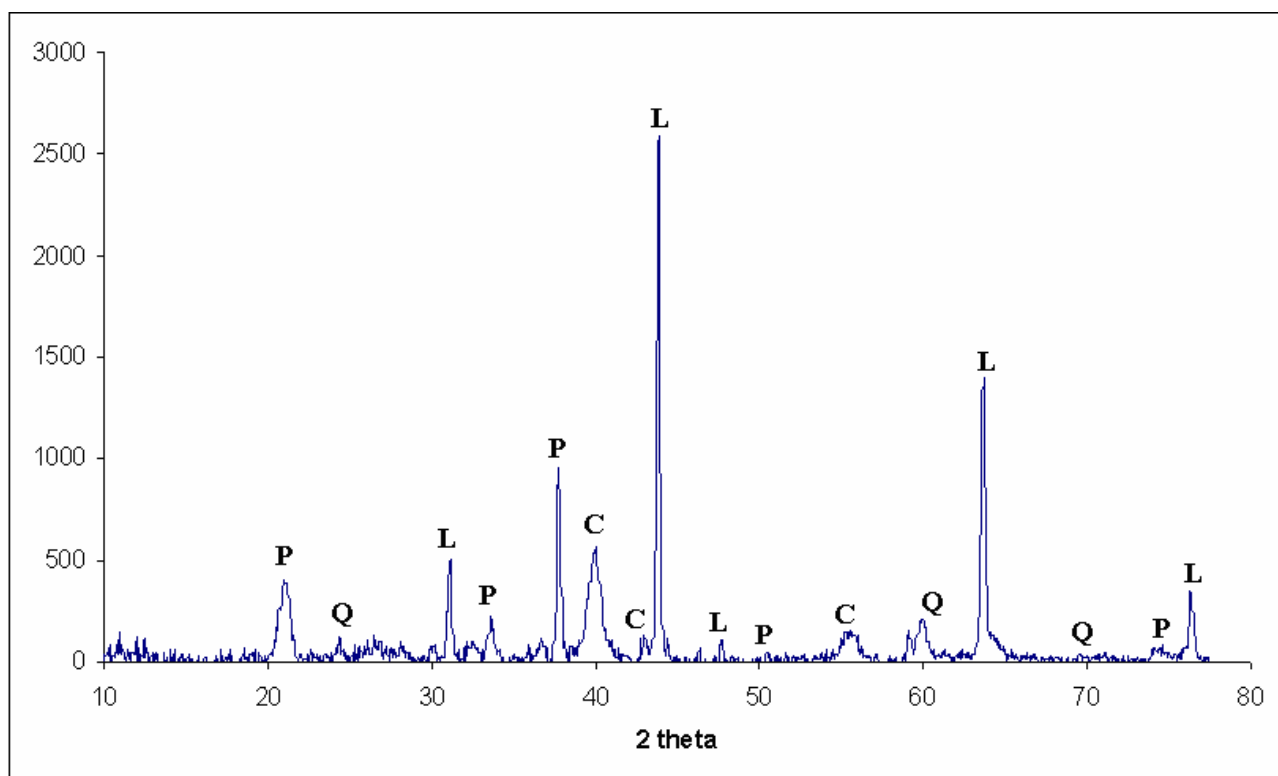
V získaných práškových rtg. difraktogramech bylo použito těchto symbolů pro jednotlivé fáze:

- C - dikalciumsilikát (C_2S)
- K - kalcit
- L - volné vápno
- P - portlandit
- Q - křemen



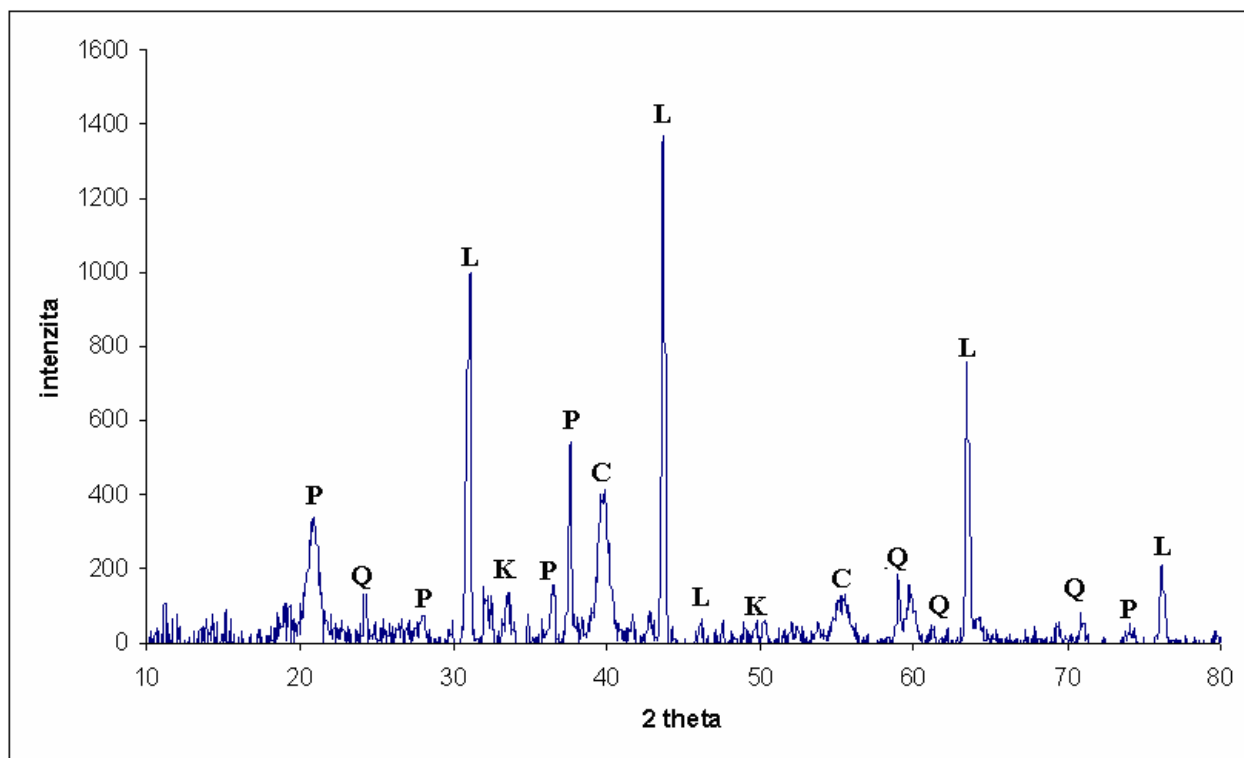
Obrázek 23

Difrakční záznam vzorku na bázi kurovické suroviny po 2 hodinách výpalu při 850 °C (A)



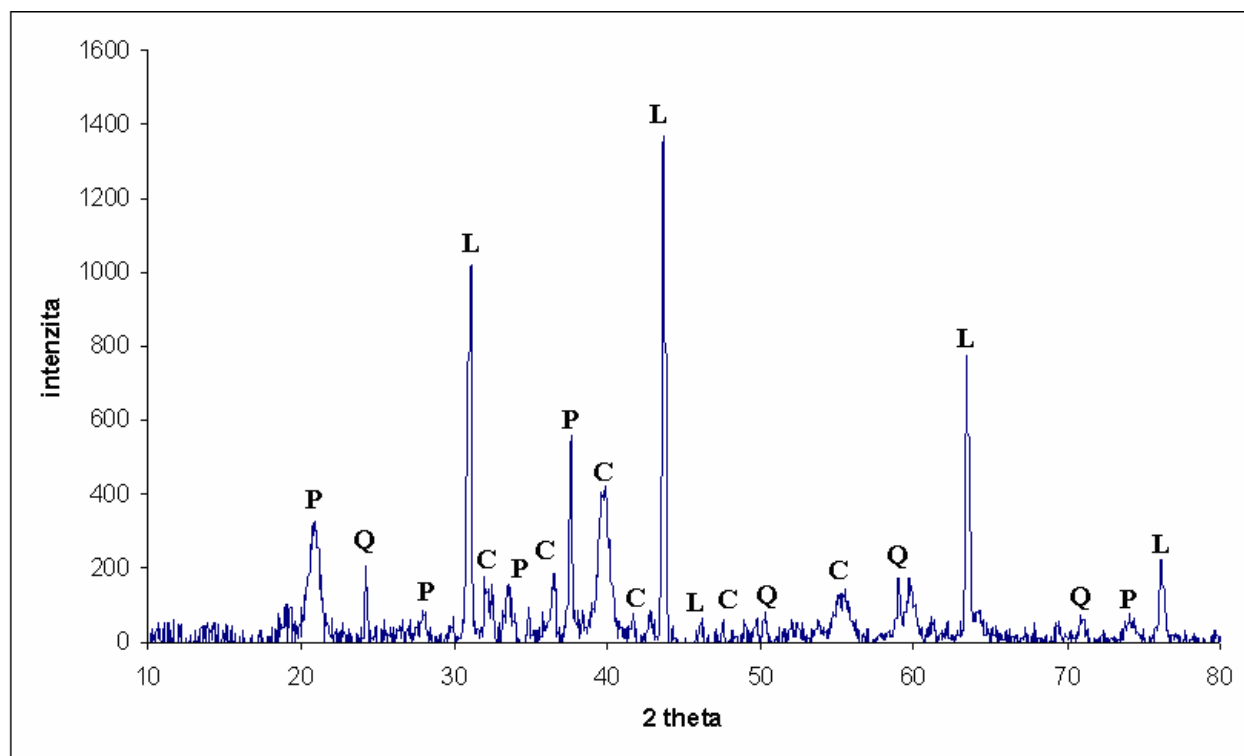
Obrázek 24

Difrakční záznam vzorku na bázi kurovické suroviny po 2 hodinách výpalu při 950 °C(B)



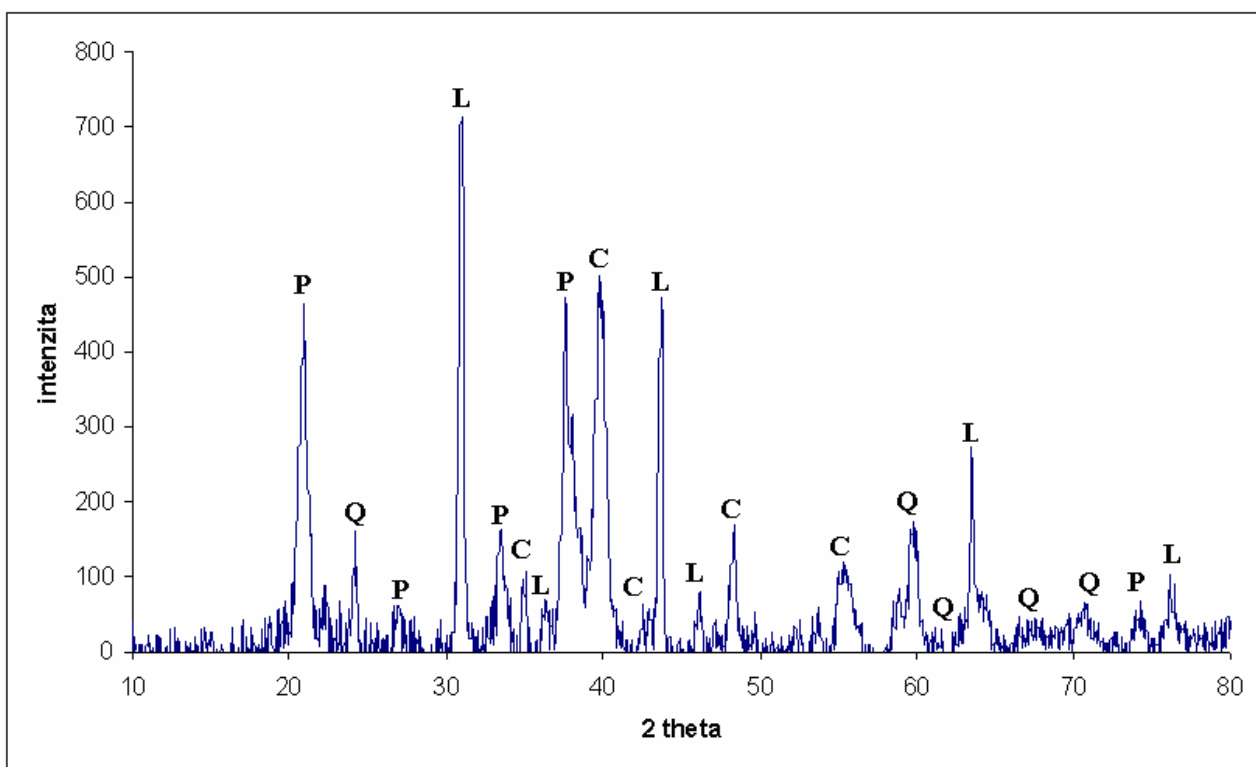
Obrázek 25

Difrakční záznam vzorku na bázi kurovické suroviny po 4 hodinách výpalu při 850 °C (C)



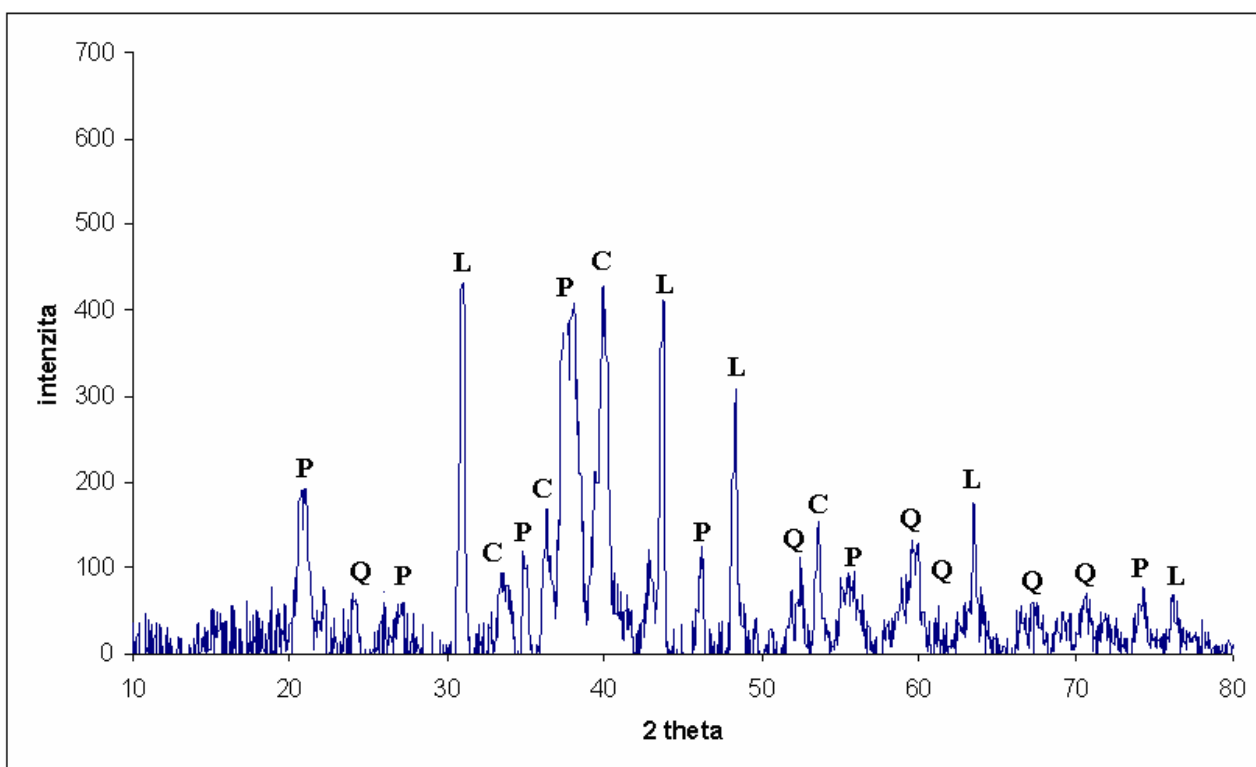
Obrázek 26

Difrakční záznam vzorku na bázi kurovické suroviny po 4 hodinách výpalu při 950 °C (D)



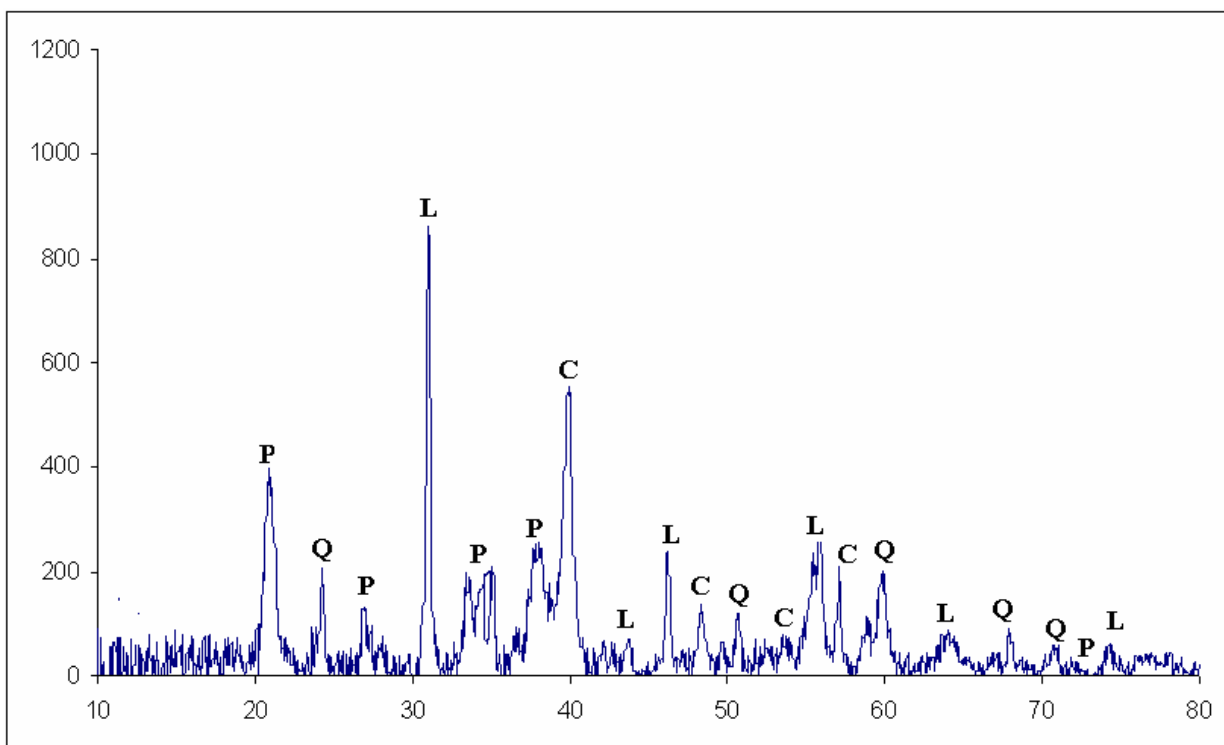
Obrázek 27

Difrakční záznam vzorku na bázi kurovické suroviny po 8 hodinách výpalu při 850 °C(E)



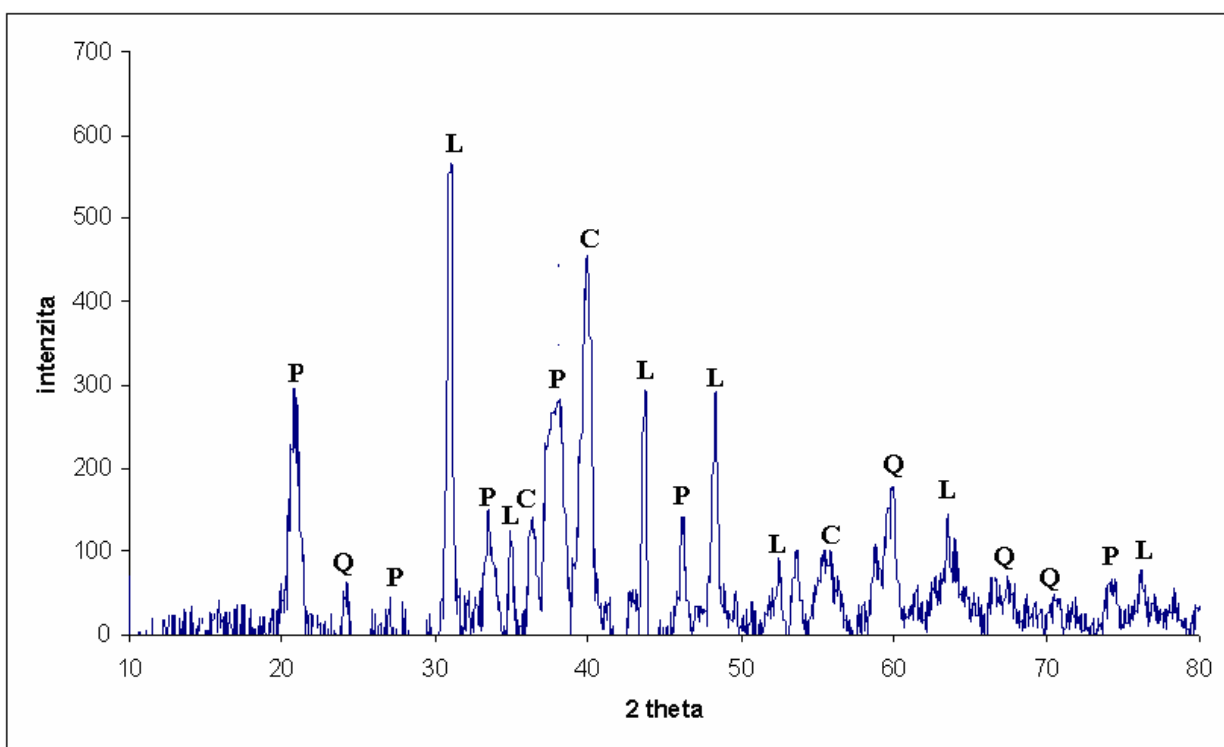
Obrázek 28

Difrakční záznam vzorku na bázi kurovické suroviny po 8 hodinách výpalu při 950 °C (F)



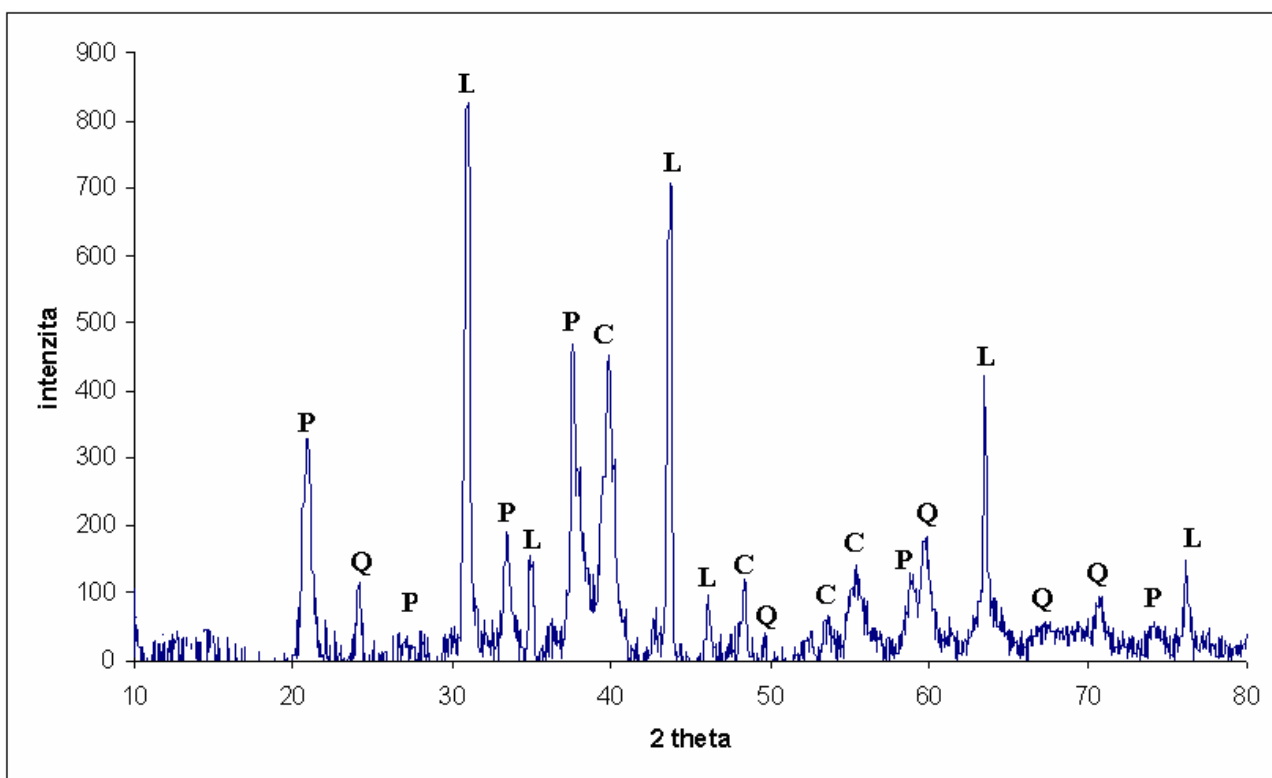
Obrázek 29

Difrakční záznam vzorku na bázi kurovické suroviny po 16 hodinách výpalu při 850 °C (G)



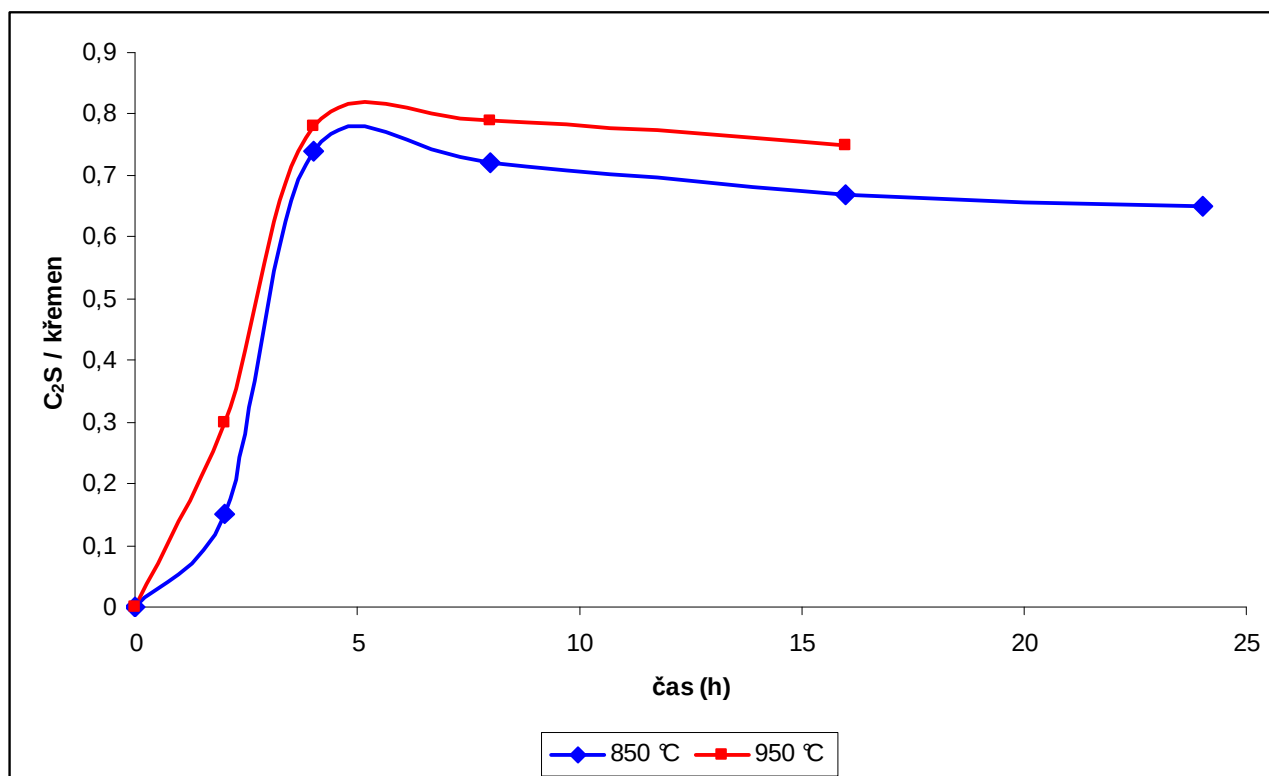
Obrázek 30

Difrakční záznam vzorku na bázi kurovické suroviny po 24 hodinách výpalu při 850 °C (H)



Obrázek 31

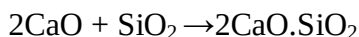
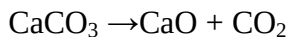
Difrakční záznam vzorku na bázi kurovické suroviny po 16 hodinách výpalu při 950 °C (CH)



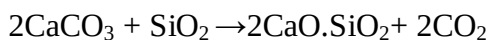
Obrázek č. 32

Grafické znázornění tvorby C₂S při různých teplotách výpalu v časové závislosti

Odhad a hrubší kvantitativní hodnocení procesu vzniku dikalciumsilikátu vycházelo z počtu impulzů v případě dikalciumsilkátu v poměru k počtu impulzů křemene. Je zřejmé, že v reakci se obsahy obou sloučenin mění v souvislosti s probíhajícími následnými reakcemi:



nebo přímo

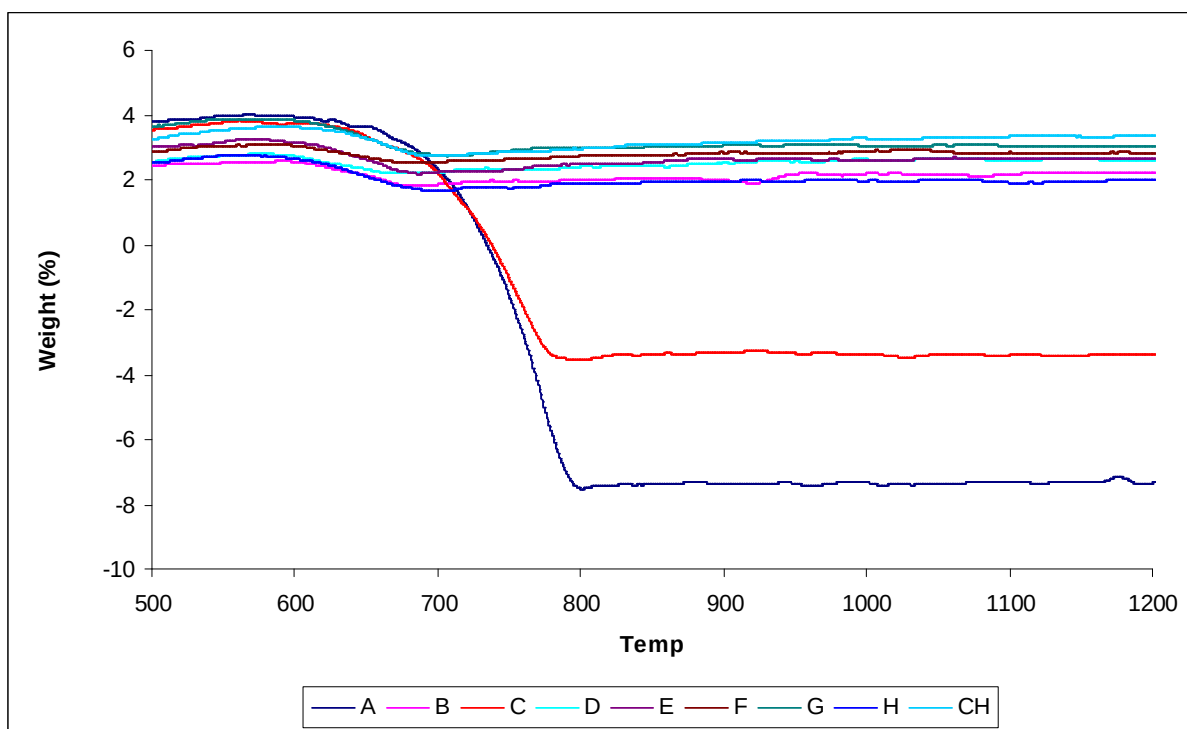


V případě, že je oxid křemičitý v přebytku se změny jeho obsahu výrazněji nemění. V prvním odhadu byl použit jako standard pro obsah dikalciumsilikátu. (získaná křivka ukazuje, že změna v ustálené části představuje cca 10 %). Navíc derivace je konstantní a tak se dá konstatovat, že proces vzniku dikalciumsilikátu běží od jistého času okolo 6 h je jeho množství prakticky konstantní. Rychlosti procesu v rozmezí 2 až 4 hodin od začátku procesu je mnohem vyšší než je tomu mezi 8 a 24 hodinou.

Příčina může být v tom, že křemen vstupuje do reakce intenzivněji na začátku procesu, kdy se spotřebovávají malé krystalky. Volba uvedeného standardu se tedy opírá o labilní předpoklad pomalých reakčních rychlostí. V této etapě reakce vzniku dikalciumsilikátu bude pravděpodobně významně závislá na interakci CaO s SiO₂. Je pravděpodobné, že v případě vzniku oxidu vápenatého in statu nascendi je transport hmoty intenzivnější než v případě, že došlo ke krystalizaci oxidu vápenatého.

3.1.7. Simultánní TG - DTA analýza

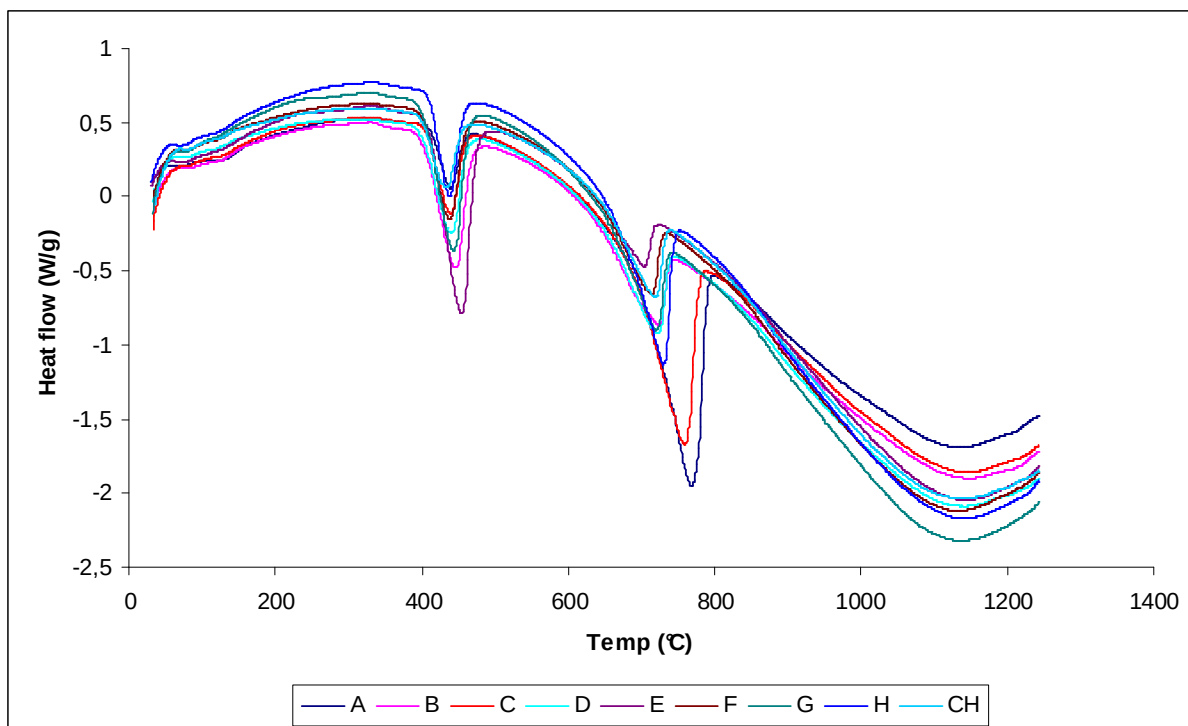
TG – DTA byla provedena na přístroji Q 600 od firmy TA Instruments. Příprava vzorků a postup měření byl shodný s postupem uvedeným v kapitole 2.1.4. TG – DTA analýza byla provedena u všech vzorků a to po výpalu i po hydrataci a 28 dnech normálního zrání při normovém uložení.



Obrázek 33

Průběhy TG křivek vzorků románských cementů připravených z přírodní suroviny (po vypálení).

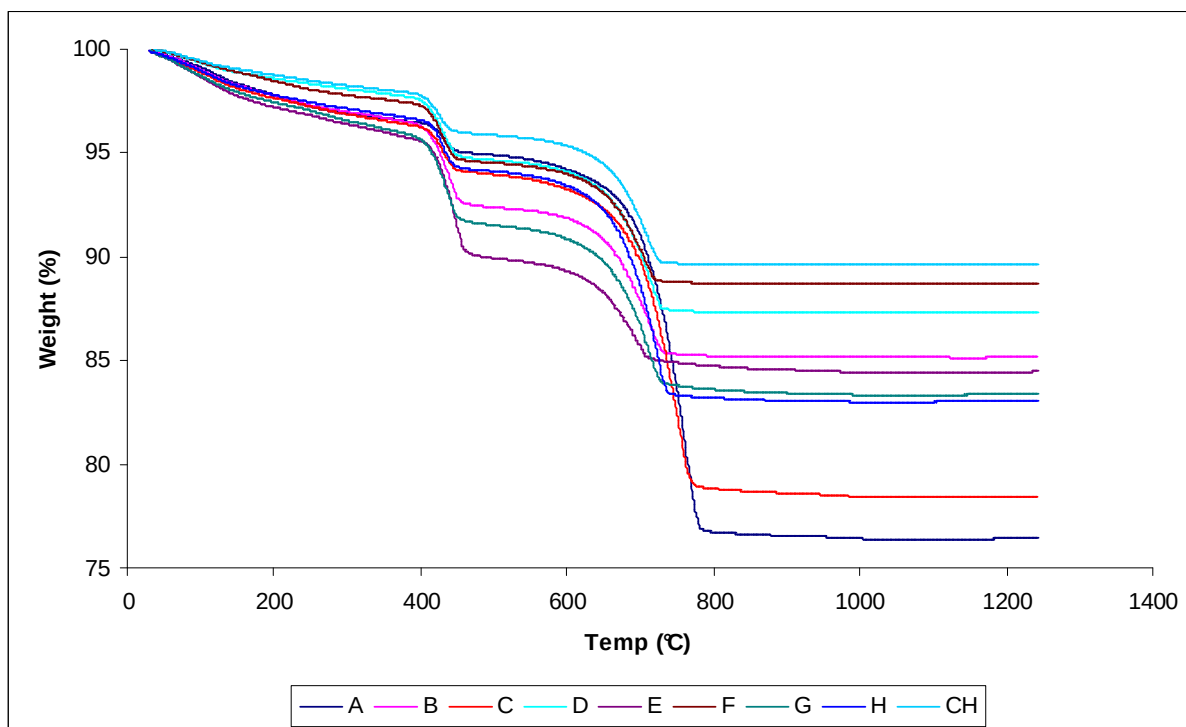
U vzorků A a C se ukazuje, že v systému zůstal zbytkový kalcit. Výpal na tuto teplotu i po dobu 4 hodin pro tento typ produktu není dostačující. Ostatní vzorky již nepřeměněný kalcit neobsahují, tudíž lze tvrdit, že časy i teploty výpalu byly dostatečné.



Obrázek 34

Průběhy DTA křivek vzorků románských cementů připravených z přírodní suroviny (po hydrataci a 28 dnech normálního zrání)

DTA analýza na obrázku 29 popisuje děje při zahřívání vzorku po hydrataci a 28 dnech zrání. Endotermický efekt kolem 450 °C ukazuje na rozklad portlanditu, endotermické efekty v rozmezí mezi 700 – 760 °C indikují rozklad kalcitu. Posunutí teplotních maxim u těchto endotermických efektů je způsobeno množstvím kalcitu ve vzorku. Vzorky vypálené na vyšší teploty a delší doby tyto maxima mají nižší, neboť obsahují pouze kalcit, který se utvořil až po hydrataci reakcí s CO_2 . Naproti tomu vzorky A a C obsahují k tomuto množství kalcitu navíc ještě navíc množství kalcitu, které se při výpalu nerozložilo.



Obrázek 35

Průběhy TG křivek vzorků románských cementů připravených z přírodní suroviny (po hydrataci a 28 dnech normálního zrání)

Z výše uvedených měření TG – DTA analýz lze určit vhodnou teplotu a dobu výpalu pro přípravu románských cementů (vzorky po výpalu). Rovněž se z grafů pro vzorky po hydrataci a 28 dnech normálního zrání dají určit produkty hydratace a následných reakcí v pevné fázi (fázových přeměn). Jde především o portlandit (Ca(OH)_2) a kalcit (CaCO_3) který vzniká v průběhu tuhnutí reakcí s CO_2 obsaženým ve vzduchu.

3.1.8. Stanovení volného vápna

U připravených cementů bylo stanoveno množství volného vápna sacharátovou metodou, která je popsána v kapitole 2.7.

Tabulka 13

Množství volného vápna v připravených románských cementech

Vzorek	A	B	C	D	E	F	G	H	CH
Vol. CaO (%)	18,90	21,57	21,55	20,97	19,31	16,27	14,49	14,53	12,73

Porovnáním údajů z tab. 13 je zřejmé, že vyšší obsah volného vápna ve vzorku B oproti A je způsobený vyšší teplotou výpalu, tj. vzorky A a C stále obsahují nerozložený kalcit. V dalším průběhu kalcinace klesá obsah volného vápna ve vzorcích pálených při teplotě 950 °C zpočátku rychleji. Množství volného vápna se vzrůstajícím časem výpalu u jednotlivých vzorků velmi přiblíží bez ohledu na teplotu. Vzorky F G H CH mají nižší obsahy

volného vápna, protože jeho přítomnost je limitována tvorbou dikalciumsilikátu (volné vápno spotřebovává při syntéze C_2S).

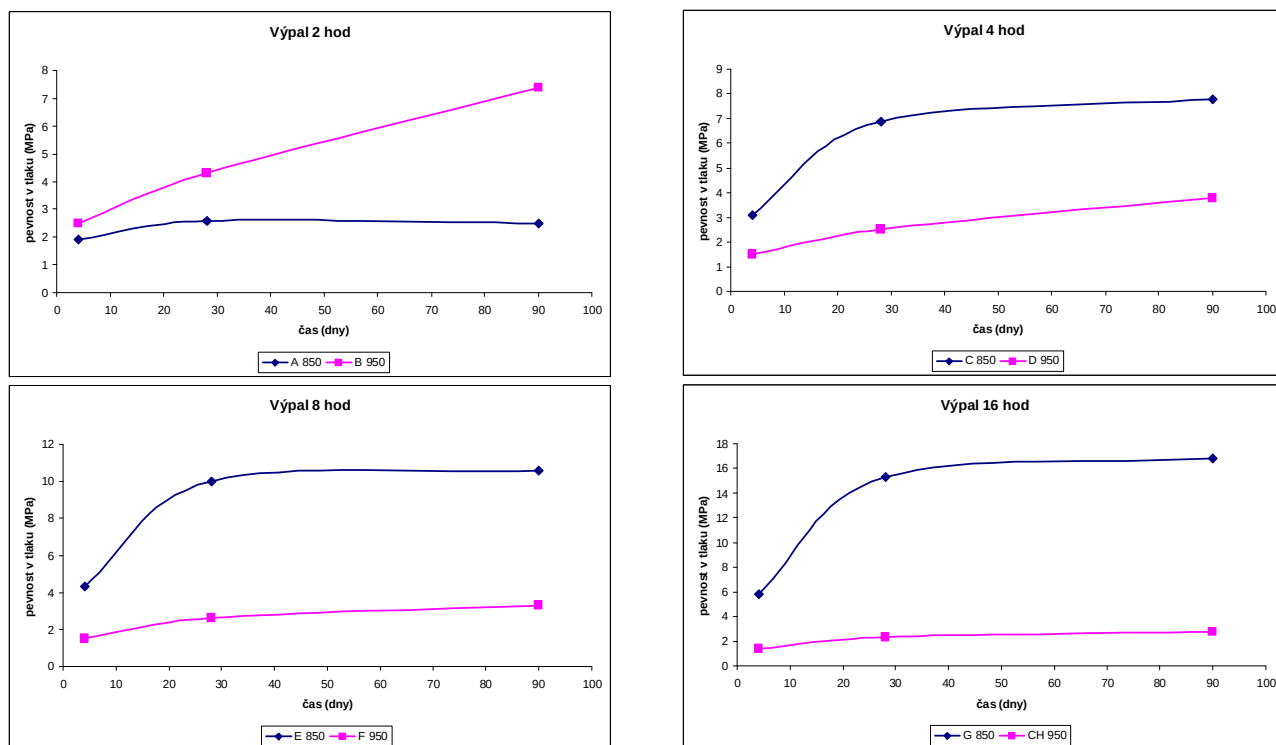
3.1.9. Měření pevností v tlaku a v tahu za ohybu

Z připravených románských cementů byla vyrobena testovací tělíska 20 x 20 x 100 mm (vždy 9 ks). Tělíska byla uložena volně na vzduchu za laboratorních podmínek po dobu 4, 28 a 90 dnů normálního zrání. Tělíska byla testována vždy po třech kusech a z hodnot na nich získaných byl vypočten průměr. Hodnoty pevností v tlaku jsou uvedeny v tabulce 12.

Tabulka 14

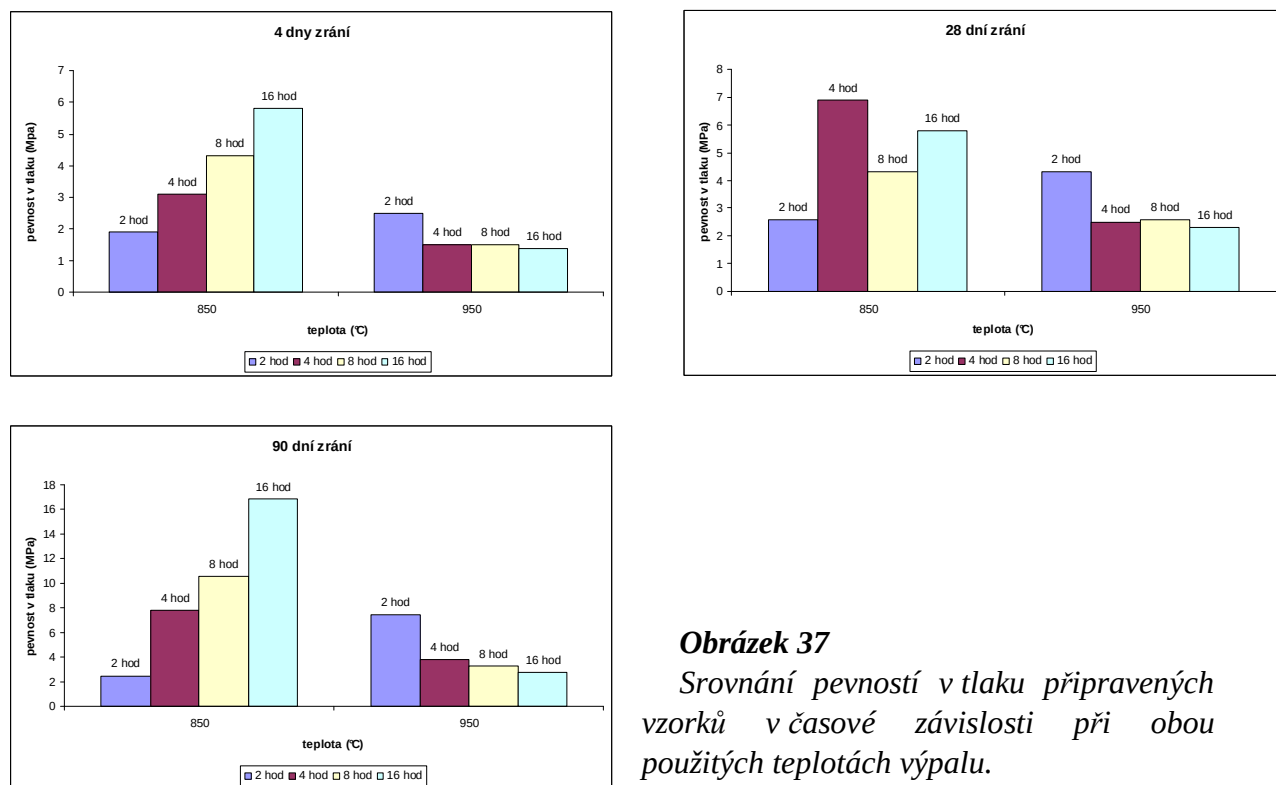
Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu u románských cementů A - CH

d	Označ.	m(g)	σ_{Po} (MPa) „ohyb“	σ_{Pd} (MPa) „tlak“	ρ (kg·m ⁻³)
4	A	53	0,4	1,9	1325
4	B	54	1,2	2,5	1350
4	C	59	1,3	3,1	1475
4	D	55	0,4	1,5	1375
4	E	58	1,7	4,3	1450
4	F	51	0,4	1,5	1275
4	G	63	1,7	5,8	1325
4	H	60	1,4	2,6	1500
4	CH	56	0,4	1,4	1400
28	A	50	1,0	2,6	1250
28	B	53	1,5	4,3	1325
28	C	54	2,3	6,9	1350
28	D	51	0,4	2,5	1275
28	E	52	2,6	10,0	1300
28	F	50	0,7	2,6	1250
28	G	56	3,6	15,3	1400
28	H	54	2,5	9,8	1350
28	CH	50	0,4	2,3	1250
90	A	49	0,6	2,5	1150
90	B	53	1,9	7,4	1325
90	C	53	3,1	7,8	1325
90	D	51	1,4	3,8	1275
90	E	53	2,6	10,6	1325
90	F	49	1,4	3,3	1150
90	G	55	3,6	16,8	1375
90	H	55	2,8	10,5	1375
90	CH	50	1,5	2,8	1250



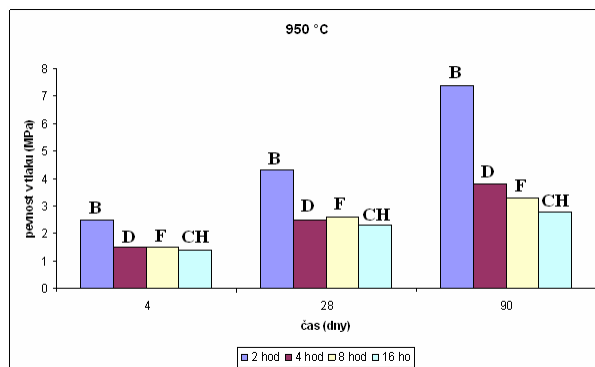
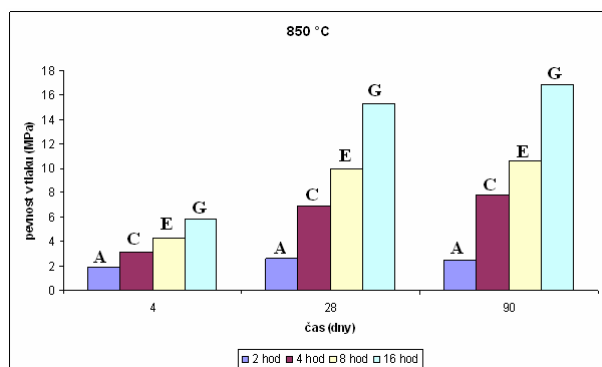
Obrázek 36

Grafické znázornění vývoje pevností v tlaku a pro vzorky románských cementů připravených z přírodní suroviny v časové závislosti. Grafy zohledňují doby výpalu při daných teplotách (850 a 950 °C)



Obrázek 37

Srovnání pevností v tlaku připravených vzorků v časové závislosti při obou použitých teplotách výpalu.



Obrázek 38

Srovnání pevností v tlaku v časové závislosti u vzorků vypálených při 850 a 950 °C

Zvážíme-li, že vzorky A, C, E, G a H jsou vypalovány při teplotě 850 °C a vzorky B, D, F a CH při teplotě 950 °C musíme konstatovat, že při obou teplotách vznikly vzorky které měly po hydrataci velice dobré pevnostní charakteristiky, ale tak i vzorky s pevnostmi v tlaku nízkými. Proto je důležité zabývat se i dobou výpalu, neboť ta také ovlivňuje fázové složení vzorku po výpalu.

Pevnosti u vzorků připravených při 850 °C jsou z počátku mírně vyšší než u vzorků připravených při 950 °C, to lze vysvětlit vyšším obsahem C_2S u vzorků vypálených na vyšší teploty, neboť dicalcium silikát je nositelem dlouhodobých pevností a tudíž je nárůst pevností u takto připravených vzorků pomalejší.

Z hlediska využití můžeme říci, že pro konstrukční účely a malty jsou využitelné vzorky C, E, G a H (pouze v tab 14). (zde je u těchto materiálu požadováno pevností v tlaku 8 – 15 MPa. Ostatní připravené vzorky by se z hlediska pevnostních charakteristik uplatnily jako omítky)

3.2. Příprava románských cementů ze standardních vápenců s přidavkem antuky

Tato kapitola se zabývá možnostmi přípravy románských cementů z přírodních vápenců, které se používají k výrobě páleného vápna. Pro experimenty byly zvoleny dva vápence. Vysoce čistý a kvalitní vápenec z lomu ve Vitošově a pro srovnání méně kvalitní vápenec z lomu v Líšni (Brno), který je v současnosti uzavřen vzhledem k tomu, že mokrá způsob výroby cementu v Maloměřické cementárně, která tento vápenec používala, nebyl energeticky rentabilní. Rozdíl ve složení, jak dokumentuje srovnání tabulek 15 a 16, se projevuje výrazněji jen u obsahu Al_2O_3 avšak obsah CaO jako majoritní složky je skoro stejný a ostatní minoritní složky se v absolutních číslech liší relativně málo.

Vzhledem k fázovému a chemickému složení použité antuky byla teplota výpalu zvolena na $950\text{ }^\circ\text{C}$. Použitá alternativní surovina (antuka) obsahovala poměrně velké množství živců (tab 17 a Obr. 39), jenž posouvají teploty vzniku eutektik směrem dolů.

Tabulka 15

Chemické složení použitého vitošovského vápence (obsah v % hm)

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	MnO	MgO
0,15	0,01	0,08	0,11	0,01	0,004	0,34
CaO	Na_2O	K_2O	ztr.žih.	SO_3 celk		CELKEM
55,52	<0,001	0,016	43,76	0,02		100,02

Tabulka 16

Chemické složení použitého líšeňského vápence (obsah v % hm)

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	MnO	MgO
0,43	0,01	0,30	0,14	0,02	0,013	0,33
CaO	Na_2O	K_2O	ztr.žih.	SO_3 celk		CELKEM
55,17	0,005	0,028	43,57	0,02		100,04

Cílem bylo vytipovat na základě informací v literárních pramenech a z experimentálních dat předchozí kapitoly, druhotnou surovinu s vhodným chemickým a mineralogickým složením, která by vnášela také „chybějící oxidy“ pro vhodné fázové složení a zabarvení produktů. Z řady potencionálně možných surovin, byla zvolena antuka jejíž složení je uvedeno v tabulce 17.

Tabulka 17

Chemické složení použité antuky (obsah v % hm)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	MgO
45,89	0,72	13,95	5,12	0,17	0,06	6,19
CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ztr.žih.			CELKEM
14,68	0,80	2,56	8,89			99,03

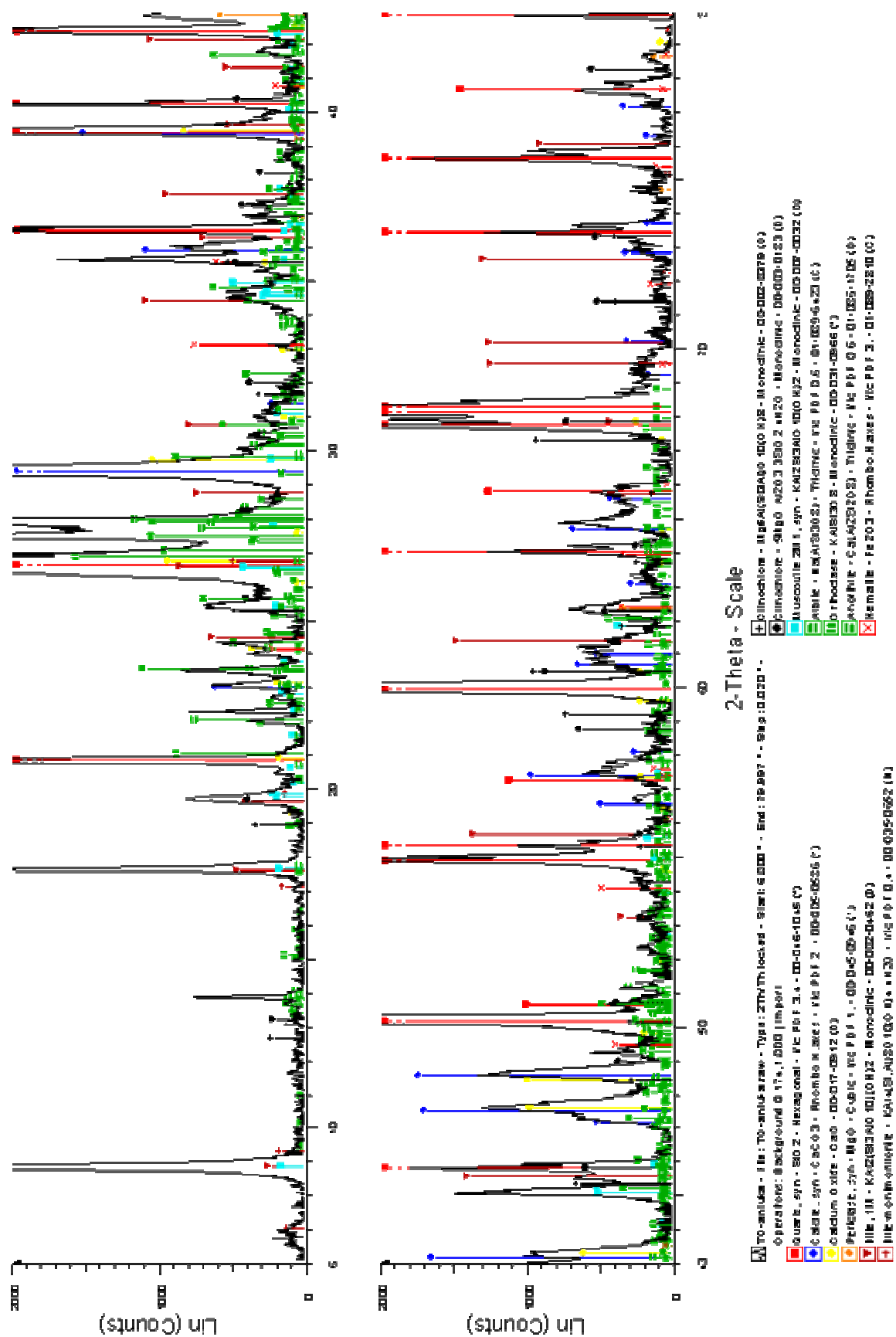
Z chemické analýzy prováděné metodou ICP – OES (emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou) je zřejmé přídavky tohoto typu sekundární suroviny zvyšují obsah silikátů, aluminátů a feritů. Je zřejmé, že tento materiál bude vzhledem k obsahu těchto složek přispívat k tvorbě hydraulických fází i když je potřebné konstatovat, že vyšší obsah feritů, který hraje úlohu v barevnosti produktů může posouvat horní limit vypalovací teploty k nižším hodnotám, protože je známo, že teploty tání kalcium feritů se pohybují těsně nad teplotou 1200 °C a možná eutektika budou spékací proces urychlovat.

Množství přidávané antuky bylo zvoleno tak, aby odpovídala množství konkrétního oxidu na který byla korekce prováděna (SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃). Z hlediska složení antuky nebylo dosaženo stejných hodnot hydraulických modulů jako u přírodní suroviny Kuroviny. Výsledky ICP – OES analýzy, kde se sledovaly obsahy minoritních složek slouží jako první data pro řízení barevných odstínů románských cementů, kde se předpokládá využití také jako materiál pro výtvarná díla.

Testovány byly moučky, kde přídavek antuky byl přepočten tak, aby odpovídal množství SiO₂, dále Al₂O₃ a Fe₂O₃. Tyto moučky byly vypalovány při 950 °C po dobu 8 hodin. Teplota i doba výpalu byla stanovena dle zjištěných výsledků TG - DTA analýzy, RTG práškové difrakční analýzy a dalších metod uvedených v kapitole 2.2.

Vzorky byly označeny podle lokality (LIS - Líšeň, VIT - Vitošov) a oxidu, na který byla korekce provedena (například LIS Al – Líšeň , Al₂O₃). V následujících tabulkách se uvádí složení jednotlivých vápenců a použité antuky.

Podle hodnot uvedených v tabulkách bylo vypočteno potřebné množství antuky, která byla přidána k vápenci. Výpočty byly prováděny vždy na 300 g vápence a byly zohledněny i hodnoty obsahu jednotlivých složek přímo ve vápenci. Množství přidané antuky udává následující tabulka 18.



Obrázek 39
RTG práškový difraktogram použité antuky

Tabulka 18

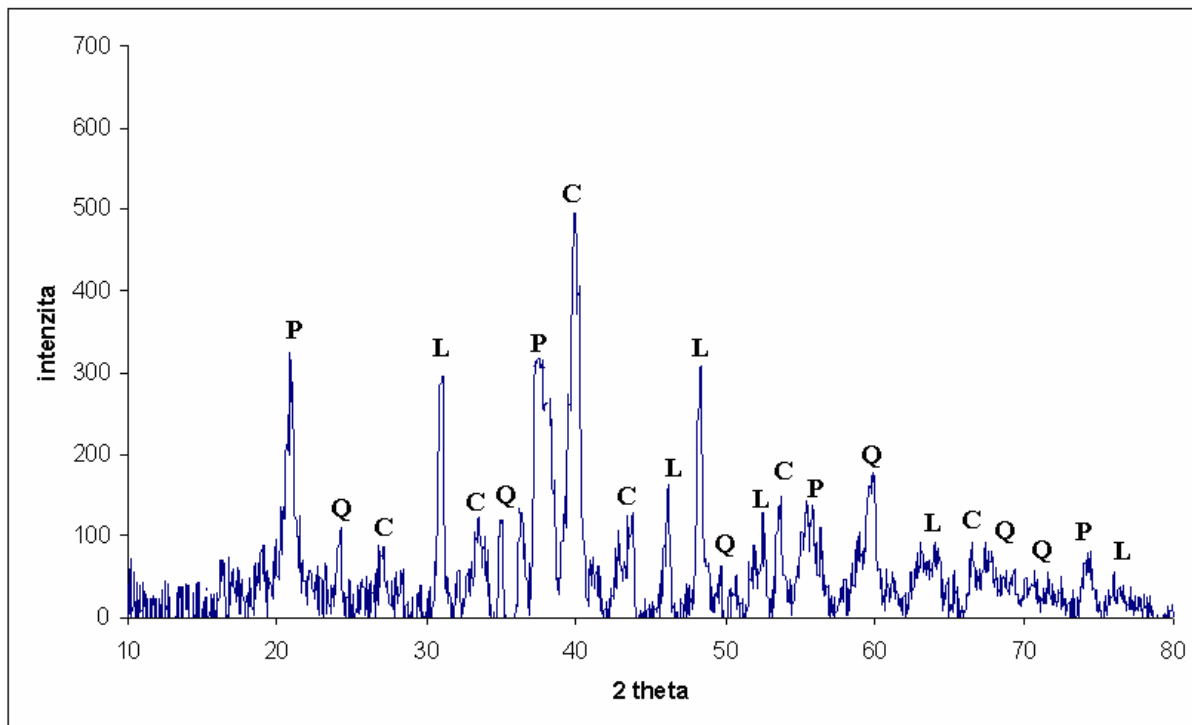
Vypočtené hodnoty korekcí antuky pro přípravu románských cementů

Vápenec	Líšeňský vápenec		Vitošovský vápenec	
Složka	Vápenec (g)	Antuka (g)	Vápenec (g)	Antuka (g)
Dle SiO_2	300	165	300	165
Dle Fe_2O_3	300	123	300	123
Dle Al_2O_3	300	55	300	55

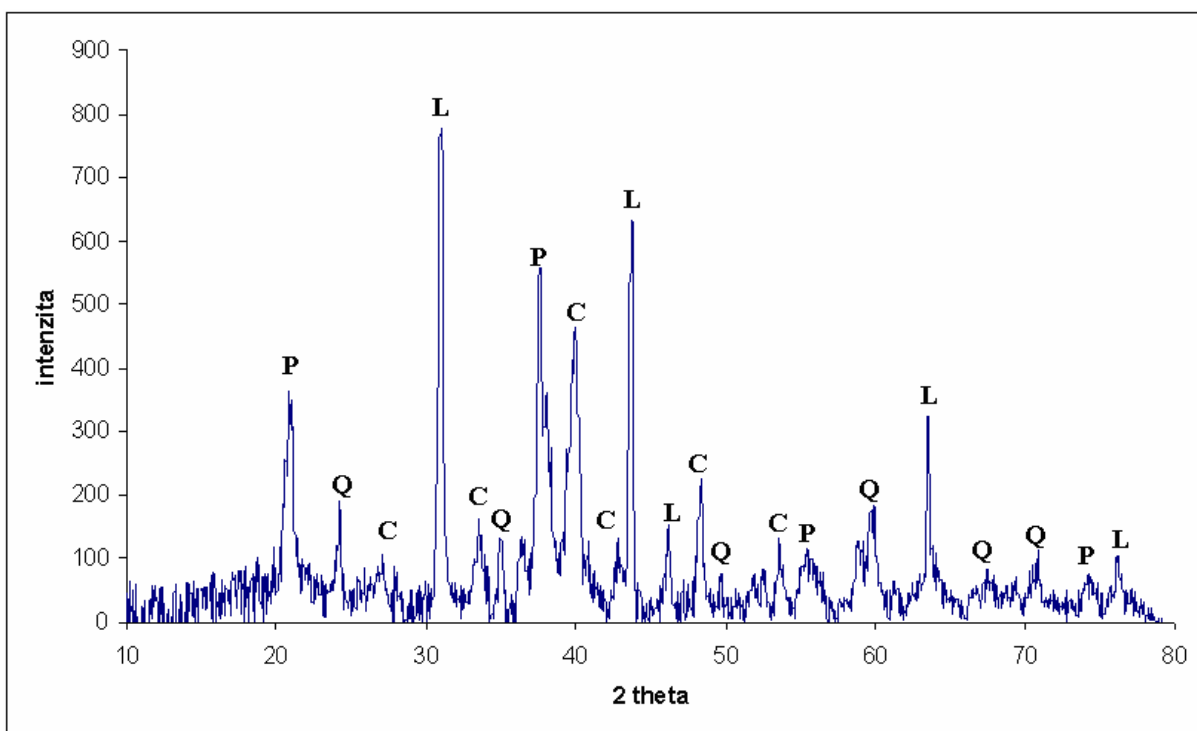
Po výpalu byly připravené vzorky románských cementů zváženy a byly u nich provedeny příslušné analýzy (jako v případě románských cementů v kapitole 2.2).

3.2.1. Charakterizace vzorků rentgenovou práškovou difrakční analýzou

I v tomto případě byla provedena RTG prášková difrakční analýza vzorků po výpalu. Následně TG – DTA analýzy vzorků po po hydrataci a 28 dní normálního zrání (kapitola 3.2.1.).

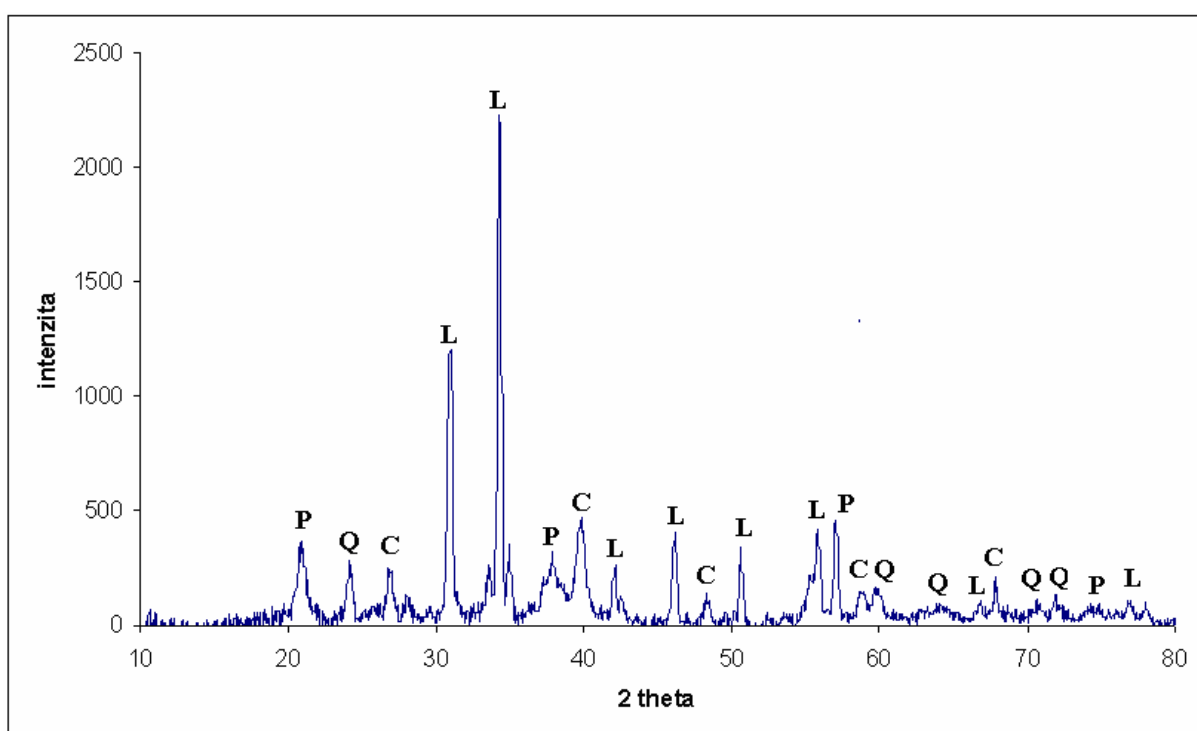
**Obrázek 40**

Rtg.práškový difraktogram vzorku LIS – Al



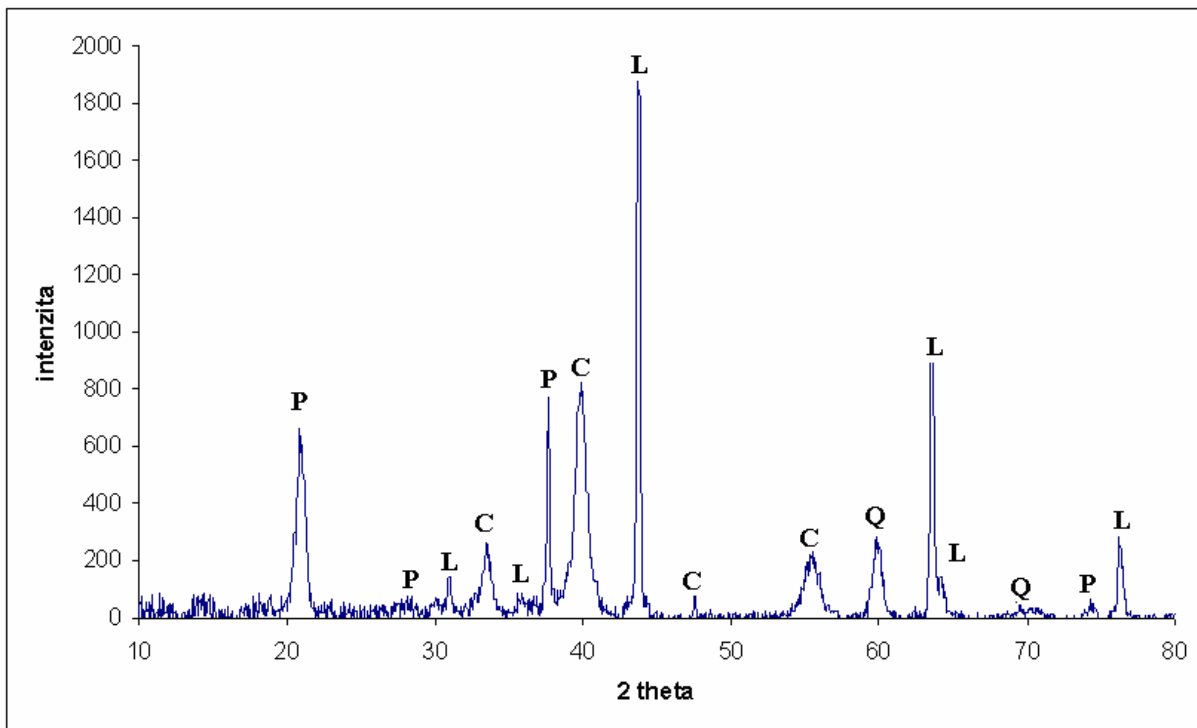
Obrázek 41

Rtg.práškový difraktogram vzorku LIS – Fe

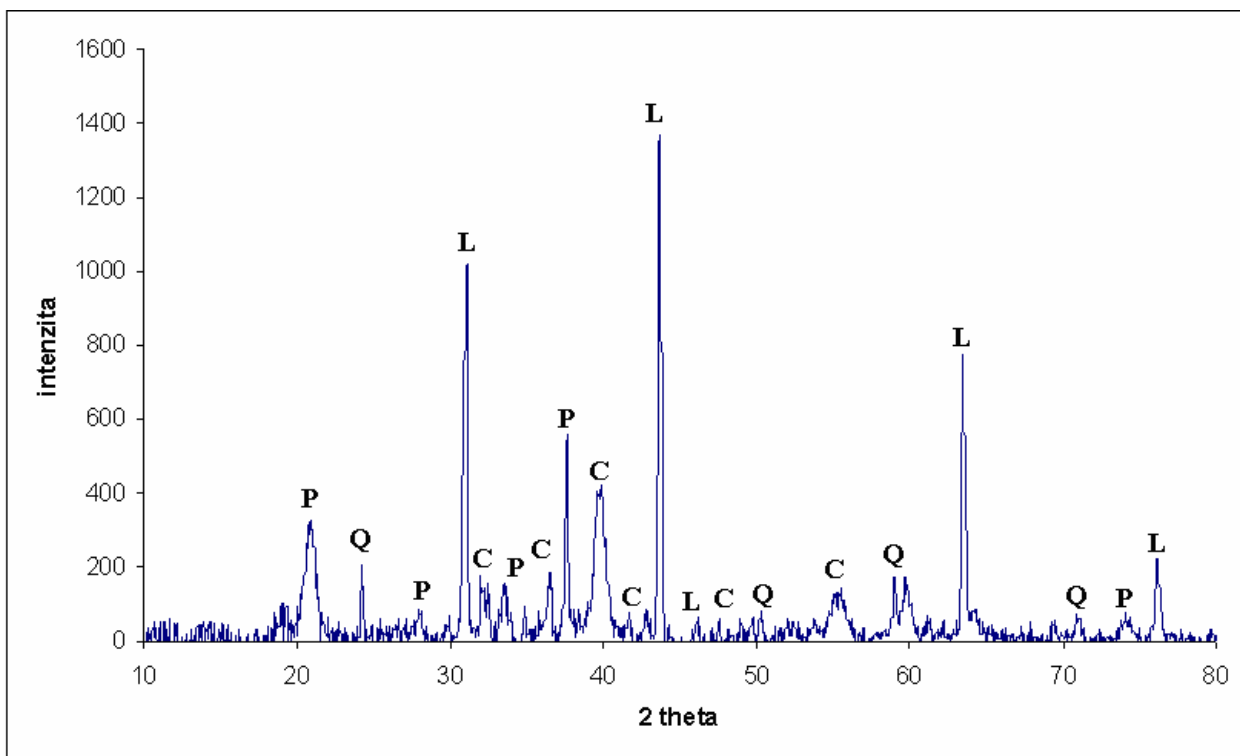


Obrázek 42

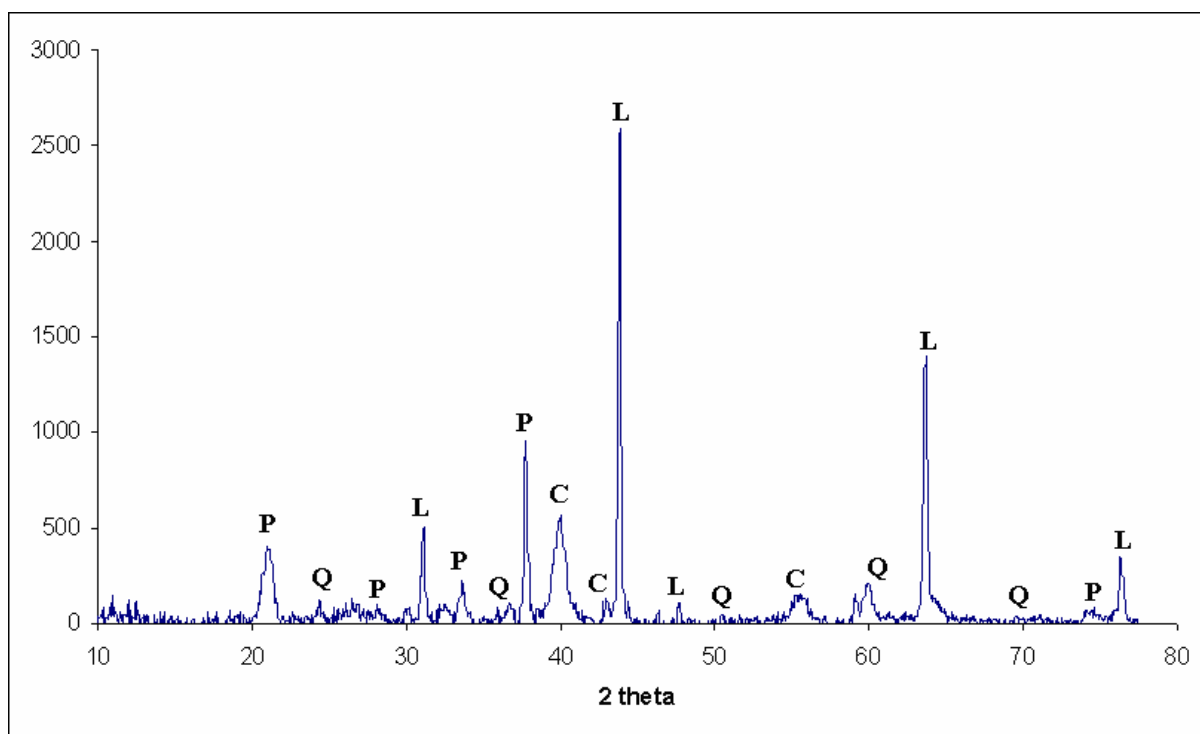
Rtg.práškový difraktogram vzorku LIS – Si



Obrázek 43
Rtg.práškový difraktogram vzorku VIT – Al



Obrázek 44
Rtg.práškový difraktogram vzorku VIT – Fe



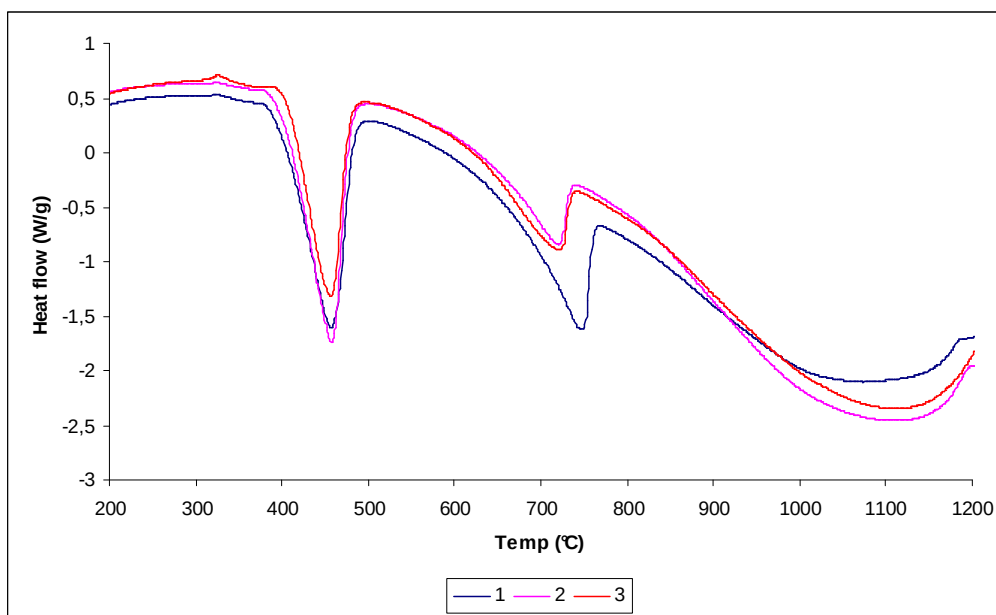
Obrázek 45

Rtg.práškový difraktogram vzorku VIT – Si

Výše uvedené difraktogramy udávají fázové složení připravených románských cementů. Jak je z výše uvedených grafů patrné ve všech případech kdy bylo přidáno antuky vznikl dikalcium silikát a jeho množství se v závislosti na množství přidávané antuky prakticky nemění.

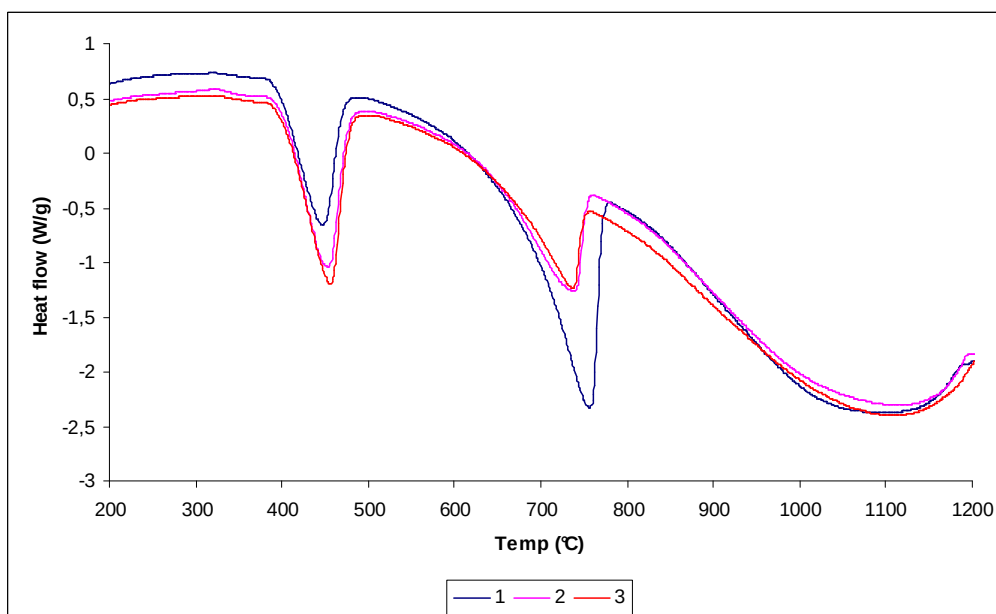
3.2.2. Charakterizace vzorků TG – DTA analýz po hydrataci

Následující kapitola udává TG a DTA analýzy pouze po hydrataci a 28 dnech zrání volně při lab. podmínkách. Všechny vzorky byly vypalovány po dobu 8 hodin při teplotě 950 °C. Protože se při těchto podmínkách rozložil všechny vápenec analýza touto metodou pro vzorky po výpalu byla již bezpředmětná.



Obrázek 46

Průběhy DTA křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přísádkem antuky po hydrataci a 28 dnech zrání, 1 – VIT Al, 2 – VIT Fe, 3- VIT Si

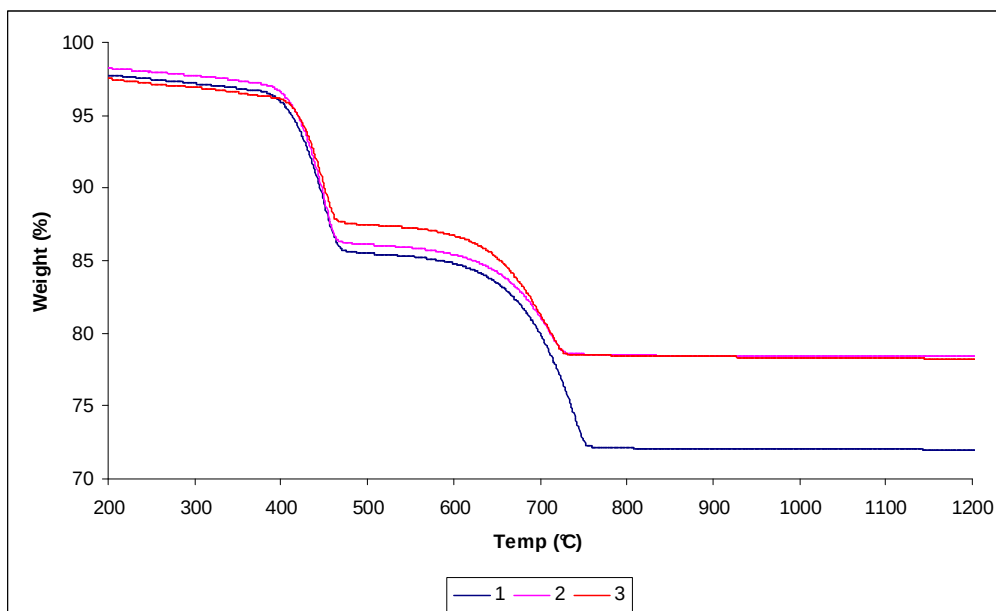


Obrázek 47

Průběhy DTA křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přísádkem antuky po hydrataci a 28 dnech zrání; 1 – LIS Al, 2 – LIS Fe, 3- LIS Si

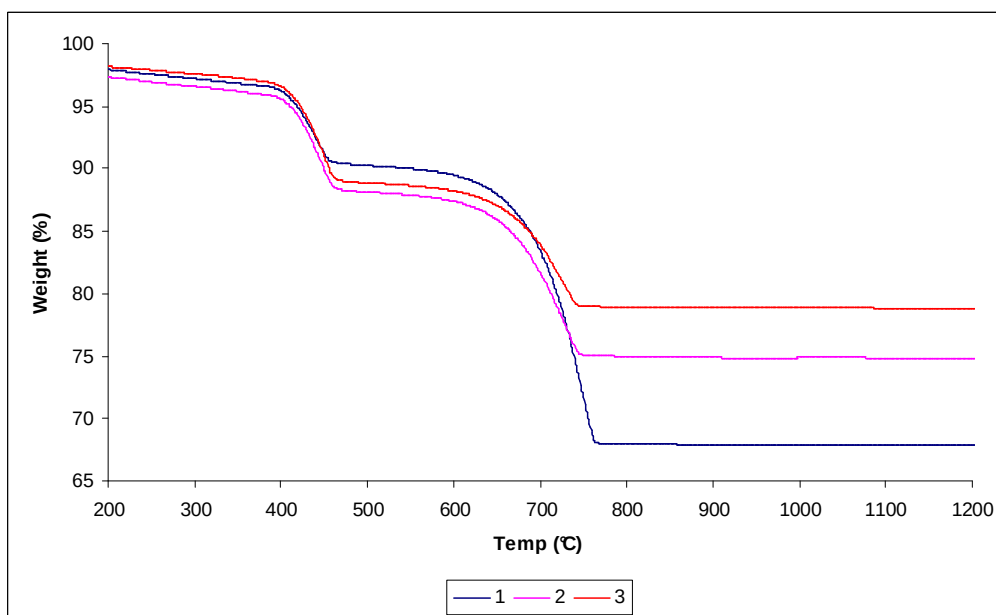
Průběh DTA křivek po hydrataci a 28 dnech zrání je charakterizován endotermou při 450 °C kdy dochází k rozkladu portlanditu, další endoterma na 750 °C patří rozkladu kalcitu vzniklého po hydrataci reakcí s CO₂. začínající exoterma na 1100 °C patří počátku vzniku mulitu.

TG analýzy ukazují kolik po hydrataci a zrání bylo ve vzorcích portlanditu a reakcí se vzdušným CO₂ vzniklého kalcitu. Portlanditu odpovídá hmotnostní skok mezi 400 450 °C a kalcitu druhý skok v rozmezí teplot 650 – 750°C.



Obrázek 48

Průběhy TG křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem antuky po hydrataci a 28 dnech zrání; 1 – VIT Al, 2 – VIT Fe, 3- VIT Si



Obrázek 49

Průběhy DTA křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem antuky po hydrataci a 28 dnech zrání; 1 – LIS Al, 2 – LIS Fe, 3- LIS Si

3.2.3. Stanovení obsahu volného vápna ve vzorcích románských cementů na bázi antuky

Tabulka 19

Obsahy volného CaO v románských cementech připravených z mouček s obsahem antuky

Vzorek	LIS-čist.	LIS-Al	LIS-Fe	LIS-Si
Vol CaO (%)	95,67	23,56	25,47	20,73
Vzorek	VIT-čist.	VIT-Al	VIT-Fe	VIT-Si
Vol CaO (%)	98,97	26,82	29,65	22,64

Tabulka 19 udává obsah volného vápna v připravených vzorcích. Množství volného vápna je u všech připravených vzorků o dost nižší, než udává stechiometrie. To dokládá tvrzení práškové difraktografie o vzniku C_2S .

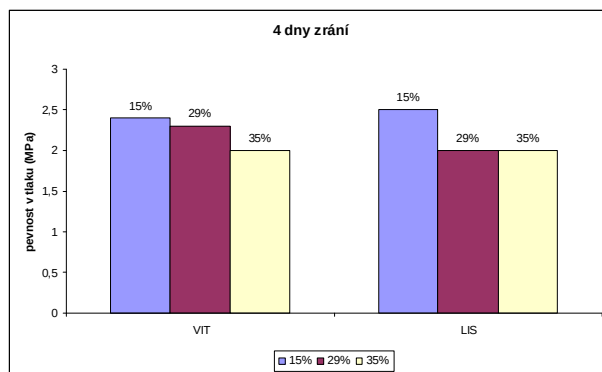
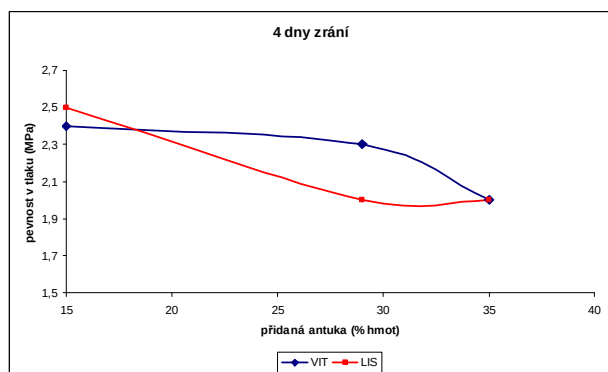
3.2.4. Měření pevností v tlaku a v tahu za ohybu

Z připravených románských cementů byla vyrobena testovací tělíska 20 x 20 x 100 mm (vždy 9 ks). Ta byla testována vždy po třech kusech a ze získaných hodnot byl vypočten průměr. Testování probíhalo u vzorků po 4, 28 a 90 dnech normálního zrání. Tělíska byla uložena volně na vzduchu za laboratorních podmínek.

Tabulka 20

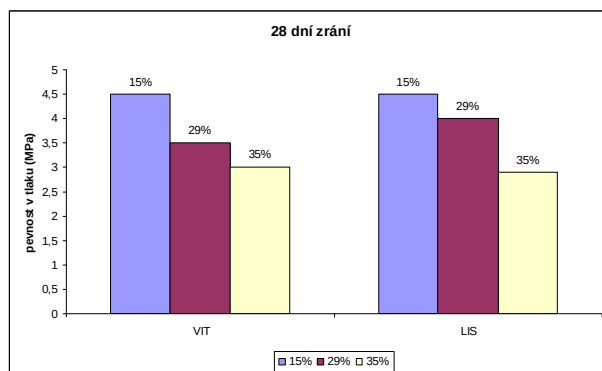
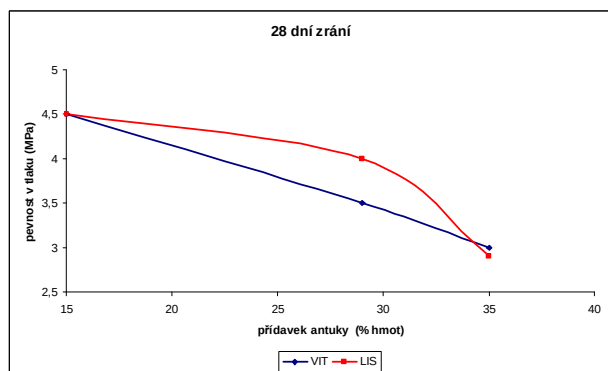
Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu u románských cementů LIS a VIT s přídavkem antuky

d	Označ.	m(g)	σ_{Po} (MPa) „ohyb“	σ_{Pd} (MPa) „tlak“	ρ (kg·m ⁻³)
4	LIS-Si	45	1,5	2,0	1125
4	LIS-Al	45	1,3	2,5	1125
4	LIS-Fe	46	0,6	2,0	1150
4	VIT-Si	49	0,6	2,0	1225
4	VIT-Al	40	0,5	2,4	1000
4	VIT-Fe	44	1,3	2,3	1100
28	LIS-Si	39	1,1	2,9	975
28	LIS-Al	35	1,5	4,5	875
28	LIS-Fe	34	1,1	4,0	850
28	VIT-Si	36	1,0	3,0	900
28	VIT-Al	31	1,0	4,5	775
28	VIT-Fe	39	1,0	3,5	975
90	LIS-Si	39	1,3	4,1	975
90	LIS-Al	35	1,5	4,9	875
90	LIS-Fe	33	1,5	4,6	825
90	VIT-Si	36	1,5	4,1	900
90	VIT-Al	31	1,5	4,8	775
90	VIT-Fe	39	1,2	4,3	975



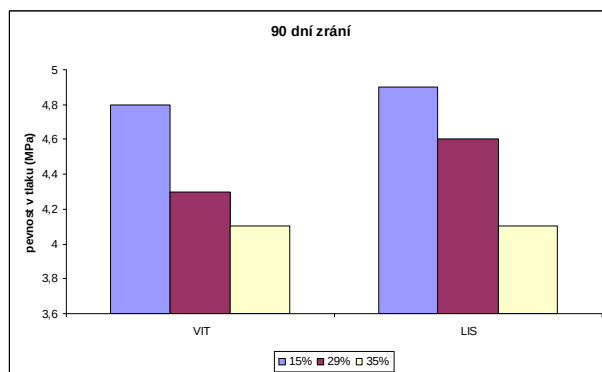
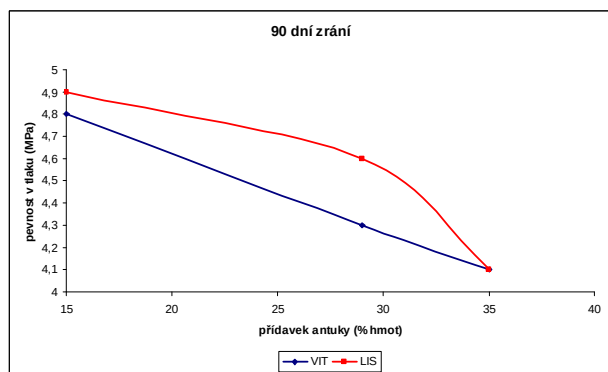
Obrázek 50

Srovnání pevností v tlaku po 4 dnech zrání u vzorků románských cementů připravených korekcí vápenců antukou v závislosti na množství přidané antuky. (35 % - korekce na SiO_2 , 29 % korekce na Fe_2O_3 , 15 % korekce na Al_2O_3)



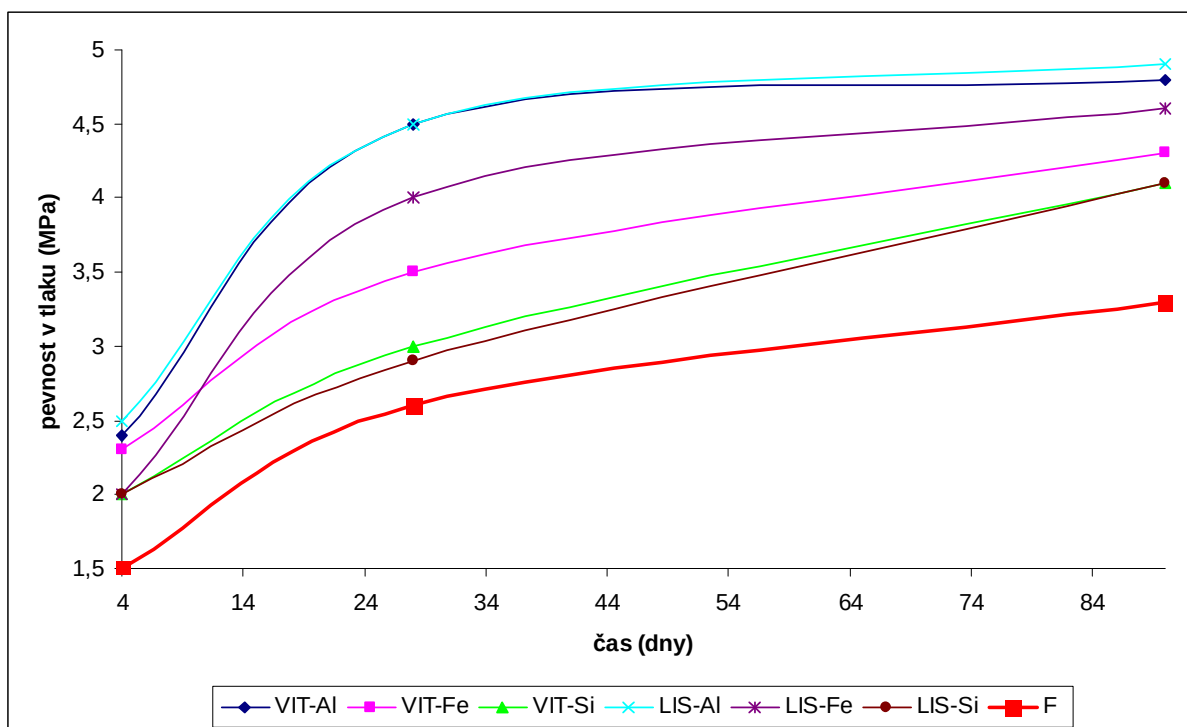
Obrázek 51

Srovnání pevností v tlaku po 28 dnech zrání u vzorků románských cementů připravených korekcí vápenců antukou v závislosti na množství přidané antuky. (35 % - korekce na SiO_2 , 29 % korekce na Fe_2O_3 , 15 % korekce na Al_2O_3)



Obrázek 52

Srovnání pevností v tlaku po 90 dnech zrání u vzorků románských cementů připravených korekcí vápenců antukou v závislosti na množství přidané antuky. (35 % - korekce na SiO_2 , 29 % korekce na Fe_2O_3 , 15 % korekce na Al_2O_3)



Obrázek 53

Celkový přehled vývoje pevností v tlaku v časové závislosti. Jednotlivé korekce odpovídají přiřazení dle tabulky 17. (35 % - korekce na SiO_2 , 29 % korekce na Fe_2O_3 , 15 % korekce na Al_2O_3)

Pevnosti v tlaku u vzorků připravených z vápenců korektovaných antukou se mezi sebou nijak výrazně neliší, obecně lze tvrdit, že nejlépe dopadly vzorky korektované na množství Al_2O_3 , nejnižších pevností pak dosáhly vzorky korektované na SiO_2 .

To je způsobeno množstvím přidané antuky, je zde trend čím více antuky tím nižší pevnosti. Za tímto faktem stojí množství vzniklého dikalciumsilikátu, které je úměrné tomu kolik antuky bylo do systému vneseno

Obrázek 53 uvádí vývoj pevností v tlaku v časové závislosti, pro porovnání pevnostních charakteristik je zde uveden i vývoj pevností v tlaku pro románský cement připravený za stejných podmínek (950 °C, 8 h), ale z kurovické suroviny. Tato srovnávací křivka nabývá nižších pevností než všechny testované vzorky připravené z vápenců korektovaných antukou. Pravděpodobně je to vinou pomalu hydratujícího dikalciumsilikátu, kterého bylo v tomto vzorku bylo více a vzorky byly testovány jen po dobu 90 dnů.

Všechny takto připravené vzorky měly odpovídající teplou mírně okrovou barvu což je pro románské cementy typické.

3.3. Příprava románských cementů ze standardních vápenců s přidavkem kaolinu „Thermal“

Jako další vhodná surovina pro modifikaci surovinové moučky byl vybrán kaolin z ložiska Božičany (Sedlecký kaolin, a.s.). „Thermal“ jak je tento materiál producentem nazýván, je v současnosti zatím bez zásadního využití díky svému znečištění jinými fázemi.

Výsledky ICP – OES analýzy jsou uvedeny v tabulce 21. Na rozdíl od antuky se ve sledovaném kaolinu objevuje výrazně vyšší množství Al_2O_3 , Fe_2O_3 a MgO , naopak nižší je obsah SiO_2 . Ztráty žíháním odpovídají obsahu kaolinitu.

Tabulka 21

Chemické složení kaolinu „Thermal“

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO
63,50	0,13	23,62	0,40	0,12	0,50
CaO	Na_2O	K_2O	ztr.žíh.		CELKEM
1,10	0,35	3,00	7,35		99,97

Podle hodnot uvedených v tabulkách chemického složení vápenců v tabulkách 15 a 16 bylo vypočteno potřebné množství „Thermalu“, které bylo přidáno k vápenci. Stejně jako v případě antuky byly výpočty byly prováděny vždy na standardní množství vápence (300 g) a do výpočtu byly zahrnuty obsahy jednotlivých složek přímo ve vápenci. Množství přidaného „Thermalu“ udává následující tabulka.

Tabulka 22

Vypočtené hodnoty korekcí kaolinu Thermal pro přípravu románských cementů

Vápenec	Líšeňský vápenec		Vitošovský vápenec	
Složka	Vápenec (g)	Thermal (g)	Vápenec (g)	Thermal (g)
dle SiO_2	300	120	300	120
dle Al_2O_3	300	36	300	36

Množství přidávaného kaolinu bylo zvoleno tak, aby vždy odpovídalo množství přidaného oxidu obsaženého v korekční surovině a shodovalo se s obsahem téhož oxidu v surovině přírodní (Kurovině). Testovány byly moučky, kde přídavek kaolinu byl přepočten tak, aby odpovídal množství SiO_2 , a Al_2O_3 . Moučky byly homogenizovány a vypalovány při 850 °C a 950 °C po dobu 8 hodin. Teplota i doba výpalu byla stanovena podle předešlých experimentů a aktuálního složení přidávaného kaolinu Thermal (tab.21).

V tomto případě nebyly připravovány vzorky s přepočtem na Fe_2O_3 , neboť jak ukázal výpočet bylo by nutné ke 300 g vápence přidávat 1270 g „Thermalu“ a hodnota silikátového

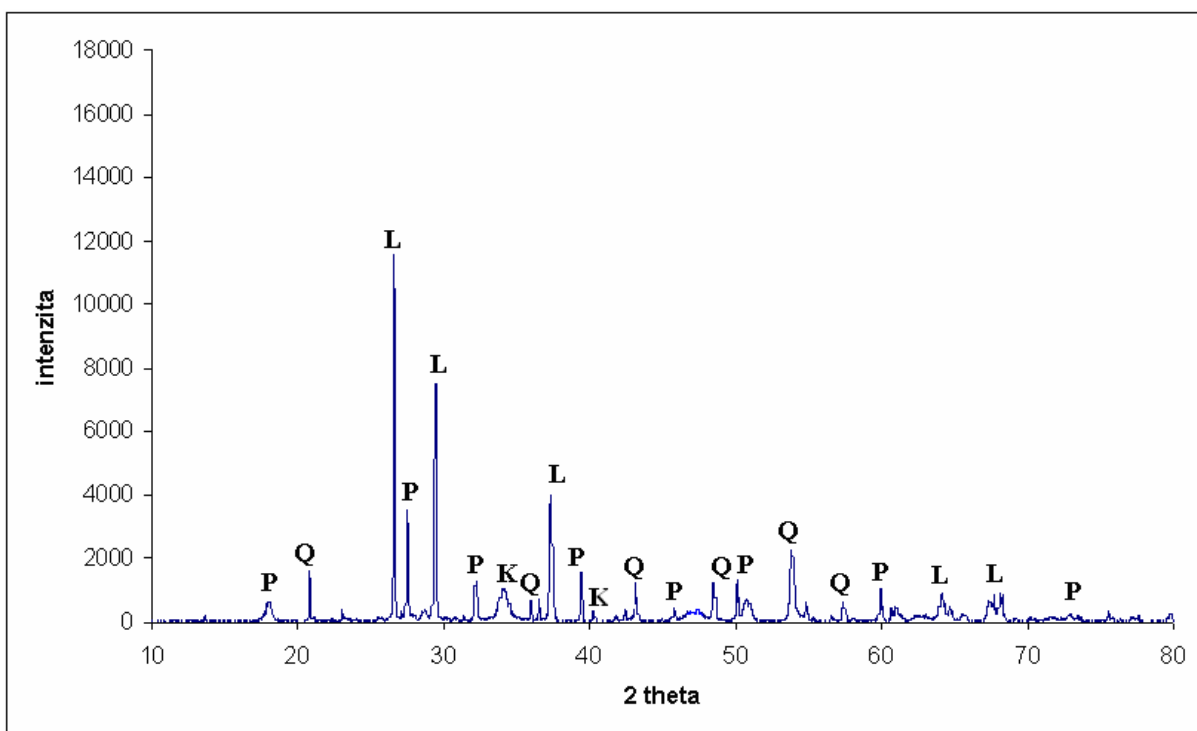
modulu by byla daleko mimo požadovaný interval. To bylo způsobeno velmi nízkým obsahem Fe_2O_3 v „Thermalu“ (0,40 %).

Vzorky byly označeny lokalitou a označením pro kaolin „Thermal“ jako LTH (líšeňský vápenec s Thermalem) a VTH (vitošovský vápenec s Thermalem), symbolem oxidu na který byla korekce provedena a hodnotou teploty.

Po výpalu byly připravené románské cementy zváženy a byly u nich provedeny příslušné analýzy jako v případě románských cementů korigovaných antukou (kapitola 3.2.). Výsledky analýz jsou uvedeny dále v textu.

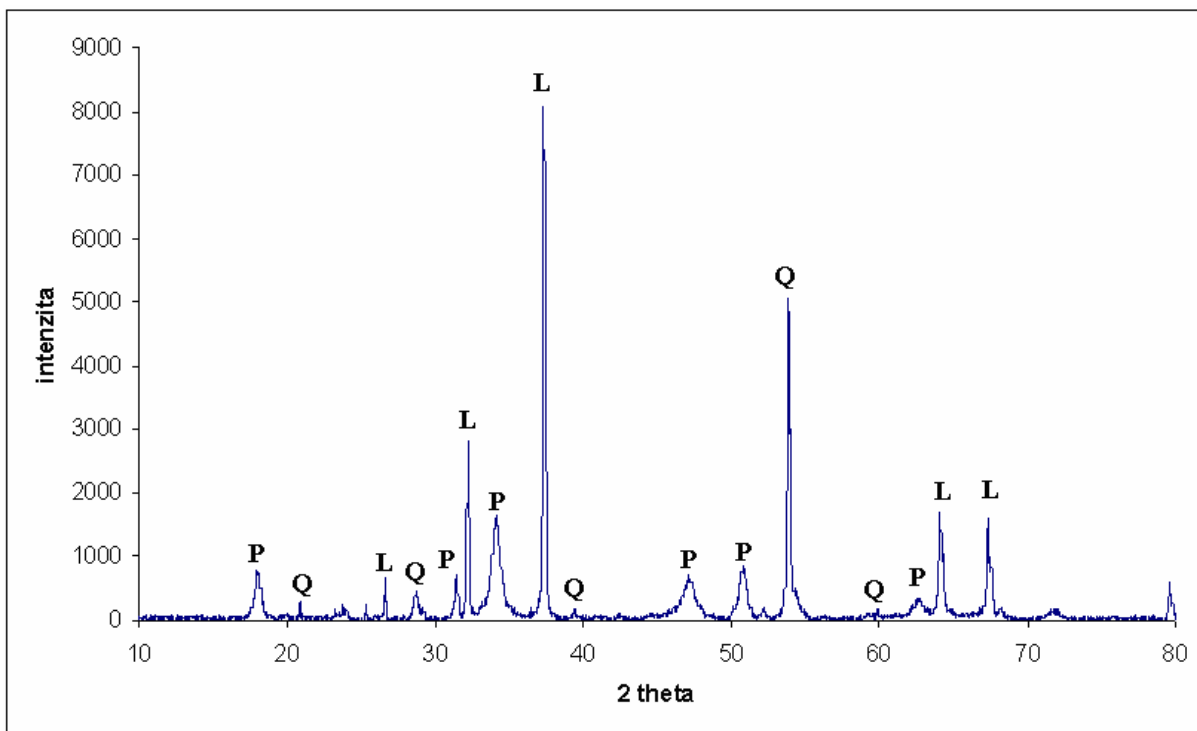
3.3.1. Rentgenová prášková difrakční analýza produktů po výpalu

Podobně jako v předchozích experimentech byla provedena charakterizace vzorků po výpalu pomocí práškové difrakční rentgenové analýzy u vzorků po výpalu a také po hydrataci po 28 dnech normálního zrání volně při laboratorních podmínkách.

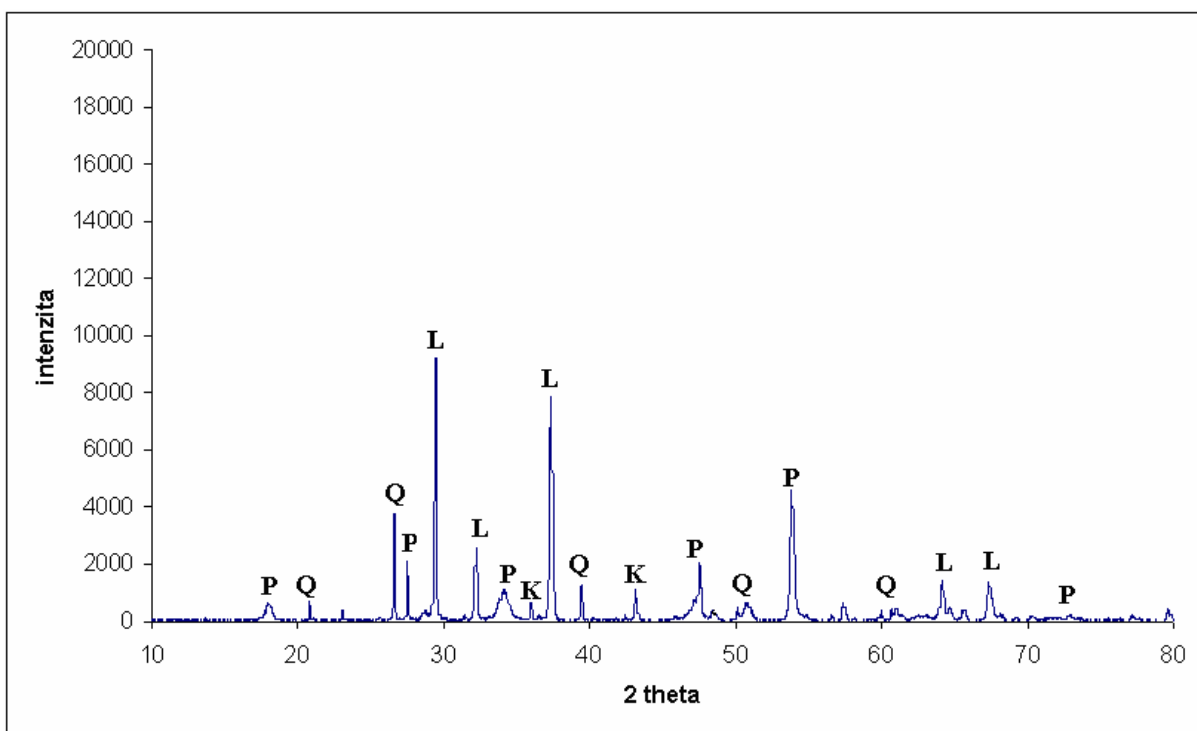


Obrázek 54

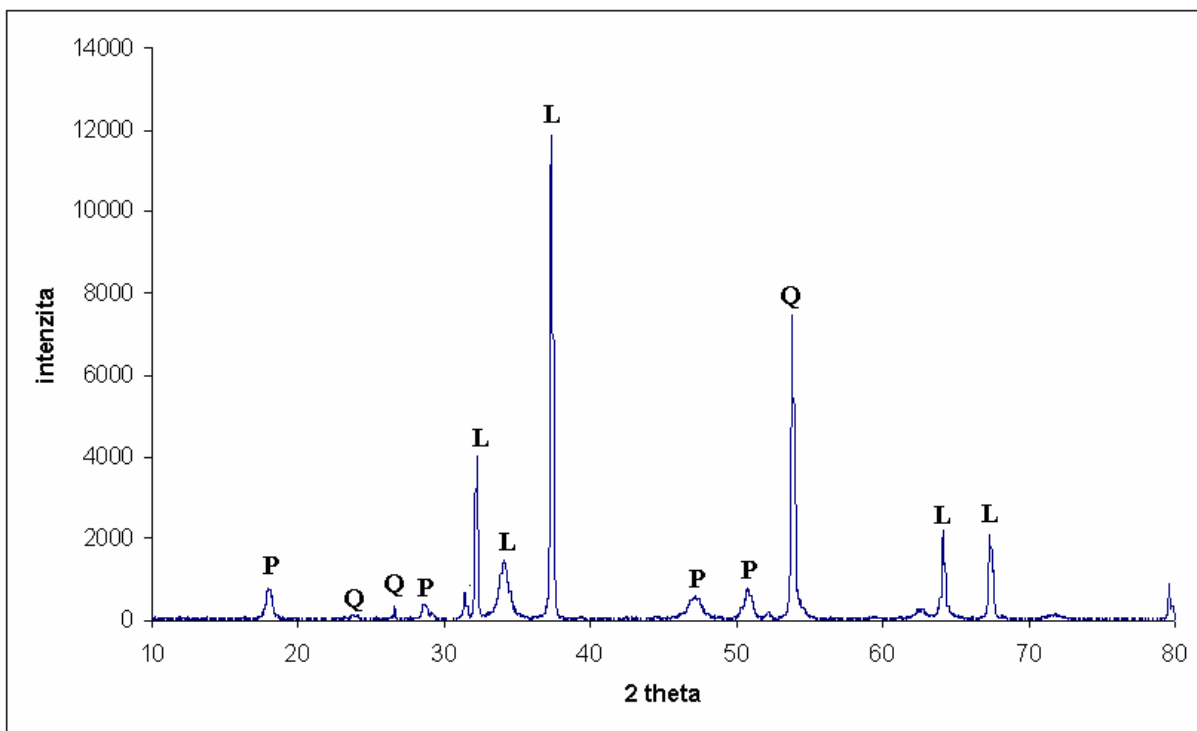
Rtg.práškový difraktogram vzorku VTH- Si 850



Obrázek 55
Rtg.práškový difraktogram vzorku VTH-Si 950

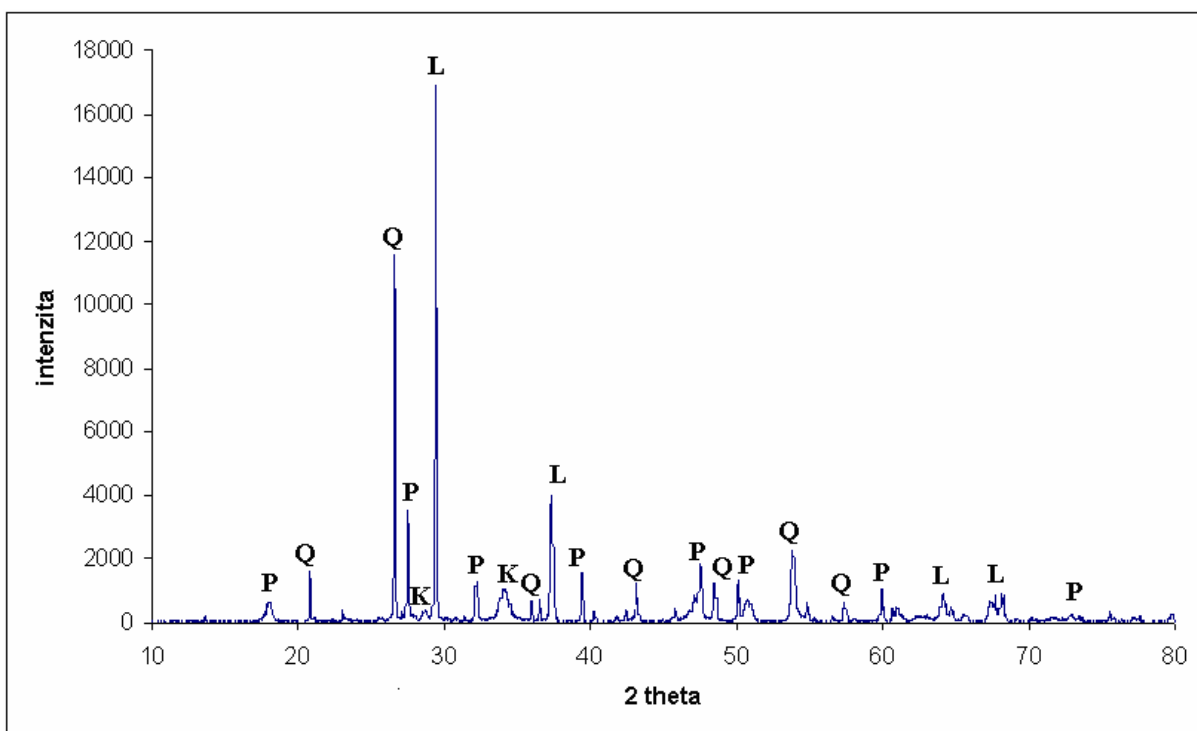


Obrázek 56
Rtg.práškový difraktogram vzorku VTH-Al 850



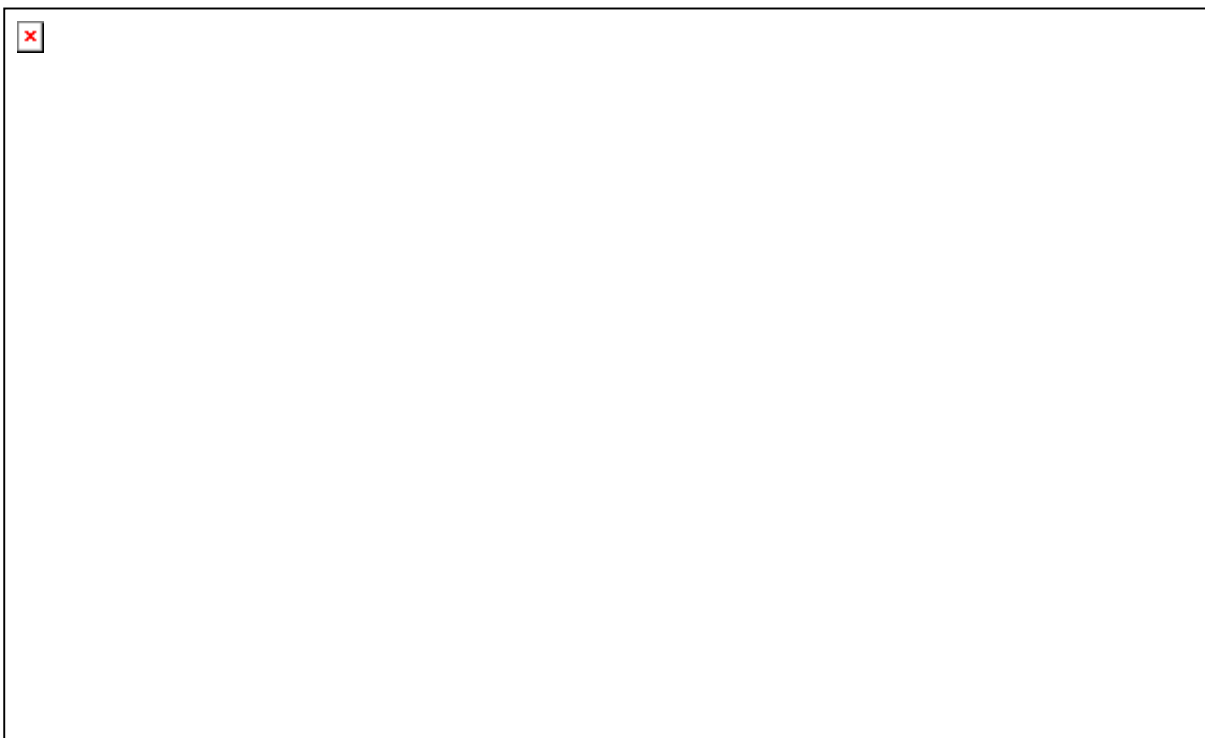
Obrázek 57

Rtg.práškový difraktogram vzorku VTH-Al 950



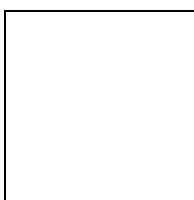
Obrázek 58

Rtg.práškový difraktogram vzorku LTH-Si 850



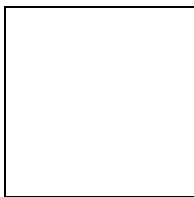
Obrázek 59

Rtg.práškový difraktogram vzorku LTH-Si 950



Obrázek 60

Rtg.práškový difraktogram vzorku LTH-Al 850



Obrázek 61

Rtg.práškový difraktogram vzorku LTH-Al 950

Na uvedených difraktogramech je možno sledovat vývoj fázového složení při různých teplotách (850 °C, 950 °C) a složeních (29 % hmot. při korekci na SiO_2 a 10 % hmot. při korekci na Al_2O_3) vstupních mouček u vzorků umělých románských cementů připravených na bázi kaolinu Thermal. Na rozdíl od přecházejících vzorků se netvoří za uvedených podmínek u žádného z připravených vzorků dikalciumsilikát. Dá se tedy konstatovat, že přídavek Thermalu v tomto případě nevede k hydraulickému pojivu. Důvodem proč se netvoří dikalciumsilikát, je evidentně nízká teplota výpalu. Možnost přípravy hydraulického pojiva demonstrují výsledky v kapitole 3.3.5. kde je realizována příprava románských cementů ze standardních vápenců s přídavkem kaolinu „Thermal“ v experimentu při teplotě 1100 °C .

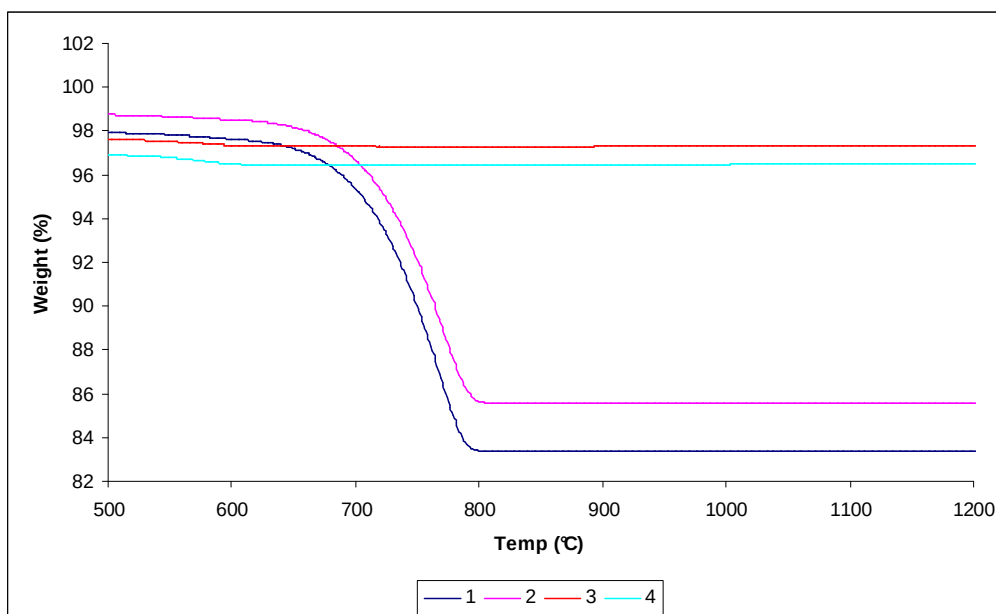
3.3.2. Výsledky TG – DTA analýz po výpalu a po hydrataci

Uvedené hodnoty jsou po výpalu a po hydrataci (28 dní normálního zrání volně při lab. podmínkách).



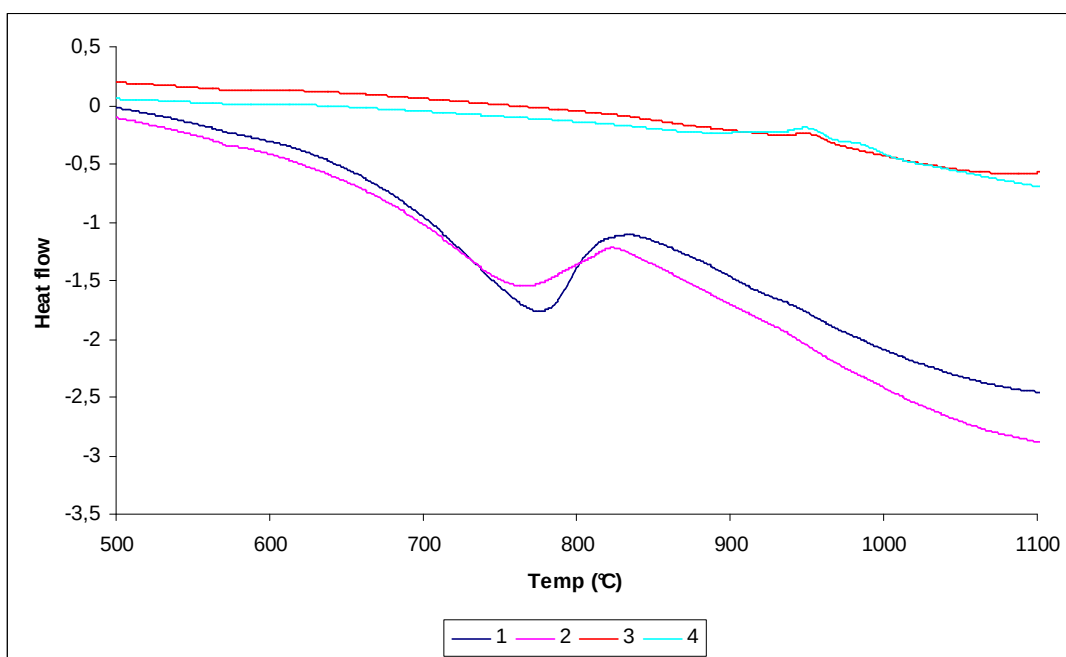
Obrázek 62

Průběhy DTA křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem kaolinu „Thermal“ po výpalu; 1 – VTH-Al 850, 2 – VTH-Si 850, 3 – VTH-Al 950, VTH-Si 950



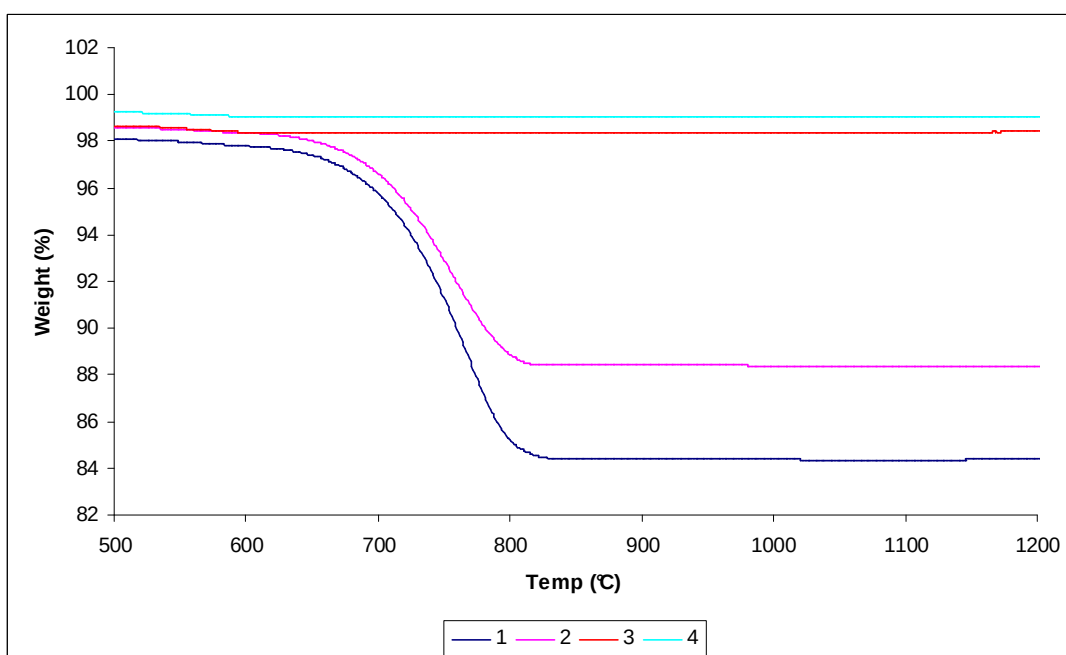
Obrázek 63

Průběhy TG křivky vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem kaolinu „Thermal“ po výpalu; 1 – VTH-Al 850, 2 – VTH-Si 850, 3 – VTH-Al 950, VTH-Si 950



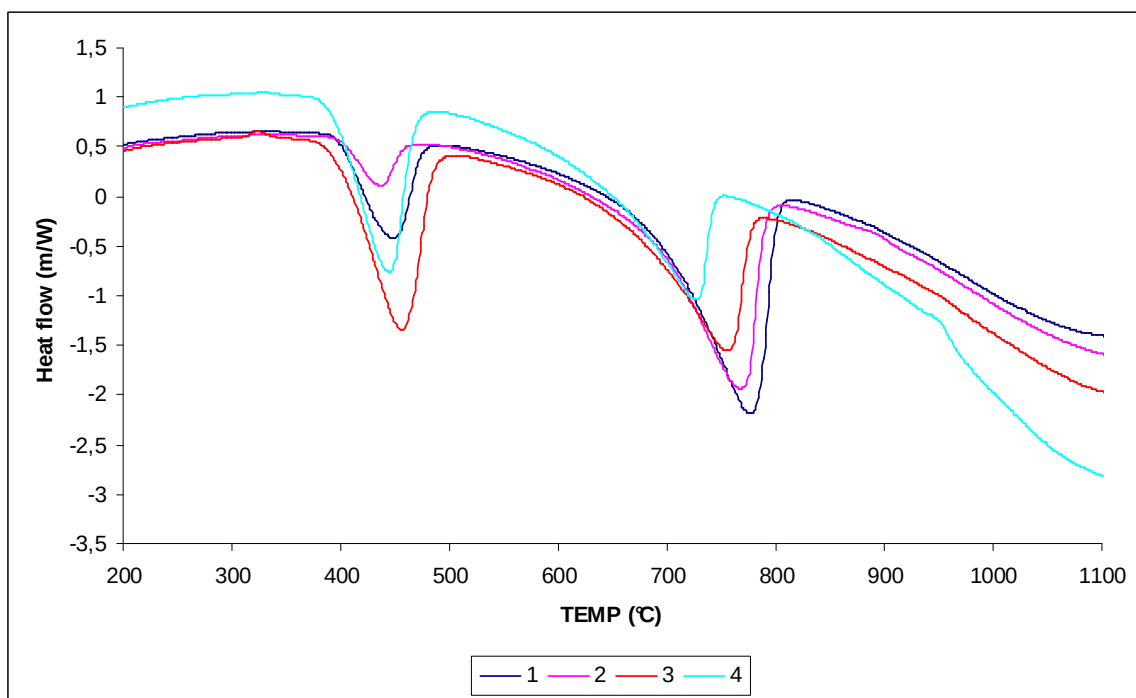
Obrázek 64

Průběhy DTA křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem kaolinu „Thermal“ po výpalu; 1 – LTH-Al 850, 2 – LTH-Si 850, 3 – LTH-Al 950, LTH-Si 950



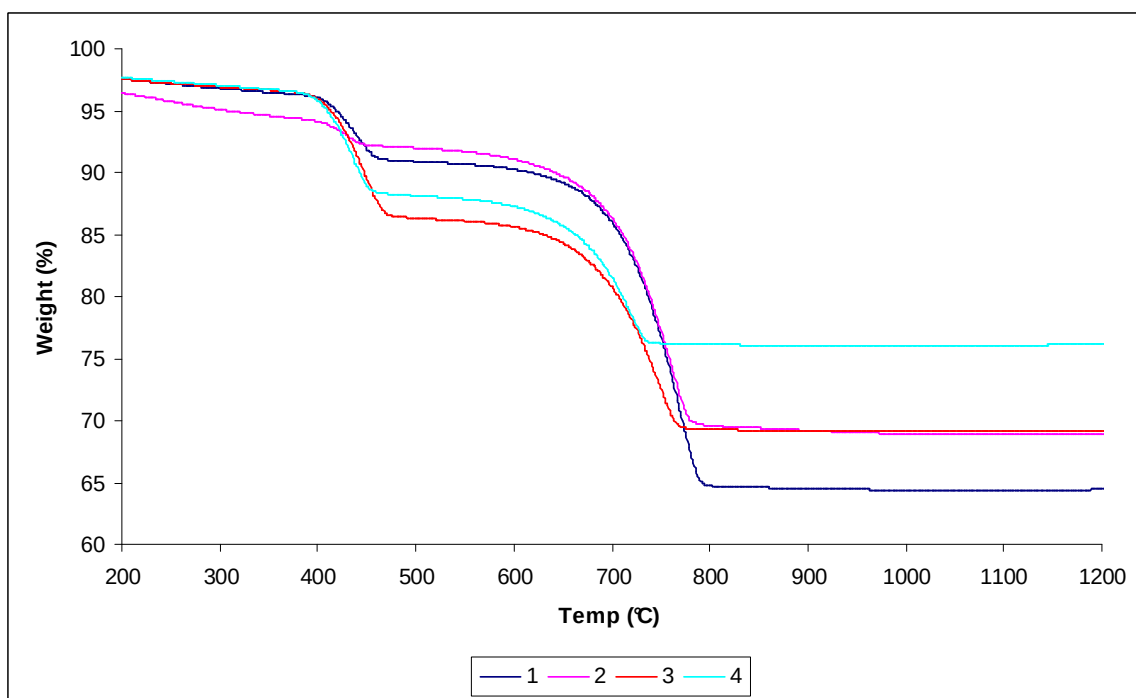
Obrázek 65

Průběhy TG křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem kaolinu „Thermal“ po výpalu; 1 – LTH-Al 850, 2 – LTH-Si 850, 3 – LTH-Al 950, LTH-Si 950



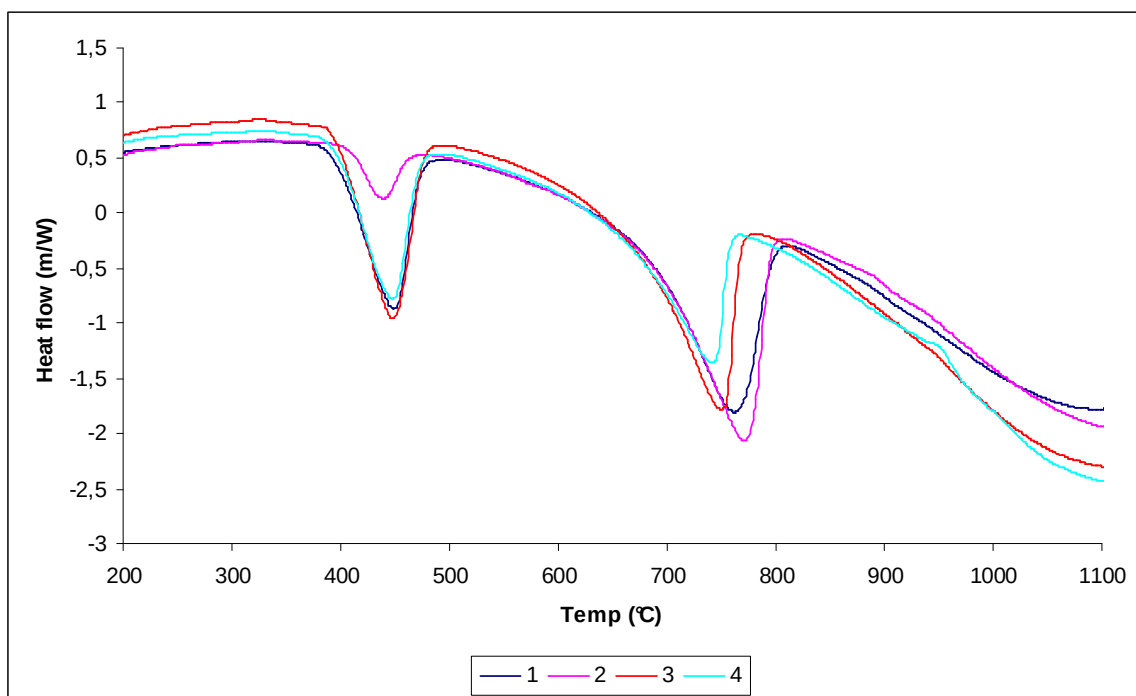
Obrázek 66

Průběhy DTA křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem kaolinu „Thermal“ po hydrataci a 28 dnech NZ; 1 – VTH-Al 850, 2 – VTH-Si 850, 3 – VTH-Al 950, VTH-Si 950



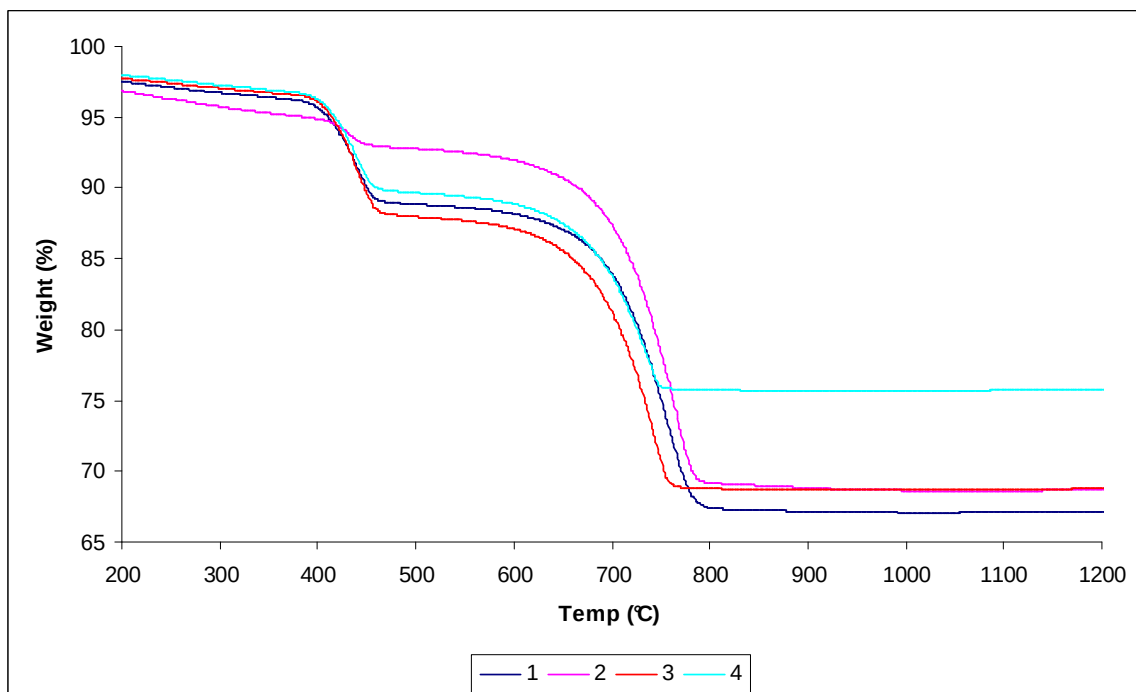
Obrázek 67

Průběhy TG křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem kaolinu „Thermal“ po hydrataci a 28 dnech NZ; 1 – VTH-Al 850, 2 – VTH-Si 850, 3 – VTH-Al 950, VTH-Si 950



Obrázek 68

Průběhy DTA křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem kaolinu „Thermal“ po hydrataci a 28 dnech NZ; 1 – LTH-Al 850, 2 – LTH-Si 850, 3 – LTH-Al 950, LTH-Si 950



Obrázek 69

Průběhy TG křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem kaolinu „Thermal“ po hydrataci a 28 dnech NZ; 1 – LTH-Al 850, 2 – LTH-Si 850, 3 – LTH-Al 950, LTH-Si 950

DTA i TG analýzy popisují chování jednotlivých vzorků získaných výpalem a hydratací s 28 dny zrání. U vzorků teplotou výpalu na 850 °C jsou patrné ještě zbytky kalcitu, což dokazuje endotermický efekt při 750 °C (rozklad CaCO_3). Exotermický efekt při 800 °C ukazuje na vznik defektního spinelu (ostrý tvar) a pozvolný exotermický efekt při 1100 °C reprezentuje vznik mullitu. Naopak u vzorků pálených na 950 °C se endotermický efekt rozkladu kalcitu již neobjevuje, neboť se všechn kalcit během výpalu již rozložil.

U vzorků po hydrataci první endotermický efekt (450 °C) patří rozkladu portlanditu a druhý (750 °C) rozkladu kalcitu, jenž vznikl hydratací a následnou reakcí s CO_2 .

3.3.3. Stanovení obsahu volného CaO ve vzorcích románských cementů připravených z odpadního kaolinu „Thermal“ a vápenců.

Následující tabulka 23 uvádí množství stanoveného volného vápna sacharátovou metodou, která je popsána v kapitole 2.7. experimentální části.

Tabulka 23

Obsahy volného CaO v románských cementech připravených z mouček s obsahem odpadního kaolinu „Thermal“

Vzorek	VTH-Al 850	VTH-Si 850	VTH-Al 950	VTH-Si 950
Vol CaO (%)	46,75	44,62	53,73	46,83
Vzorek	LTH-Al 850	LTH-Si 850	LTH-Al 950	LTH-Si 950
Vol CaO (%)	42,94	39,77	49,95	41,23

Z tabulky 23 je vidět že všechny připravené vzorky obsahují velké množství volného CaO, což dokládá fakt, že při výpalu těchto surovinových mouček při teplotách 850 °C a 950 °C se netvořil C_2S . Zbytek hmotnosti tvoří především metakaolin vzniklý přeměnou kaolinu „Thermal“.

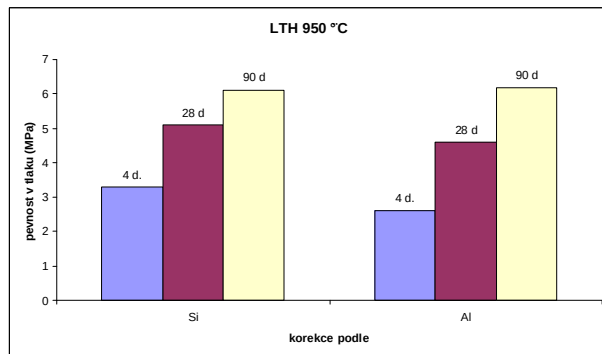
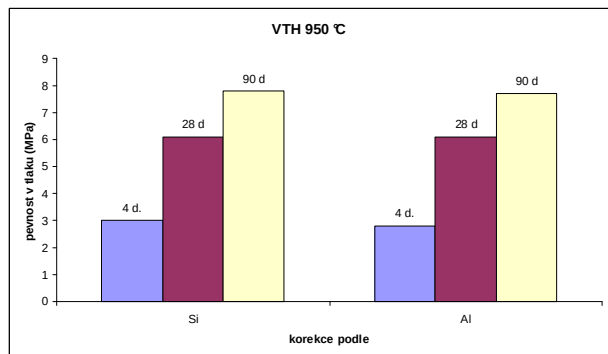
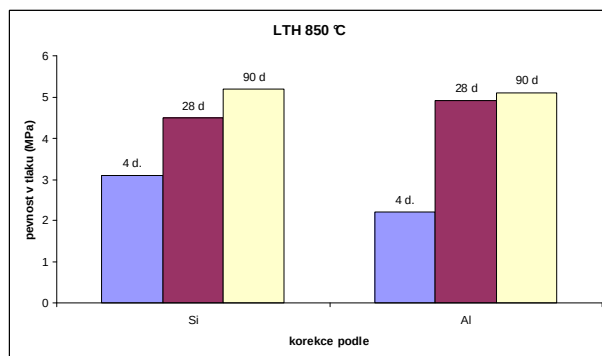
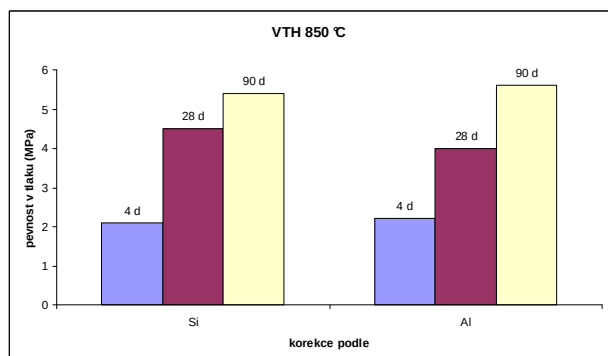
3.3.4. Měření pevností v tlaku a v tahu za ohybu u vzorků s přídavkem kaolinu Thermal

Z připravených románských cementů byla tělíska 20 x 20 x 100 mm (vždy 9 ks) testována vždy po třech kusech a z hodnot na nich získaných byl vypočten průměr. Testování probíhalo po 4, 28 a 90 dnech normálního zrání. Tělíska byla uložena volně na vzduch za laboratorních podmínek. Naměřené hodnoty jsou uvedeny níže v tabulce 24.

Tabulka 24

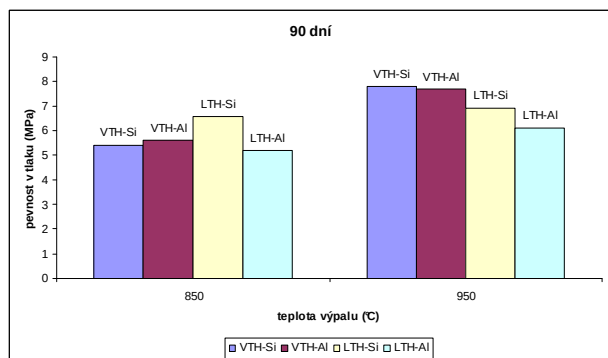
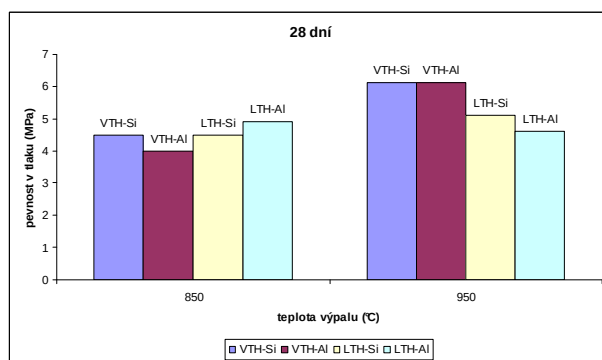
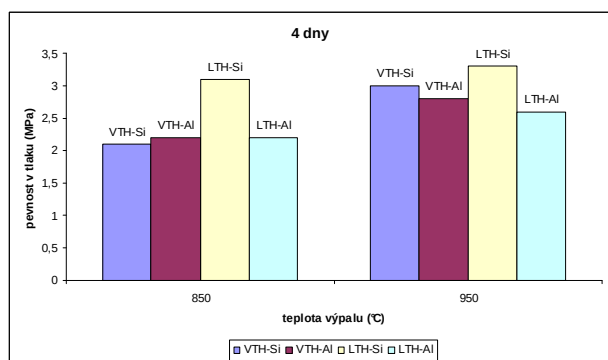
Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu u románských cementů LTH a VTH s přídavkem odpadního kaolinu „Thermal“

d	Označ.	m(g)	σ_{Po} (MPa) „ohyb“	σ_{Pd} (MPa) „tlak“	ρ (kg·m ⁻³)
4	VTH Si 850	43	0,6	2,1	1075
4	VTH Si 950	40	1,3	3,0	1000
4	VTH Al 850	39	1,0	2,2	975
4	VTH Al 950	41	1,1	2,8	1025
4	LTH Si 850	43	1,3	3,1	1075
4	LTH Si 950	43	1,0	3,3	1075
4	LTH Al 850	44	0,8	2,2	1100
4	LTH Al 950	41	0,6	2,6	1025
28	VTH Si 850	36	1,1	4,5	900
28	VTH Si 950	36	1,3	6,1	900
28	VTH Al 850	34	1,3	4,0	850
28	VTH Al 950	35	1,3	6,1	875
28	LTH Si 850	38	1,1	6,5	950
28	LTH Si 950	38	1,1	5,1	950
28	LTH Al 850	39	1,0	4,9	975
28	LTH Al 950	36	1,2	4,6	900
90	VTH Si 850	35	1,2	5,4	875
90	VTH Si 950	34	1,5	7,8	850
90	VTH Al 850	35	1,4	5,6	875
90	VTH Al 950	35	1,3	7,7	875
90	LTH Si 850	37	1,3	6,6	925
90	LTH Si 950	35	1,4	6,4	875
90	LTH Al 850	39	1,2	5,1	975
90	LTH Al 950	36	1,4	6,2	900



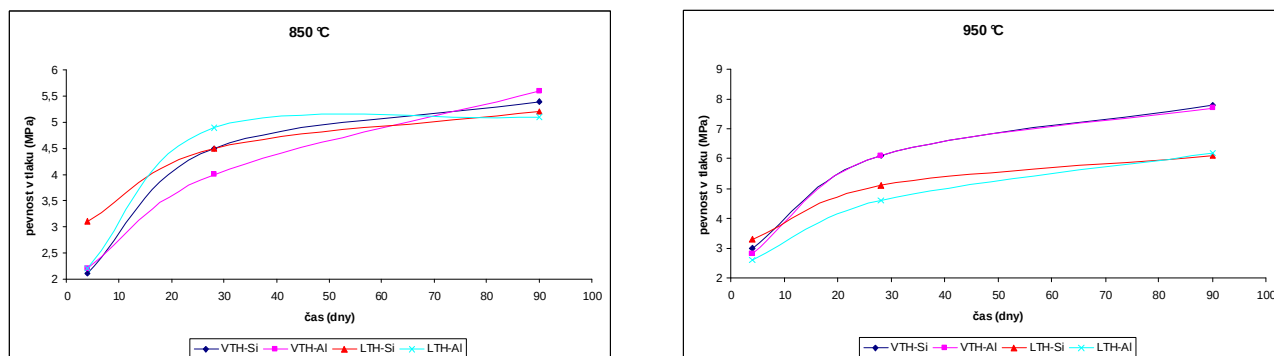
Obrázek 70

Srovnání pevností v tlaku u románských cementů připravených z vápenců korektovaných kaolinem Thermal podle zvolených teplot výpalu (850 a 950 °C) a podle množství korekční příměsi (kaolin Thermal), korekce na SiO_2 – přidavek příměsi 29 %, na Al_2O_3 – 10 %



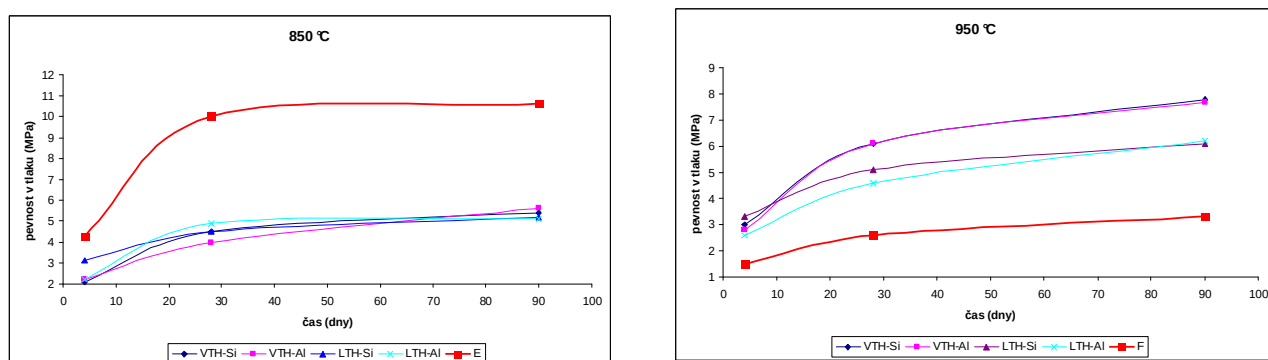
Obrázek 71

Vývoj pevností v tlaku v časové závislosti u románských cementů připravených z vápenců korektovaných kaolinem Thermal podle zvolených teplot výpalu (850 a 950 °C) a podle množství korekční příměsi (kaolin Thermal), korekce na SiO_2 – přidavek příměsi 29 %, na Al_2O_3 – 10 %



Obrázek 72

Celkový přehled vývoje pevností v tlaku u vzorků připravených korekcí vápenců kaolinem Thermal u spodních dvou grafů je vyznačen vývoj pevností v tlaku pro vzorky připravené za stejných podmínek z kurovického vápence (Kuroviny).



Obrázek 73

Celkový přehled vývoje pevností v tlaku v porovnání se vzorky (označ. E, F,) jež byly připraveny za stejných podmínek z kurovického vápence (Kuroviny).

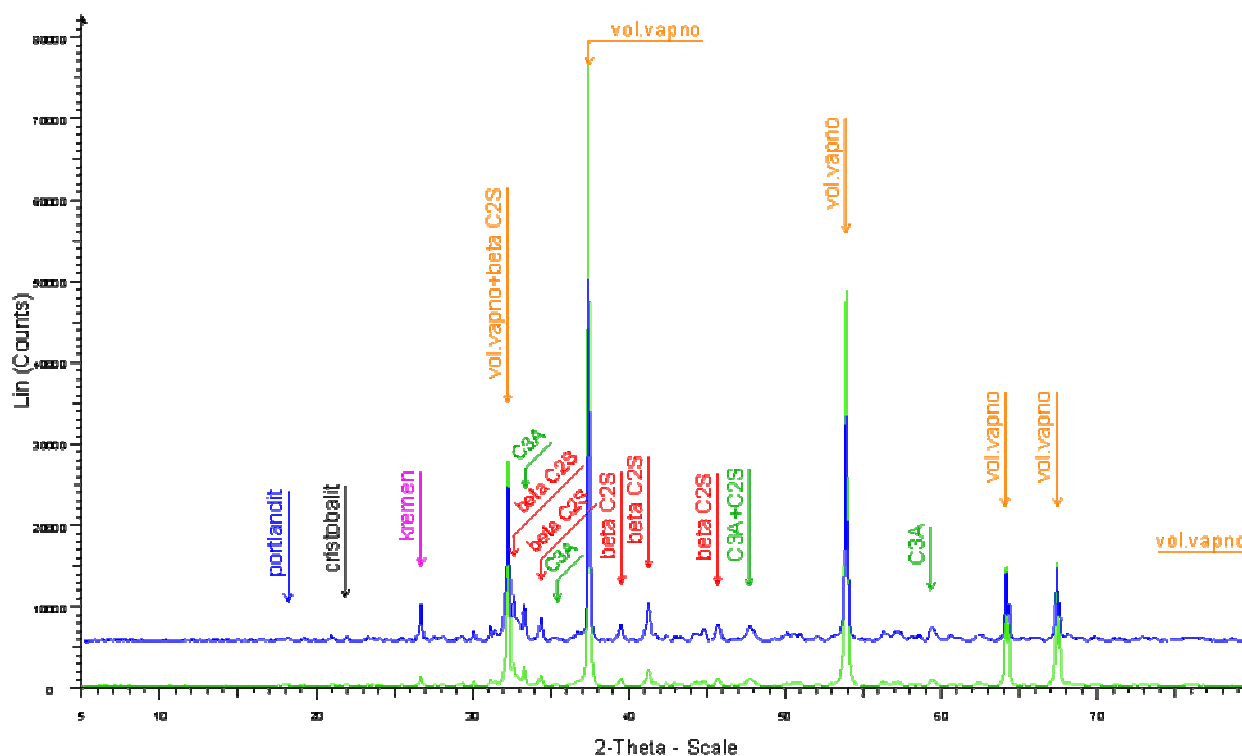
Z grafů je patrné, že nejvyšších pevností dosahovaly vzorky připravené z vitošovského vápence při teplotách 950 °C. V průběhu zrání se pevnosti výrazněji mění do 28 dne, rozdíl mezi pevnostmi při 28. a 90. dni zrání jsou již velmi malé (obr 70 - 72).

Protože vzorky neobsahují dikalcium silikát můžeme tyto pevnosti popisovat jako pevnosti u standardních vápenných omítek, ty však mají obvykle nižší pevnosti. Zde se nabízí hypotéza, že dobré pevnosti jsou způsobeny jednak standardní přeměnou Ca(OH)_2 na CaCO_3 vzniklého po hydrataci a jednak přítomností nevypáleného kalcitu po výpalu, jež může působit jako mikrokamenivo a tím pevnosti posunovat směrem nahoru.

Z obrázku 71 je patrné, že pevnosti v tlaku po v jednotlivých dnech zrání jsou při porovnání korekce na obsah SiO_2 (29 %) a obsah Al_2O_3 (10 %) téměř stejné. To lze vysvětlit faktem, že při výpalu nevznikl žádný C_2S , tudíž vypálený produkt obsahoval pouze CaO , metakaolin vzniklý kalcinací přidaného kaolinu a u výpalů na 850 °C také zbytek nepřeměněného kalcitu. V připravených vzorcích vystupoval CaO jako pojivová složka a ostatní složky hrály roli kameniva.

3.3.5. Výpal Románských cementů při teplotě 1100 °C z mouček o stejném složení (Thermal)

Ve výše uvedených experimentech přípravy románského cementu z vápenců s přidavkem kaolinu „Thermal“ nevznikal C_2S . Lze se domnívat že tento trend byl způsoben nízkými teplotami výpalu pro takový typ surovinové moučky jež byla v experimentech použita. Proto byly stejné moučky znovu vypáleny při teplotě, jež je běžná pro průmyslový výpal vápna (1100 °C). Pro experiment bylo použito pouze mouček z vitošovského vápence s příslušnou korekcí.



Obrázek 74

RTG práškový difraktogram vzorků VTH – Si a VTH – Al při teplotě 1100 °C po dobu 8 hodin

Z obrázku 74 je vidět, že při teplotě 1100 °C se tvoří C_2S . Dále jsou v produktu výpalu obsaženy všechny ostatní fáze jako při výše uvedených výpalech. Oproti výše popsaným vzorkům se při 1100 °C tvoří ještě C_3A .

3.4. Příprava románských cementů ze standardních vápenců s přidavkem metakaolinu „IMETA“

Jako další vhodná surovina pro modifikaci surovinové moučky připravené z vápence byl vybrán metakaolin Imeta (Sedlecký kaolin, a.s.). Analýza byla tak jako v předchozí kapitole provedena metodou ICP – OES. Množství přidávaného metakaolinu bylo zvoleno tak, aby množství přidaného metakaolinu naharzovalo vždy množství požadovaného oxidu na který byla korekce prováděna. Testovány byly moučky, kde přidavek kaolinu byl přepočten tak, aby odpovídal množství SiO_2 , a Al_2O_3 (odděleně). Tyto moučky byly vypalovány při 850 °C a 950 °C po dobu 8 hodin. Teplota i doba výpalu byla stanovena dle zjištěných výsledků v kapitole 2.2. Vzorky s přepočtem na Fe_2O_3 nebyly připraveny, neboť po výpočtu podobně jako u přísadků Thermalu by bylo nutné ke 300 g vápence přidávat 412 g metakaolinu Imeta a hodnota silikátového modulu by byla mimo požadovaný interval Imeta je charakterizována nízkým obsahem Fe_2O_3 (1,41 %). Metakaolin Imeta je jemný prášek, výrobce udává hodnotu D_{50} 3 μm .

Vzorky byly označeny lokalitou a označením pro metakaolin Imeta jako LIM (líšeňský vápenec s metakaolinem Imeta) a VIM (vitošovský vápenec s metakaolinem Imeta), symbolem oxidu na který byla korekce provedena a hodnotou teploty.

Tabulka 25

Chemické složení metakaolinu Imeta

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO
52,54	0,36	41,04	1,41	0,13	0,30
CaO	Na_2O	K_2O	ztr.žih.		CELKEM
0,26	0,01	1,63	1,81		99,49

Podle hodnot uvedených výše v tabulkách (pro vápence v kapitole 2.3.) bylo vypočteno potřebné množství metakaolinu Imeta, které bylo přidáno k vápenci. Výpočty byly prováděny vždy na 300 g vápence a byly zohledněny i hodnoty obsahu jednotlivých složek přímo ve vápenci. Množství přidaného metakaolinu Imeta udává tabulka 24. Metakaolin Imeta byl velice jemně pomletý na $D_{50} = 3 \mu\text{m}$.

Tabulka 26

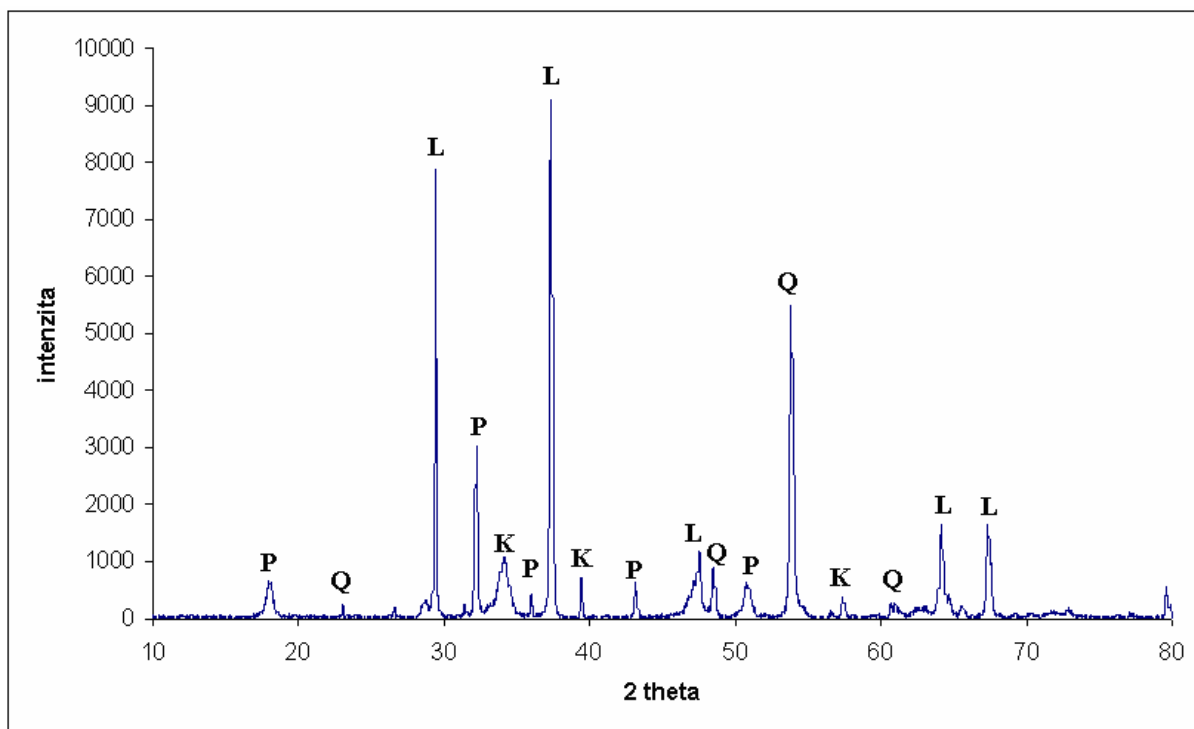
Násady surovin pro výpal po výpočtu korekce na metakaolin Imeta

Vápenec	Líšeňský vápenec		Vitošovský vápenec	
Složka	Vápenec (g)	Imeta (g)	Vápenec (g)	Imeta (g)
dle SiO ₂	300	156	300	156
dle Al ₂ O ₃	300	23	300	23

Po výpalu byly připravené románské cementy zváženy a byly u nich provedeny příslušné analýzy jako v případě románských cementů v kapitole 2.2. Výsledky analýz jsou uvedeny dále v textu.

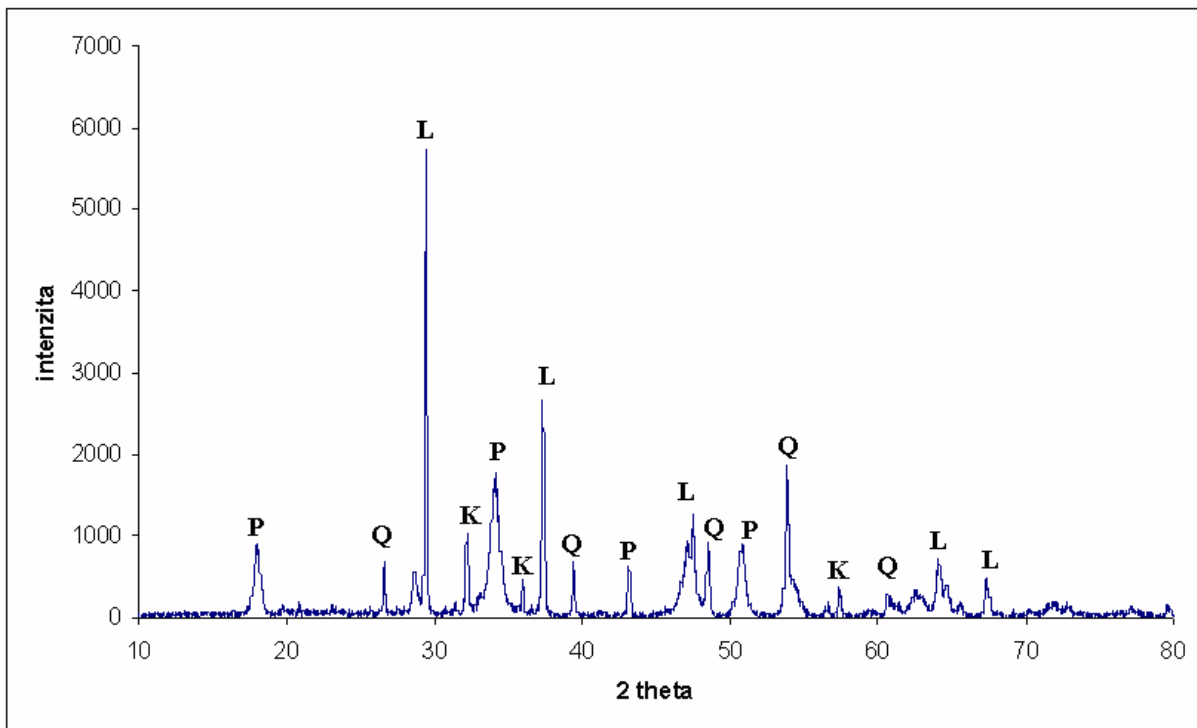
3.4.1. Rentgenová difrakční analýza

Tak jako v předchozích experimentech byla provedena prášková rtg. difrakční analýza u vzorků po výpalu.

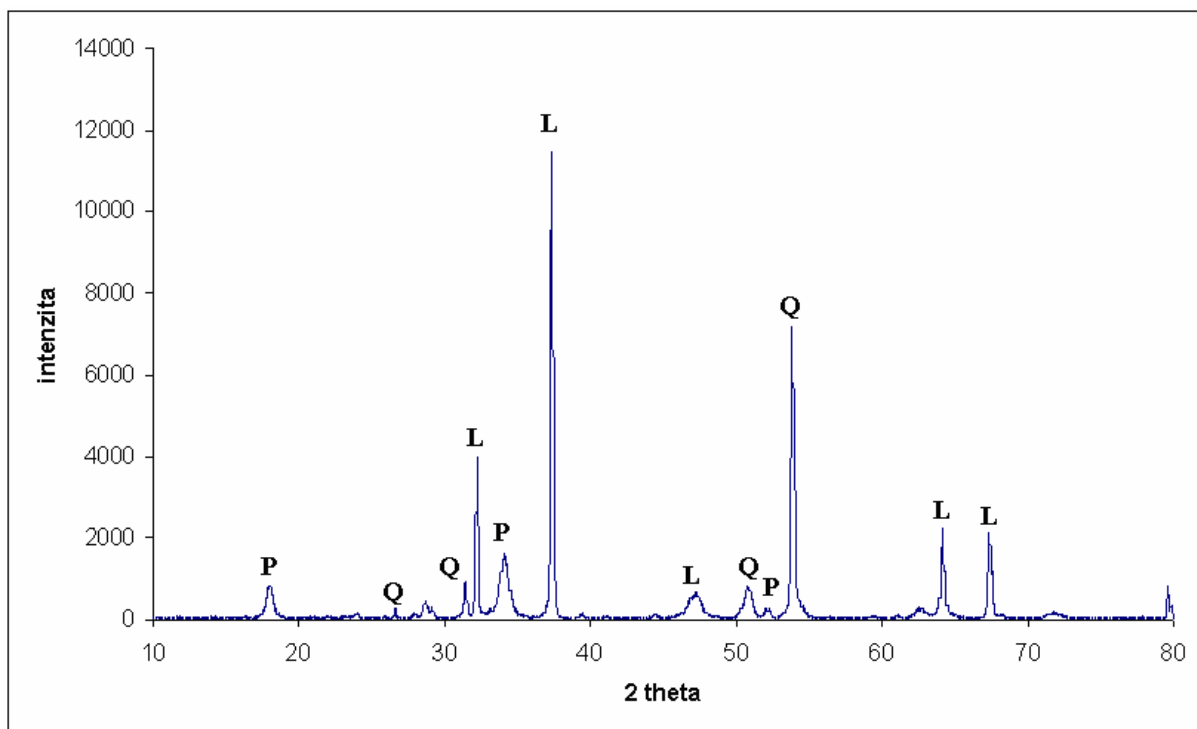


Obrázek 75

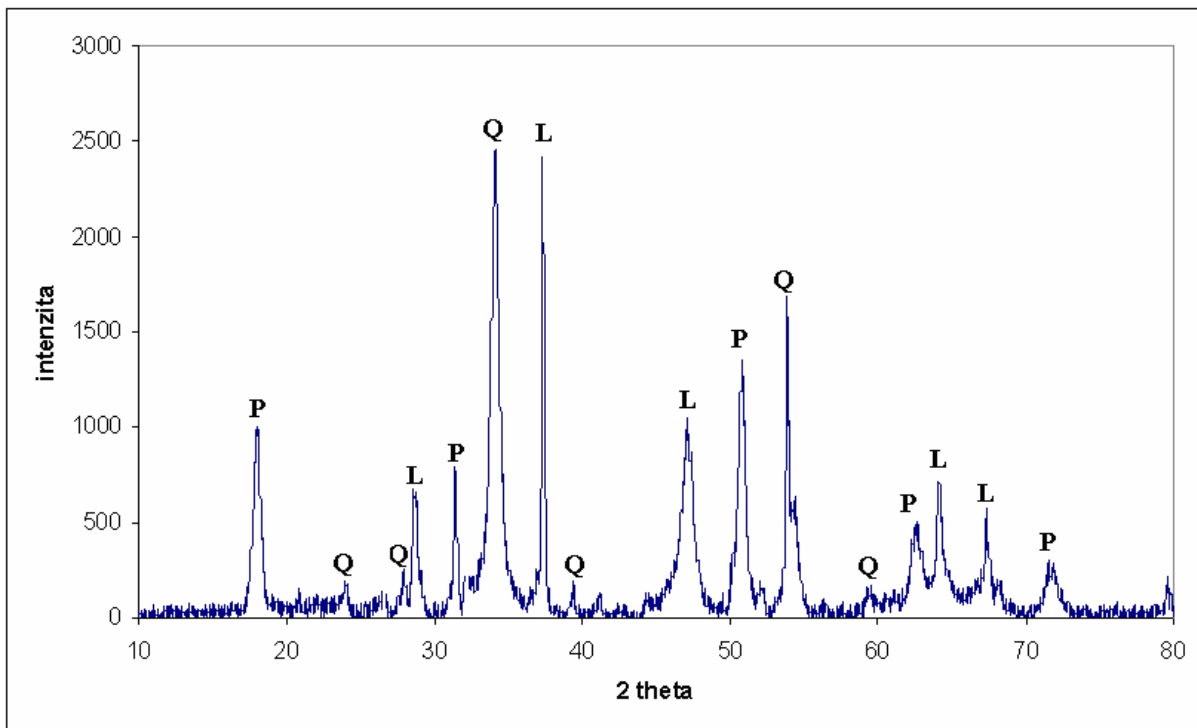
Rtg.práškový difraktogram vzorku LIM-Al 850



Obrázek 76
Rtg.práškový difraktogram vzorku LIM-Si 850

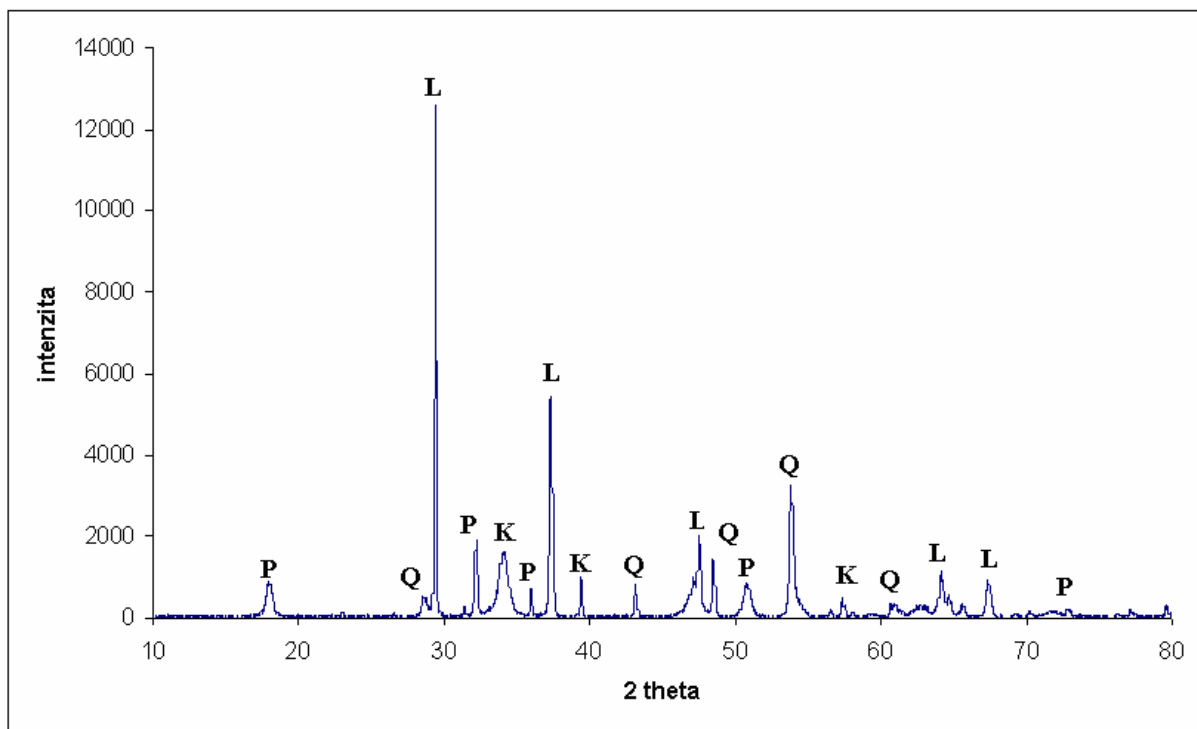


Obrázek 77
Rtg.práškový difraktogram vzorku LIM-Al 950



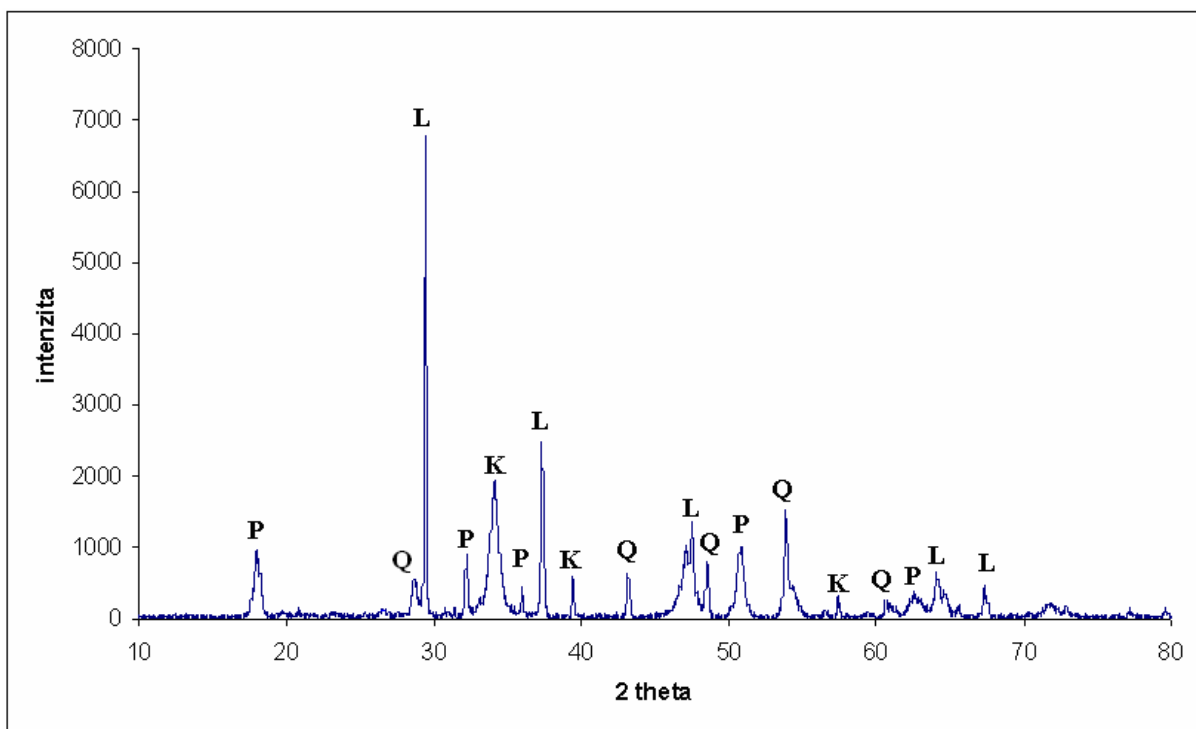
Obrázek 78

Rtg.práškový difraktogram vzorku LIM-Si 950

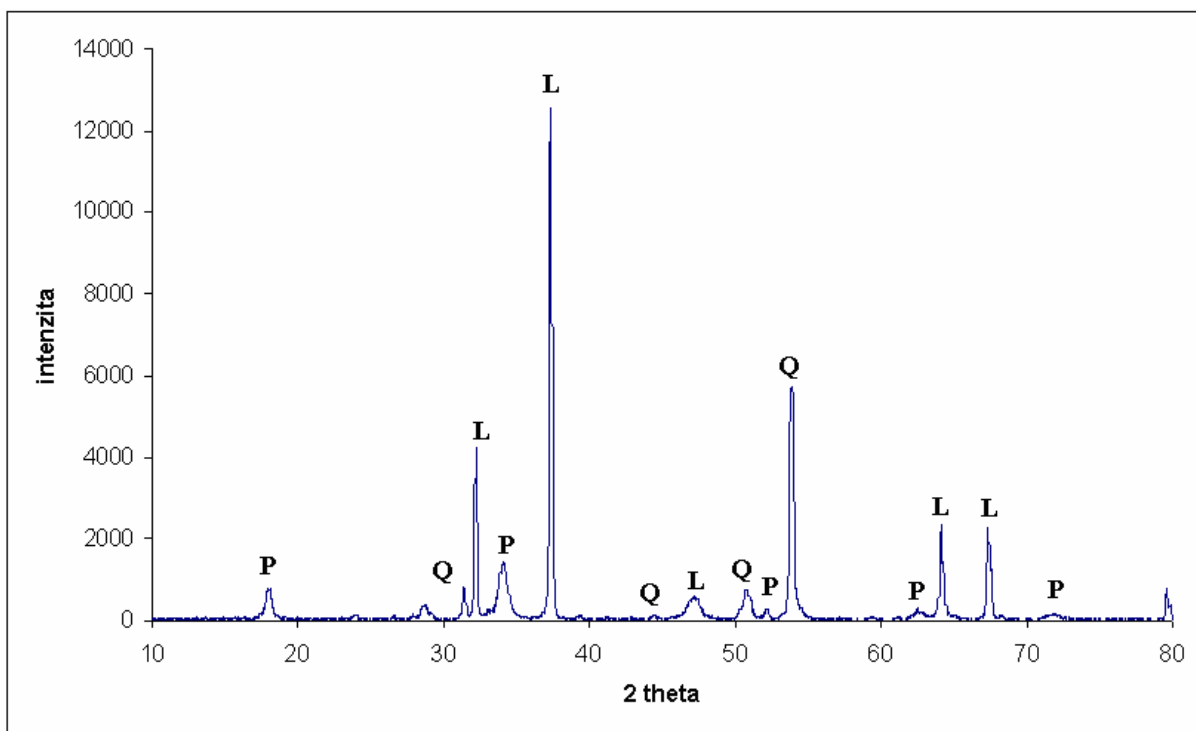


Obrázek 79

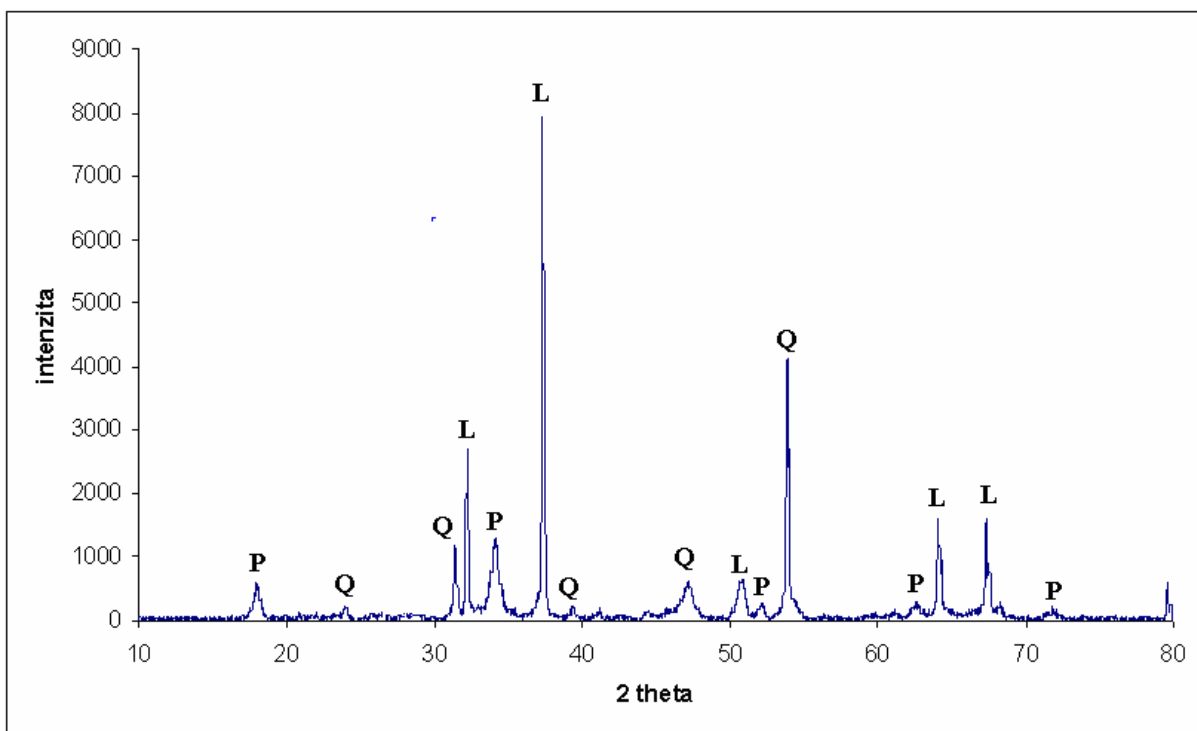
Rtg.práškový difraktogram vzorku VIM-Al 850



Obrázek 80
Rtg.práškový difraktogram vzorku VIM-Si 850



Obrázek 81
Rtg.práškový difraktogram vzorku VIM-Al 950



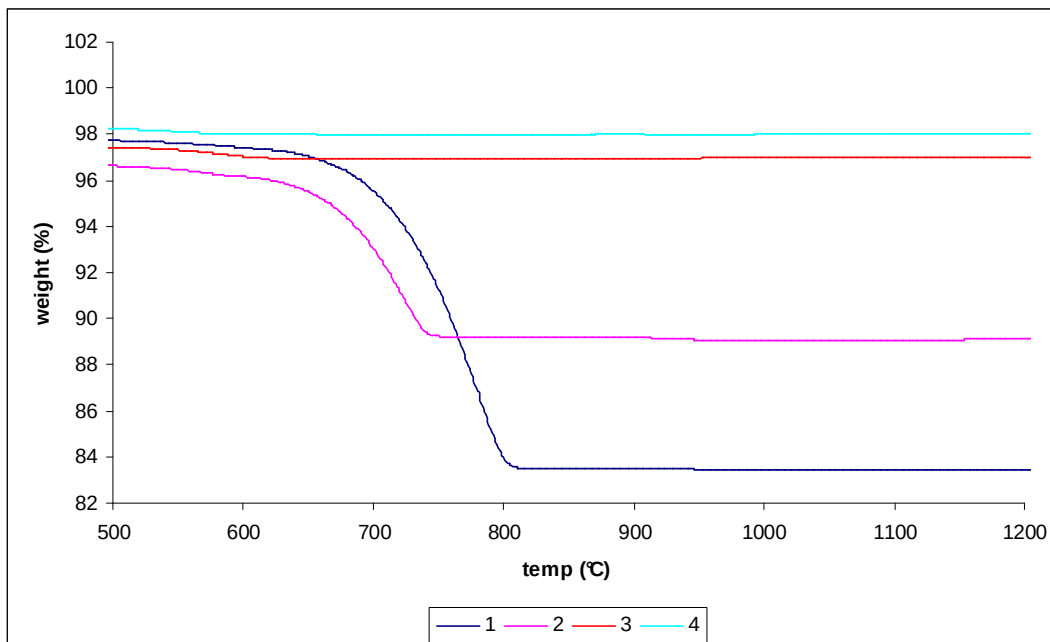
Obrázek 82

Rtg.práškový difraktogram vzorku VIM-Si 950

Uvedené záznamy rentgenových difrakčních analýz udávají fázová složení připravených vzorků románských cementů z přírodních vápenců korigovaných metakaolinem Imeta. U žádného ze vzorků nevznikl výpalem dikalciumsilikát a vzorky, které byly páleny při 850 °C obsahují ještě zbytky nepřeměněného kalcitu (jak je doloženo Tg – DTA analýzou v kapitole 3.4.2.). To by mohlo být způsobeno tím, že metakaolin Imeta je jemný ($D_{50} = 3 \mu\text{m}$) a má obrovský povrch oproti mletému vápenci. Takto jemný prášek mohl obalit částice kalcitu a tím bránit jeho dostatečnému prohřátí k úplnému rozkladu, či reakci s křemenem za vzniku dikalciumsilikátu. Tento problém je odstranitelný zvýšením teploty výpalu. Již při teplotě 950 °C se veškerý kalcit rozkládá beze zbytku jak je doloženo na obr. 77, 78, 81 a 82). Avšak při této teplotě v tomto systému ještě nevzniká dikalcium silikát. Vznik dikalcium silikátu v takovémto systému vyžaduje vyšších teplot jak je doloženo v kapitole 3.4.5.

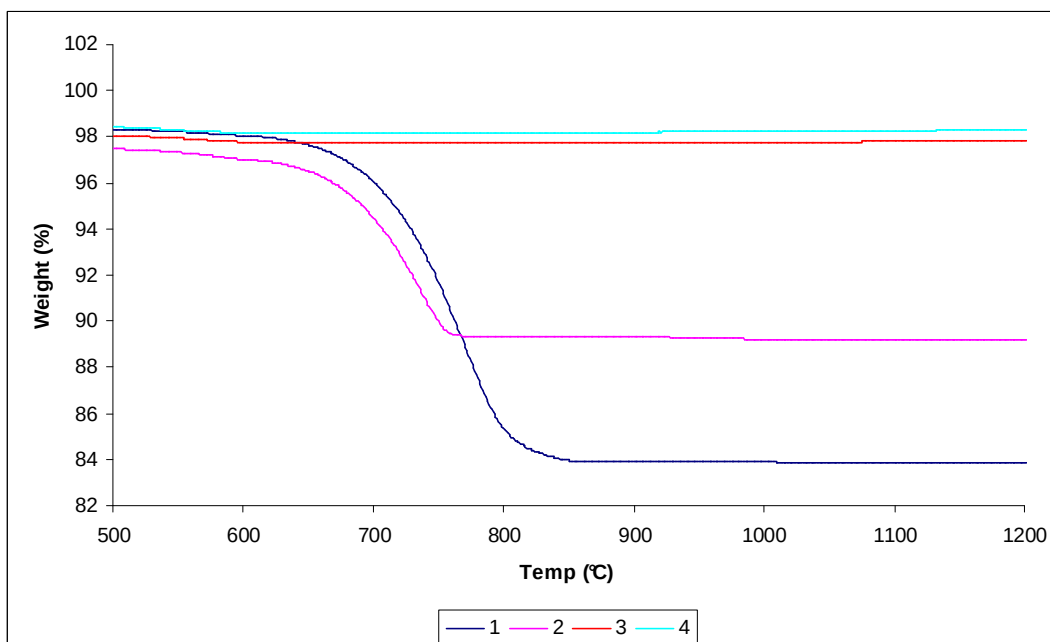
3.4.2. Výsledky TG – DTA analýz po výpalu a po hydrataci

Uvedené hodnoty jsou po výpalu a po hydrataci (28 dní normálního zrání volně při lab.podmínkách).



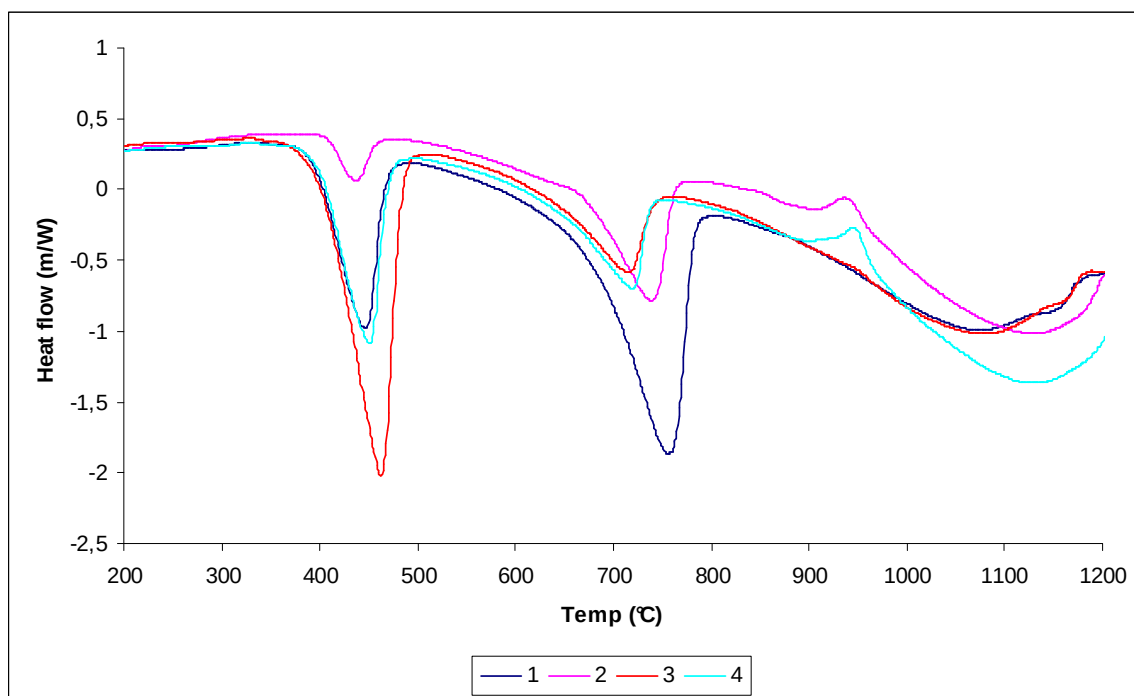
Obrázek 83

Průběhy TG křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem metakaolinu Imeta po výpalu; 1 – VIM-Al 850, 2 – VIM-Si 850, 3 – VIM-Al 950, 4 - VIM-Si 950



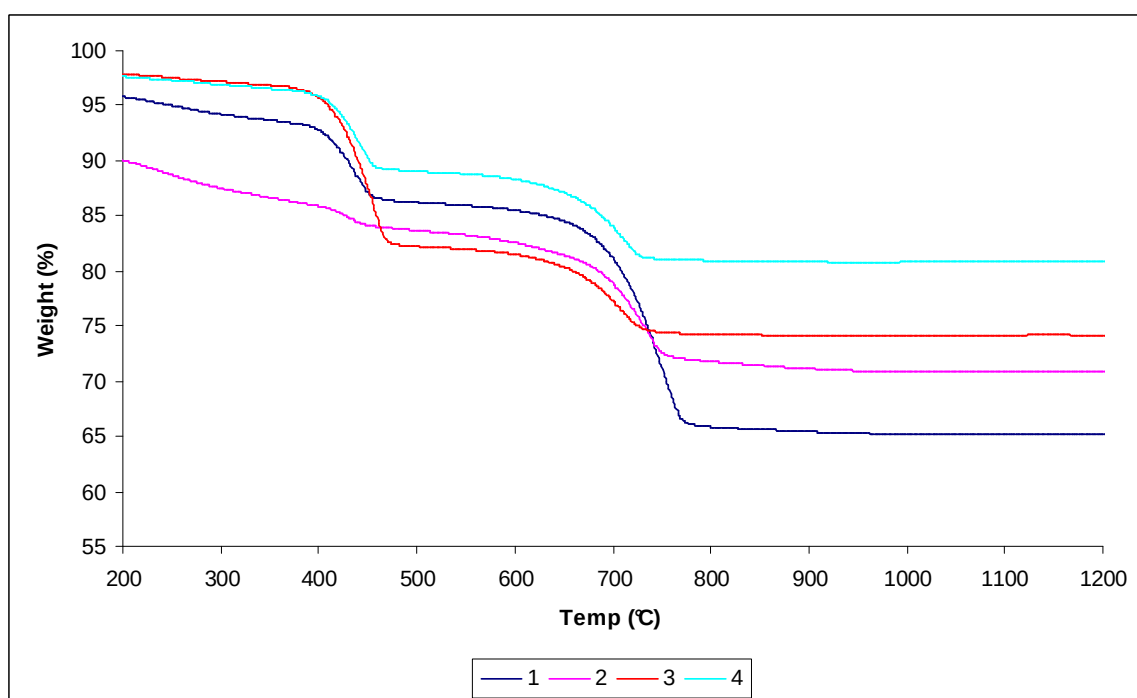
Obrázek 84

Průběhy TG křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem metakaolinu Imeta po výpalu; 1 – LIM-Al 850, 2 – LIM-Si 850, 3 – LIM-Al 950, 4 - LIM-Si 950



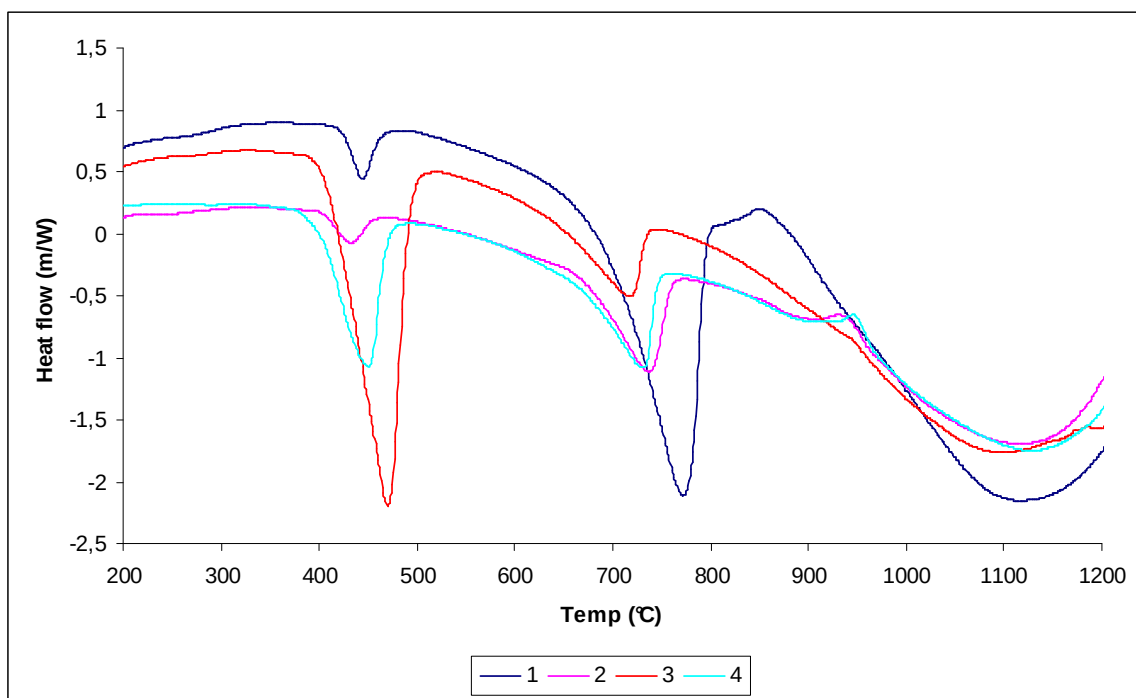
Obrázek 85

Průběhy DTA křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem metakaolinu Imeta po hydrataci a 28 dnech NZ; 1 – VIM-Al 850, 2 – VIM-Si 850, 3 – VIM-Al 950, 4 – VIM-Si 950



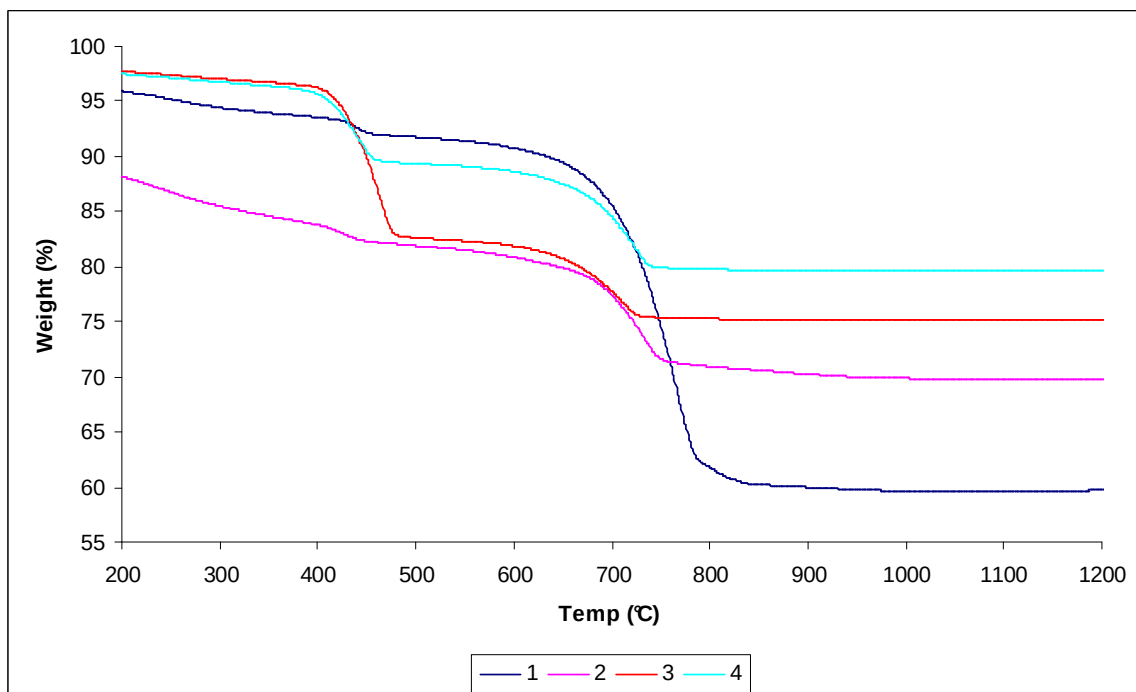
Obrázek 86

Průběhy TG křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem metakaolinu Imeta po hydrataci a 28 dnech NZ; 1 – VIM-Al 850, 2 – VIM-Si 850, 3 – VIM-Al 950, 4 – VIM-Si 950



Obrázek 87

Průběhy DTA křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem metakaolinu Imeta po hydrataci a 28 dnech NZ; 1 – LIM-Al 850, 2 – LIM-Si 850, 3 – LIM-Al 950, 4 – LIM-Si 950



Obrázek 88

Průběhy TG křivek vzorků románských cementů připravených z vápenců s přidavkem metakaolinu Imeta po hydrataci a 28 dnech NZ; 1 – LIM-Al 850, 2 – LIM-Si 850, 3 – LIM-Al 950, 4 – LIM-Si 950

Uvedené záznamy TG-DTA analýz popisují chování připravených vzorků při tepelném zatěžování do 1200 °C. TG analýzy dokumentují pouze změny u vzorků vypalovaných na 850 °C, kde se projevuje zbytkový kalcit. Průběhy u vzorků pálených na 950 °C neprokazují žádné výrazné změny.

Z DTA analýz u vzorků po hydrataci a 28 dnech zrání první endotermní efekt reprezentuje rozklad portlanditu, druhý náleží rozkladu kalcitu. Exotermní efekt při 950 °C přísluší formování defektního spinelu a objevuje se pouze u vzorků s vyšším obsahem přidaného metakaolinu (korekce na SiO₂).

3.4.3. Stanovení obsahu volného CaO ve vzorcích románských cementů připravených z metakaolinu Imeta

Tabulka 27

Obsahy volného CaO v románských cementech připravených z mouček s obsahem metakaolinu Imeta

Vzorek	VIM-Al 850	VIM-Si 850	VIM-Al 950	VIM-Si 950
Vol CaO (%)	52,69	53,18	70,79	35,03
Vzorek	LIM-Al 850	LIM-Si 850	LIM-Al 950	LIM-Si 950
Vol CaO (%)	53,18	52,58	68,73	37,40

Tabulka 27 tak jako v předchozí kapitole ukazuje na vysoký obsah volného CaO. Dalším produktem obsaženým v připravených vzorcích je metakaolin, který zůstal nezměněn.

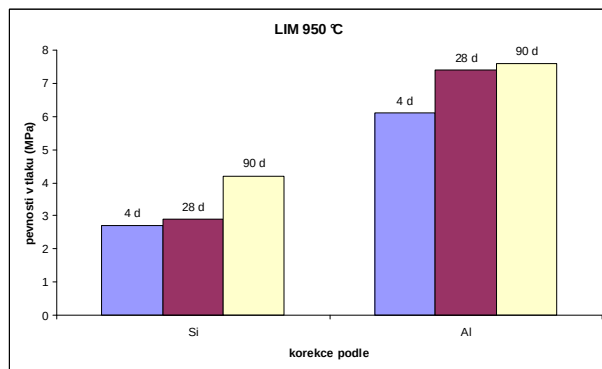
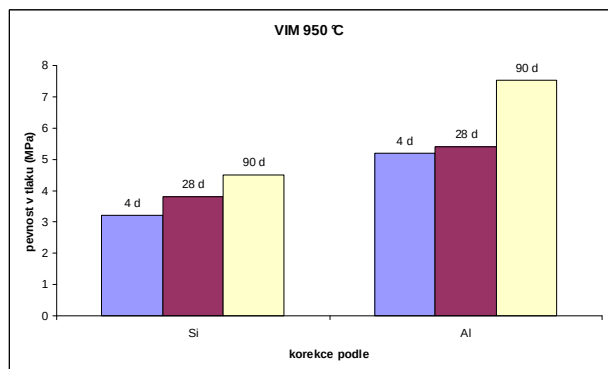
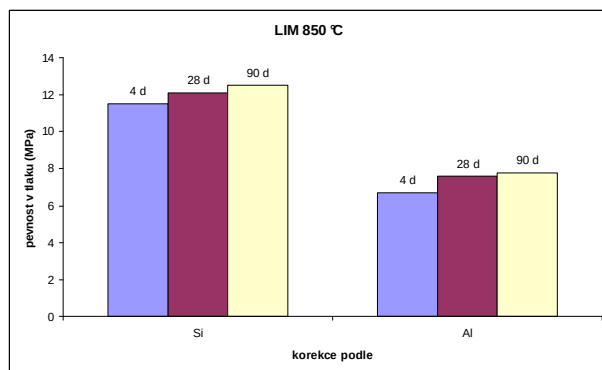
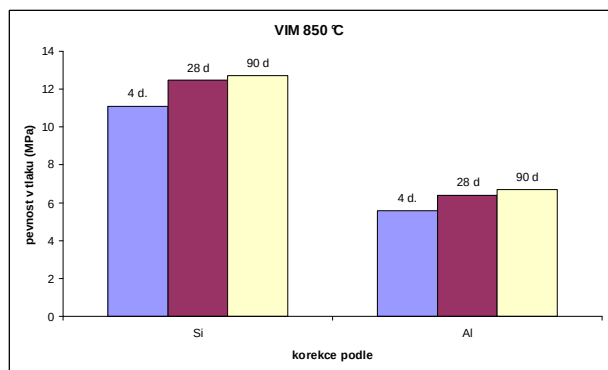
3.4.4. Měření pevností v tlaku a v tahu za ohybu

Z připravených románských cementů byla vyrobena testovací tělíska 20 x 20 x 100 mm (vždy 9 ks). Ta byla testována vždy po třech kusech a z hodnot na nich získaných byl vypočten průměr. Testování probíhalo po 4, 28 a 90 dnech normálního zrání. Tělíska byla uložena volně na vzduch za laboratorních podmínek. Naměřené hodnoty pevností v tlaku jsou uvedeny níže v tabulce 28.

Tabulka 28

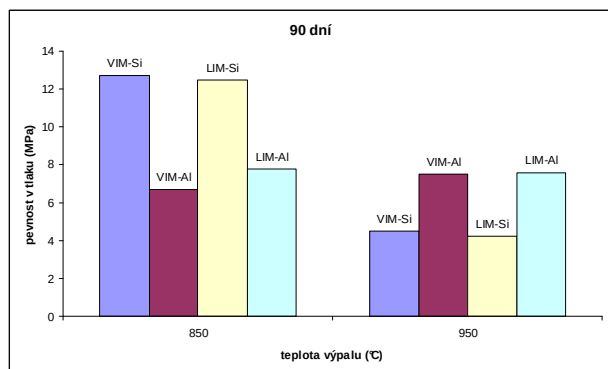
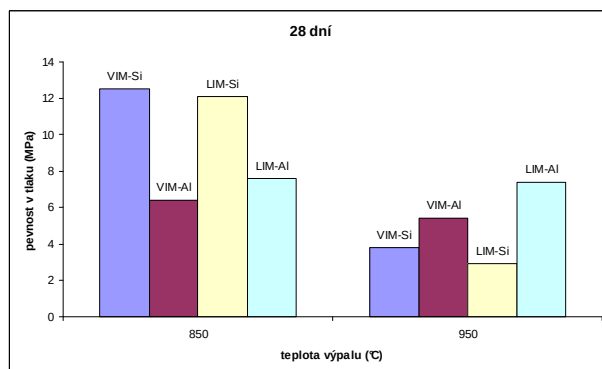
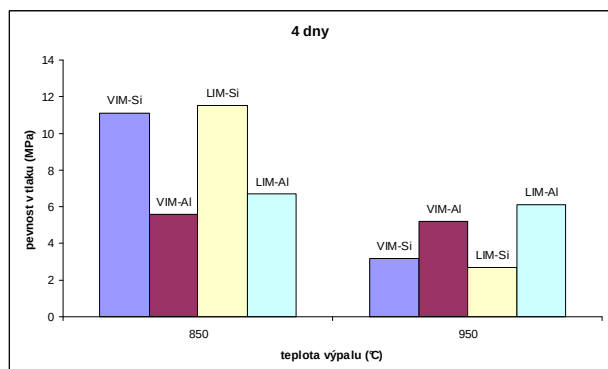
Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu u románských cementů LIM a VIM s přídavkem metakaolinu Imeta

d	Označ.	m(g)	σ_{Po} (MPa) „ohyb“	σ_{Pd} (MPa) „tlak“	ρ (kg·m ⁻³)
4	VIM Si 850	36	2,0	11,1	900
4	VIM Si 950	37	1,1	3,2	925
4	VIM Al 850	35	0,7	5,6	875
4	VIM Al 950	33	0,5	5,2	825
4	LIM Si 850	37	2,0	11,5	925
4	LIM Si 950	34	0,5	2,7	850
4	LIM Al 850	36	1,9	6,7	900
4	LIM Al 950	36	1,4	6,1	900
28	VIM Si 850	35	2,5	12,5	875
28	VIM Si 950	36	1,2	3,8	900
28	VIM Al 850	34	0,4	6,4	850
28	VIM Al 950	33	0,6	5,4	825
28	LIM Si 850	36	2,1	12,1	900
28	LIM Si 950	32	0,7	2,9	800
28	LIM Al 850	34	2,5	7,6	850
28	LIM Al 950	35	0,6	7,4	875
90	VIM Si 850	35	2,5	12,7	875
90	VIM Si 950	37	2,3	4,5	925
90	VIM Al 850	35	1,3	6,7	875
90	VIM Al 950	35	0,8	7,5	875
90	LIM Si 850	35	2,8	12,5	875
90	LIM Si 950	38	1,4	4,2	950
90	LIM Al 850	36	2,7	7,8	900
90	LIM Al 950	37	0,7	7,6	925



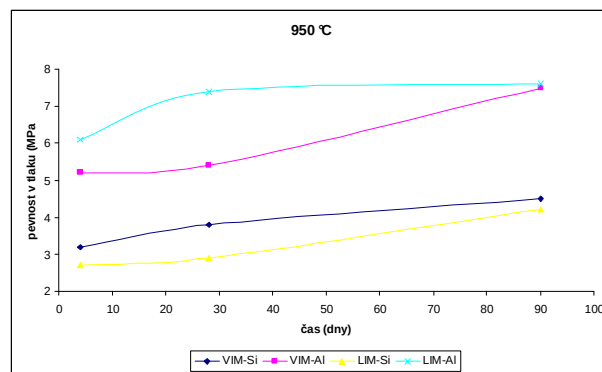
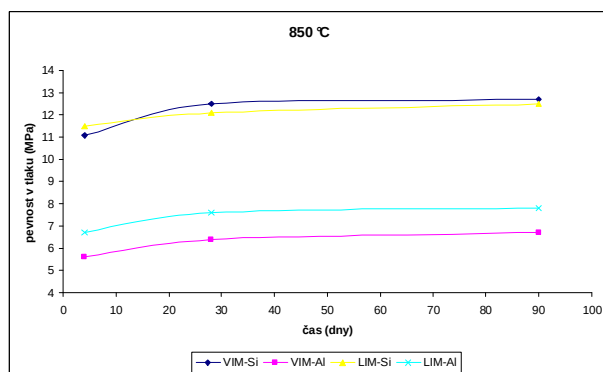
Obrázek 89

Srovnání pevností v tlaku u vzorků připravených z vápenců korektovaných metakaolinem Imeta podle zvolených teplot výpalu (850 a 950 °C) a podle množství korekční příměsi (metakaolin Imeta), korekce na SiO_2 – přidavek příměsi 34 %, na Al_2O_3 – 7 %



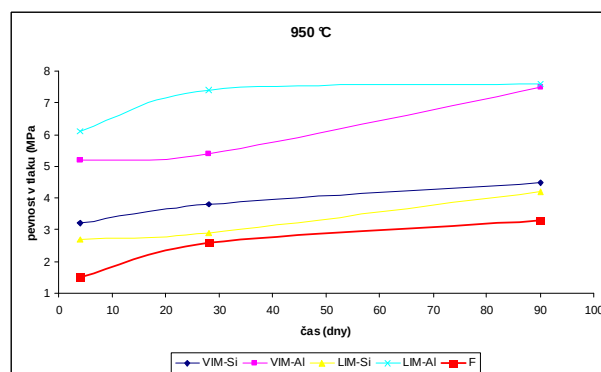
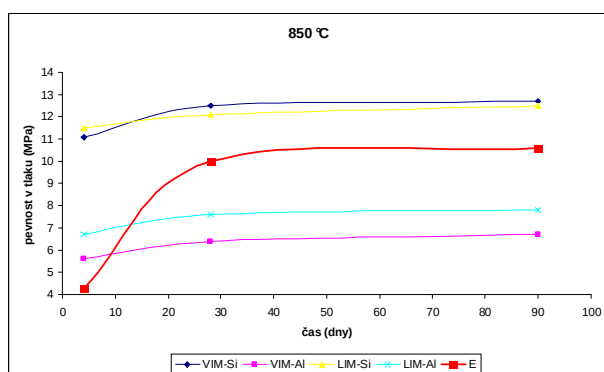
Obrázek 90

Vývoj pevností v tlaku v časové závislosti u vzorků připravených z vápenců korektovaných metakaolinem Imeta podle zvolených teplot výpalu (850 a 950 °C) a podle množství korekční příměsi (metakaolin Imeta), korekce na SiO_2 – přidavek příměsi 34 %, na Al_2O_3 – 7 %



Obrázek 91

Celkový přehled vývoje pevností v tlaku u vzorků připravených korekcí vápenců metakaolinem Imeta



Obrázek 91

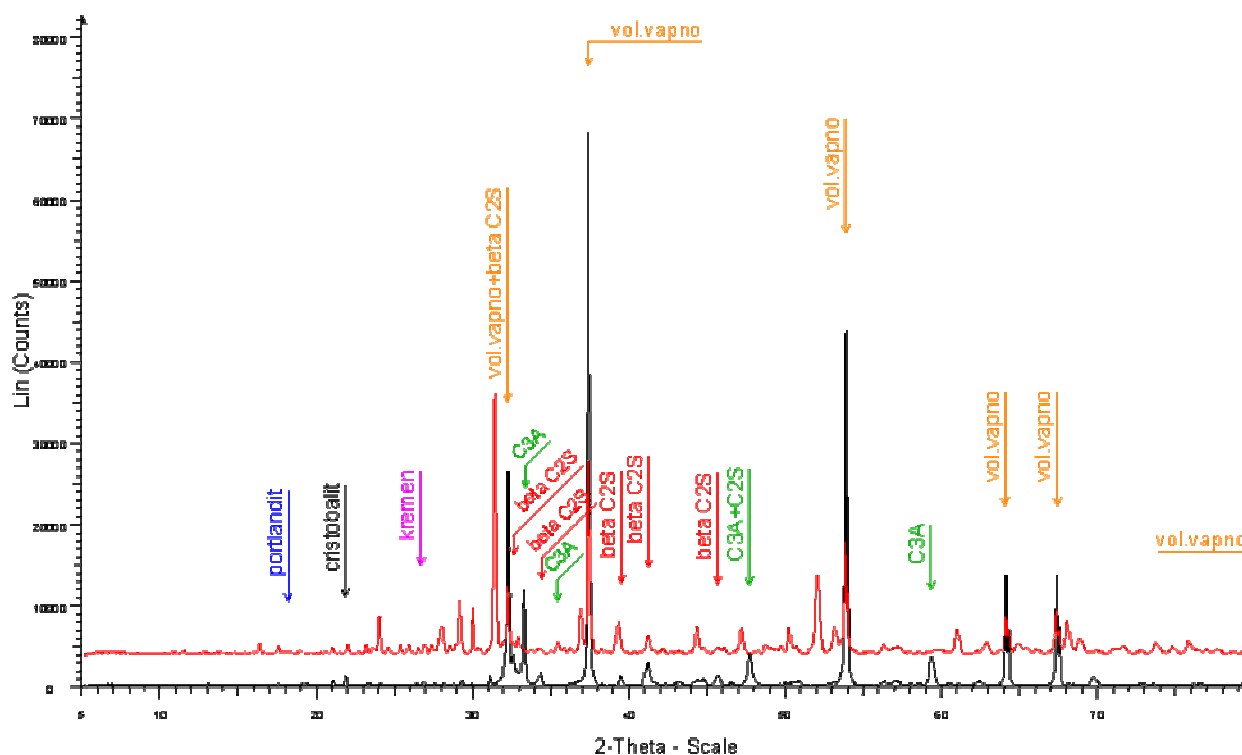
Celkový přehled vývoje pevností v tlaku v porovnání se vzorky (označ. F,) jež byly připraveny za stejných podmínek z kurovického vápence (Kuroviny).

Jako nejvhodnější vzorky z hlediska pevnostních charakteristik se ukázaly vzorky vypalované při 850 °C s korekcí na SiO₂. Tyto pevnosti jsou zřejmě způsobeny jednak vysokým obsahem volného CaO, který je nositelem pevností u standardních vápenných malt. Dále je zde obsažen nevypálený kalcit, jež působí jako mikrokamenivo. Poměrně vysoké pH ve vzorku dále může vést k domněnce, že u metakaolinu, který je ve vzorku rovněž obsažen dojde k delaminaci struktury a částečné alkalické aktivaci. Metakaolin pak zastává funkci reaktivního mikrokameniva a částečně i pojiva.

U ostatních vzorků z této série experimentů (vyjma LIM 850 Si a VIM 950 Si) byly rovněž pevnosti uspokojivé. To můžeme tvrdit i o barevných odstínech.

3.4.5. Výpal Románských cementů při teplotě 1100 °C z mouček o stejném (IMETA)

Ve výše uvedených experimentech přípravy románského cementu z vápenců s přidavkem kaolinu „IMETA“ nevznikal C_2S . Lze se domnívat, že tento trend byl způsoben nízkými teplotami výpalu pro takový typ surovinové moučky, jež byla v experimentech použita. Proto byly stejné moučky znovu vypáleny při teplotě, jež je běžná pro průmyslový výpal vápna (1100 °C). Pro experiment bylo použito pouze mouček z vitošovského vápence s příslušnou korekcí.



Obrázek 92

*RTG práškový difraktogram vzorků VIM – Si a VIM – Al při teplotě 1100 °C
po dobu 8 hodin*

Z obrázku 92 je vidět, že při teplotě 1100 °C se tvoří C_2S . Dále jsou v produktu výpalu obsaženy všechny ostatní fáze jako při výše uvedených výpalech. Oproti výše popsaným vzorkům se při 1100 °C tvoří ještě C_3A .

3.5. Příprava modelových románských cementů syntézou čistých chemikálií

Analýza chování čistých systémů umožní částečně objevit principy ovlivňování procesu přítomností minoritních složek. Například rozklad znečištěného vápence může probíhat za jiných podmínek a také produkty mohou vznikat jiným mechanismem.

Tato kapitola se zabývá možnostmi přípravy románských cementů z čistých chemikálií. Testované cementy byly připraveny smícháním chemikálií s jakostí p. a. podle ČSN. Vzorky byly připraveny v souladu se složením přírodní kurovické suroviny. Vždy tak aby korespondovaly obsahy jednotlivých klíčových oxidů. Jak je uvedeno v tabulce 1 na straně 12.

U připravovaných románských cementů bylo vycházeno ze složení Kuroviny. Množství chemikálií byla napočítána tak, aby obsahy jednotlivých oxidů korespondovaly s množstvími těchto oxidů v *Kurovině*. Obsah sloučenin je vyjádřen v gramech složek surovinové moučky.

Z různých sloučenin byly připraveny tři modelové syntetické románské cementy tak, aby množství oxidů zůstalo pokud možno vždy stejné. V podstatě bylo měněno pouze množství železa s ohledem na barvu připravovaného hydraulického pojiva a v případě vzorku 2 a 3 byl MgO nahrazen $\text{Mg}(\text{OH})_2$. U posledního vzorku bylo místo CaCO_3 p.a. použito mletého mikulovského vápence.

Příklady přepočtů jsou přílohou této práce.

Podle následující tabulky byl připraven syntetický románský cement s označením RC synt. 1

Tabulka 29

Složení vzorku RC synt.1

Složka	Obsah [hm.%]	sloučeniny na přípravu (g)
CaCO ₃	58,98	80
CaSO ₄ . 2H ₂ O	3,09	4,0
MgO	1,19	1,6
Kaolinit	8,01	9,0
Fe ₃ O ₄	4,87	6,6
SiO ₂	20,65	28,0
K ₂ CO ₃	1,91	2,6
Na ₂ CO ₃	1,03	1,4
Al(OH) ₃	1,62	2,2

Tabulka 29 vyjadřuje složení vzorku RC synt.2. Složení bylo upraveno a to ve dvou případech. Pro příliš tmavou barvu bylo sníženo množství Fe₃O₄ z 6,6 g na 3,0 g a pro zvýšení reaktivity byl nahrazen MgO hydroxidem (Mg(OH)₂).

Tabulka 30

Složení vzorku RC synt.2

Složka	Obsah [hm.%]	sloučeniny na přípravu (g)
CaCO ₃	60,24	80
CaSO ₄ . 2H ₂ O	3,16	4,0
Mg(OH) ₂	1,81	2,4
Kaolinit	6,78	9,0
Fe ₃ O ₄	2,25	3,0
SiO ₂	21,08	28,0
K ₂ CO ₃	1,96	2,6
Na ₂ CO ₃	1,05	1,4
Al(OH) ₃	1,66	2,2

Tabulka 30 vyjadřuje složení kmene vzorku RC synt.3. Složení směsi je shodné se složením RC synt.2, pouze byl nahrazen CaCO₃. Původní komerční chemikálie CaCO₃ čistoty p.a. byly nahrazeny vápencem z Mikulova velmi jemně mletým.

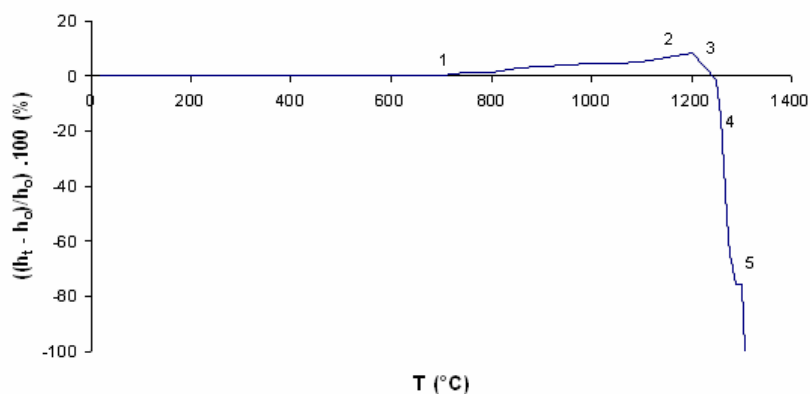
Tabulka 31

Složení vzorku RC synt.3

Složka	Obsah [hm.%]	sloučeniny na přípravu (g)
CaCO ₃	60,24	80
CaSO ₄ · 2H ₂ O	3,16	4,0
Mg(OH) ₂	1,81	2,4
Kaolinit	6,78	9,0
Fe ₃ O ₄	2,25	3,0
SiO ₂	21,08	28,0
K ₂ CO ₃	1,96	2,6
Na ₂ CO ₃	1,05	1,4
Al(OH) ₃	1,66	2,2

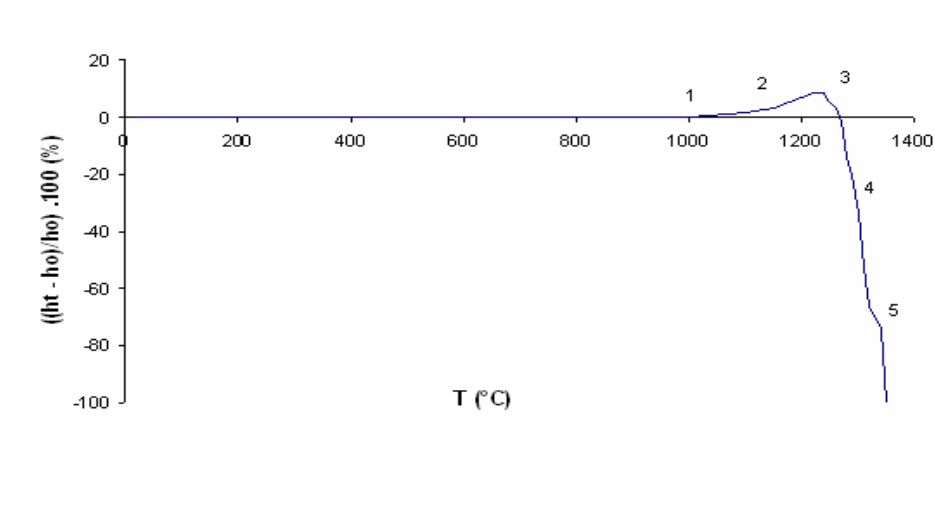
Se všemi třemi vzorky RC synt.1-3 byla prováděna řada experimentů. O vhodnosti složení a případně jeho změnách ve složení je pojednáváno dále v jednotlivých kapitolách.

I u syntetických románských cementů byla teplota výpalu určována pomocí žárového mikroskopu. Průběhy jednotlivých žárově mikroskopických křivek jsou uvedeny v obr.93 až 95.

**Obrázek 93**

Křivka žárové mikroskopie- RC synt.1

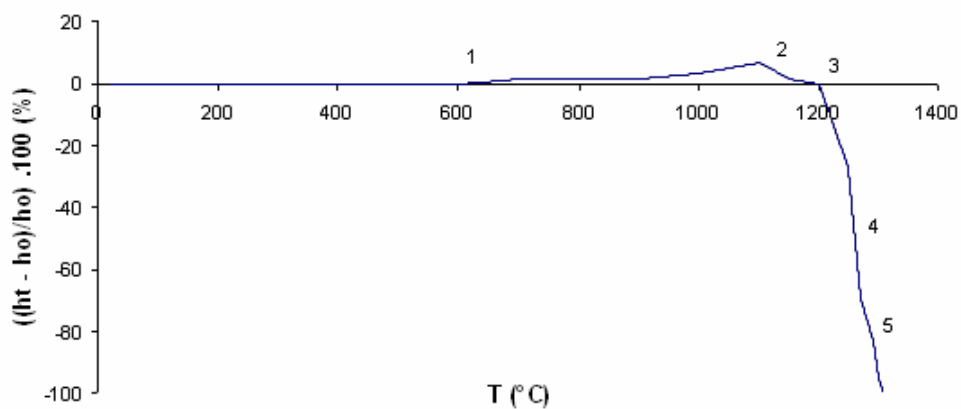
1-teplota počátku objemových změn, 2- teplota počátku slinování, 3 – teplota konce slinování, 4 – teplota počátku tavení, 5 – teplota počátku roztékání



Obrázek 94

Křivka žárové mikroskopie- RC synt.2

1-teplota počátku objemových změn, 2- teplota počátku slinování, 3 – teplota konce slinování, 4 – teplota počátku tavení, 5 – teplota počátku roztékání



Obrázek 95

Křivka žárové mikroskopie- RC synt.3

1-teplota počátku objemových změn, 2- teplota počátku slinování, 3 – teplota konce slinování, 4 – teplota počátku tavení, 5 – teplota počátku roztékání

Vzorky na žárovém mikroskopu byly vystaveny teplotnímu zatížení s nárůstem 10 °C za minutu a to až do roztečení (cca 1300 °C). Výsledky měření demonstrují, že počátky teplot slinování (bod 2) u všech připravených vzorků se pohybovaly kolem teploty 1080°C. Tato teplota byla použita pro syntézy všech vzorků modelových románských cementů. Při výpalech byl ponechán nárůst 10 °C/min a doba výdrže při maximální teplotě byla na 120 min.

U všech syntetických románských cementů došlo v průběhu plynulého zahřívání do vysokých teplot ke zvětšení objemu zkušebního tělíska. Toto zvětšení lze přisuzovat účinku plynů, které se vyvíjely při rozkladu použitých chemikálií. Jde o SO₂, SO₃ a vodní páru. Lze se domnívat, že transport těchto plynů k povrchu tělíska byla obtížnější než tomu je u CO₂ v případě vápence. Je tedy pravděpodobné, že dochází k jisté adhezi vznikajících zrn, pravděpodobně vlivem malého množství taveniny nebo prorůstáním vznikajících krystalických novotvarů. Dá se tedy předpokládat, že difúze plynů v případě syntetických románských cementů je pomalá (je pravděpodobně řídicím dějem) a plyny nejsou z tělíska dostatečně rychle odstraněny.

U připravených (vypálených) vzorků byl sledován i obsah volného vápna. Ten byl stanovován sacharátovou metodou jak je již výše několikrát uvedeno. Tabulka 32 udává obsah volného vápna u připravených vzorků.

Tabulka 32

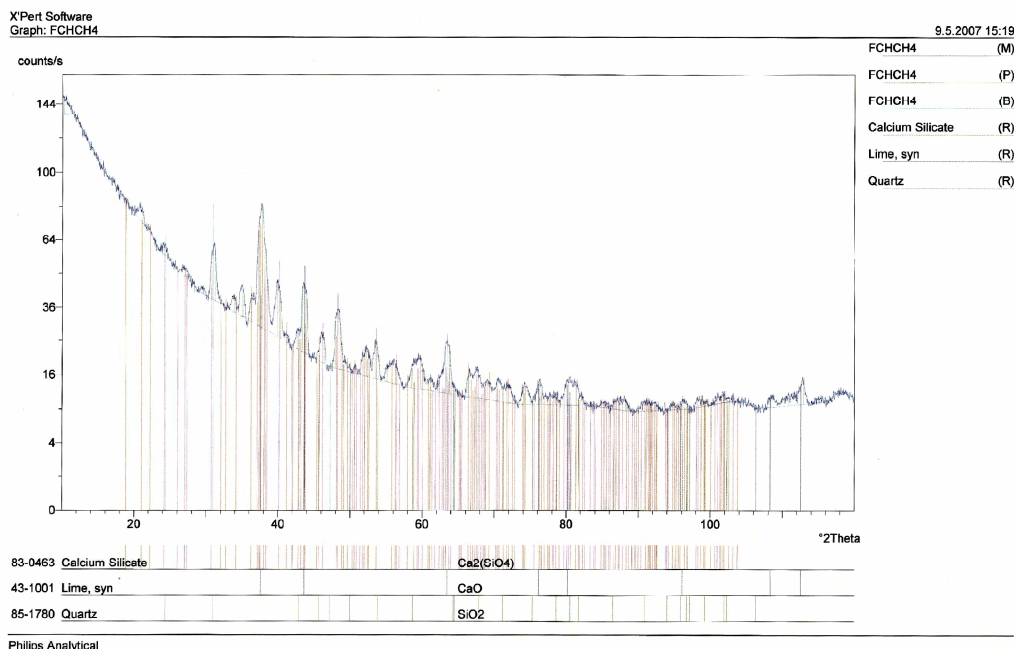
Obsahu volného vápna ve vzorcích RC synt.1-3

Vzorek číslo	vol. CaO (%)
RC synt.1	24,57
RC synt.2	30,72
RC synt.3	22,75

Experimentálně bylo stanoveno množství volného CaO ve vzorcích RC synt.1-3. Lze se domnívat, že při výpalu nebyla vypalovaná vsázka dostatečně dlouho ponechána při optimální teplotě a v důsledku toho reagovalo menší množství CaO na C₂S.

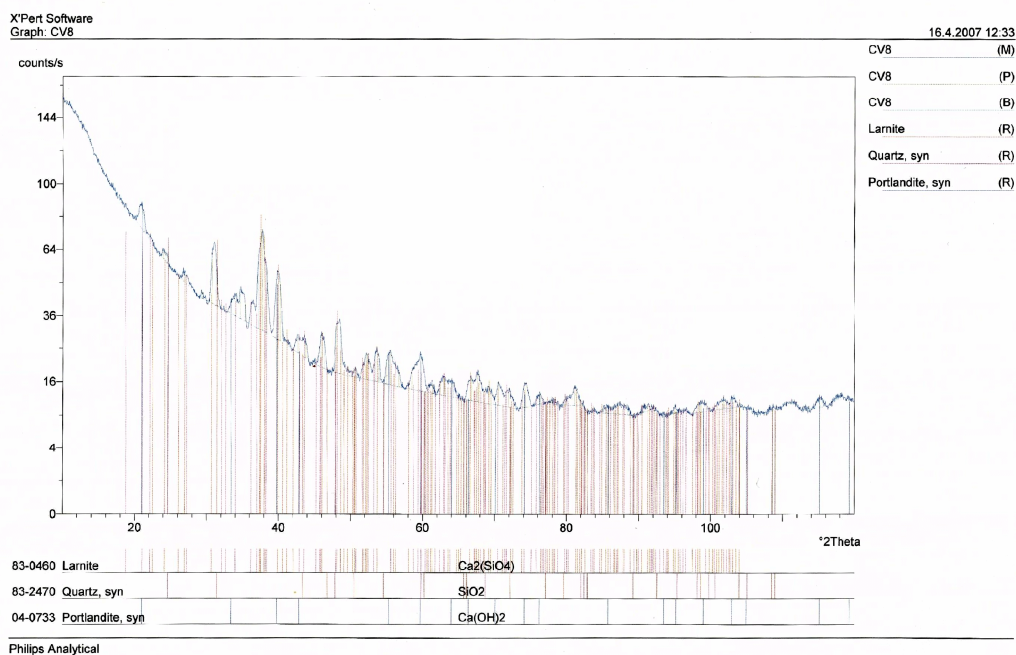
Dále se můžeme domnívat, že uvolňované plyny (např. SO₂) během přípravy umělých románských cementů brzdí tvorbu C₂S. Avšak v případě přírodního materiálu, kde se uvolňuje pouze CO₂, popřípadě vodní pára tento jev nenastává.

U vzorků románských cementů připravených z čistých chemikálií byla provedena rtg prášková analýza za účelem zjištění fázového složení připravených vzorků po výpalu a po hydrataci a 28 dnech zrání. Rtg difraktogramy jsou na obr.96. až 99.



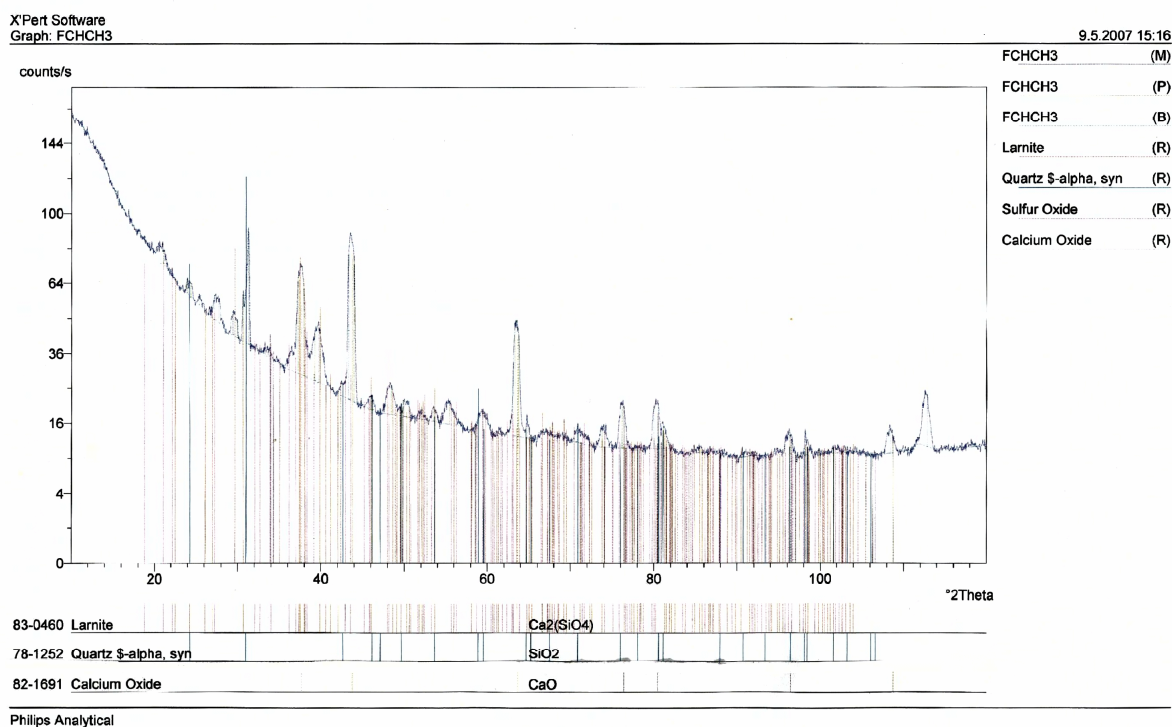
Obrázek 96

Rtg.práškový difraktogram vzorku RC synt. 1, po výpalu



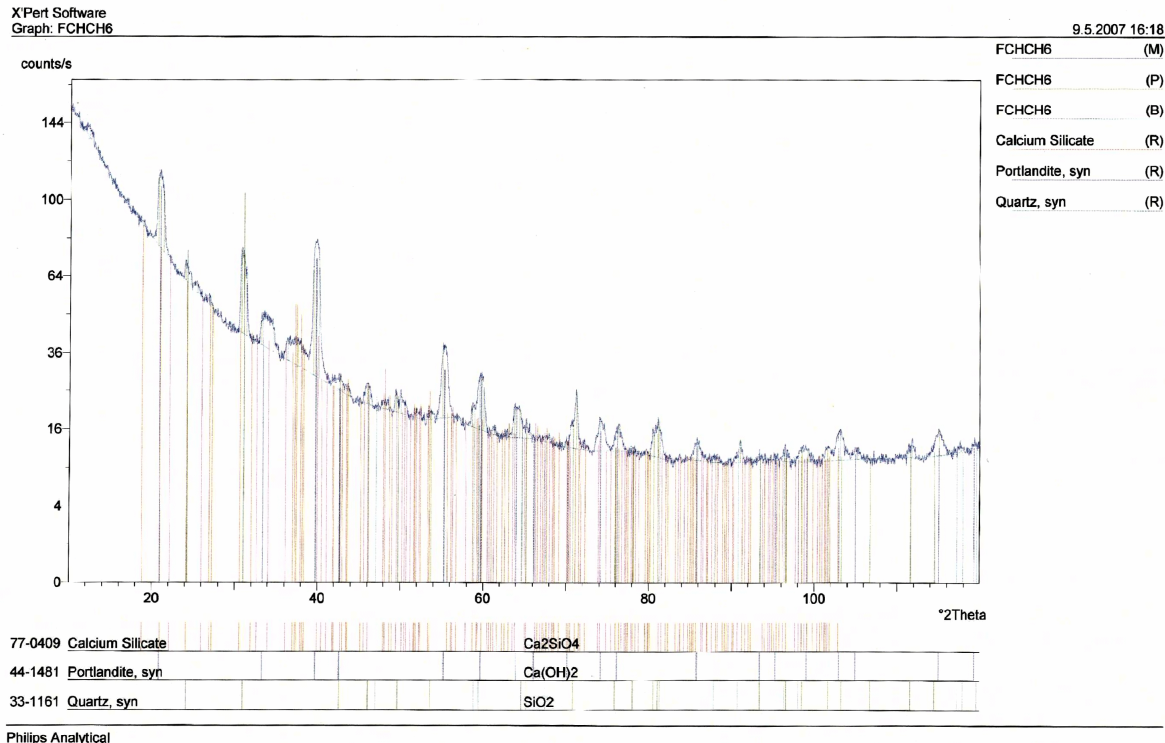
Obrázek 97

Rtg.práškový difraktogram vzorku RC synt. 1, hydratovaného a ponechaného 7 dní normálnímu zrání ve vlhkém uložení



Obrázek 98

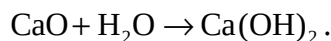
Rtg.práškový difraktogram vzorku RC synt. 2, po výpalu



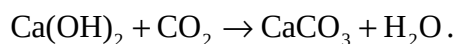
Obrázek 99

Rtg.práškový difraktogram vzorku RC synt. 2, hydratovaného a ponechaného 7 dní normálnímu zrání ve vlhkém uložení

Rtg prášková analýza ukázala, že za podmínek výpalu (1080 °C / 2 h) došlo k vzniku CaO a dikalcium silikátu Difraktogramy vzorků po sedmidenní hydrataci potvrzují vznik portlanditu podle reakčního schématu.



Přítomný dikalcium silikát je důsledkem pomalého procesu a zdá se, že zdrojem vody v podmínkách konkurenční reakce portlanditu je voda vznikající přeměnou podle reakčního schématu

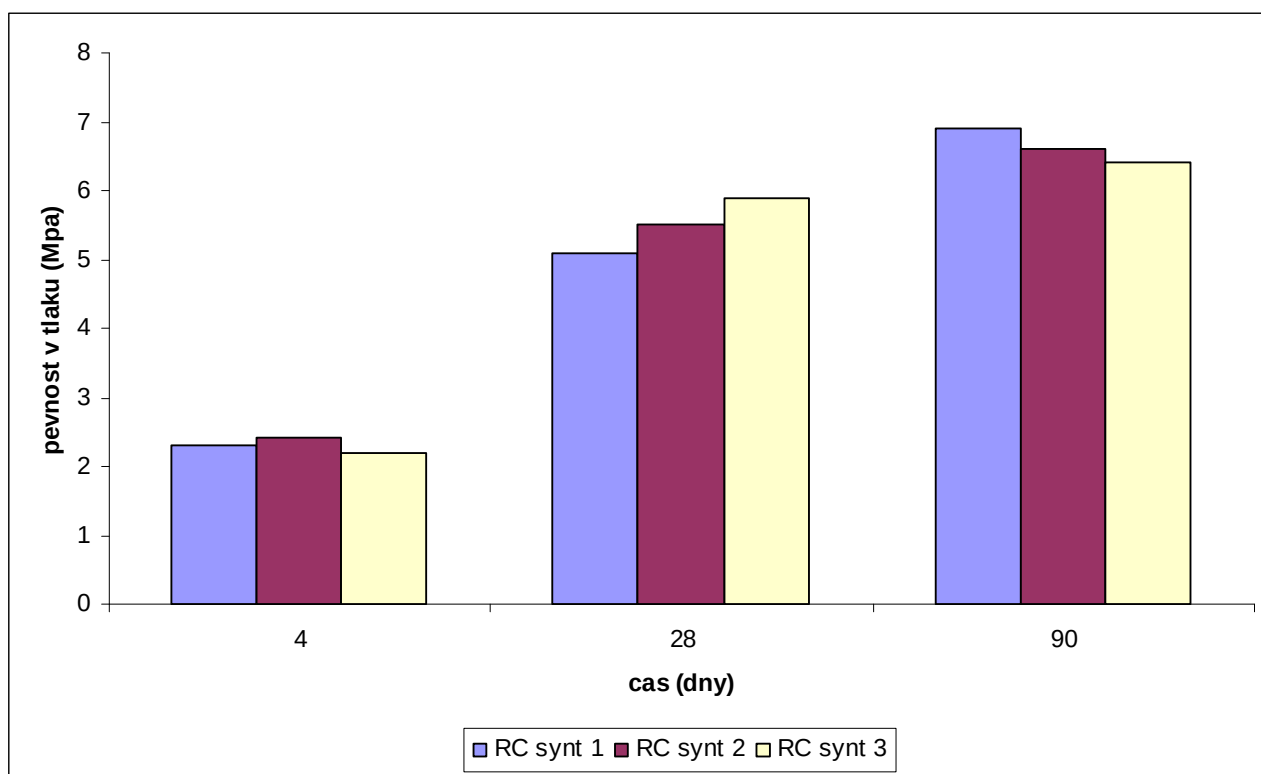


Z připravených románských cementů byly rovněž připraveny testovací trámečky a podrobeny pevnostním zkouškám v časové závislosti (4,28 a 90 dní zrání). Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 33 a graficky zpracovány v diagramu na obrázku 100.

Tab. 33

Pevnost v tlaku vzorků RC synt.1-3

d	Označ.	m(g)	σ_{Po} (MPa) „ohyb“	σ_{Pd} (MPa) „tlak“	ρ (kg·m⁻³)
4	RC synt. 1	51	1,3	2,3	1275
4	RC synt. 2	50	1,4	2,4	1250
4	RC synt. 3	52	1,3	2,2	1300
28	RC synt. 1	43	1,3	5,1	1075
28	RC synt. 2	43	1,5	5,5	1075
28	RC synt. 3	44	1,4	5,9	1100
90	RC synt. 1	39	1,3	6,9	975
90	RC synt. 2	37	1,6	6,6	925
90	RC synt. 3	39	1,4	6,4	975



Obrázek 100

Grafické znázornění průběhu vývoje pevností v tlaku u vzorků RC synt. 1-3 v časové závislosti

Ze zjištěných hodnot je jasné, že vzorky připravené z přírodní suroviny vykazují téměř 2krát vyšší pevnosti v tlaku než syntetické. Příčinou může být pravděpodobně rozdílné teploty rozkladu přírodního vápence a přidávaného CaCO_3 , roli hrají rozklady minoritních složek a také formování dikalciuimsilikátu. Výsledkem jsou rozdíly ve struktuře a v množství defektů, které v přírodních materiálech jsou generovány při výpalu. U přírodních surovin je nositelem pevnosti v první etapě CaO a v následujících etapách pak hydratující C_2S . Experimenty prováděné se syntetickými složkami ukázaly jakou roli hraje přírodou syntetizovaná surovina spolu s volným CaO . Nositelem v tomto systému je především volné vápno a CSH gel, který je produktem hydratace C_2S .

4. ZÁVĚR

Disertační práce se zabývá jednak studiem přípravy románských cementů z přírodní suroviny (kuroviny) a rovněž možnostmi přípravy těchto hydraulických pojiv z přírodních vápenců (vitošovský, líšeňský) s vhodným množstvím takové příměsi, která má pro tyto účely vhodné složení. Dalším aspektem pro výběr těchto příměsí byla rovněž cena, proto byla vybrána antuka, přírodní kaolin a komerčně dodávaný metakaolin. S cenou souvisí i další zohledňované kritérium teplota výpalu. V experimentech se počítalo s aplikací příměsí, které mohly snižovat slinovací teplotu a z těchto důvodů se pozornost soustředila na teplotní rozpětí mezi 850 a 950 °C. V konečném důsledku přispěly tyto experimenty taky ke snižování energetické náročnosti procesu.

Při experimentech s přírodní surovinou z kurovického lomu bylo po chemických a fázových analýzách nejprve hodnoceno chování tohoto materiálu při tepelném zatěžování metodou žárové mikroskopie. Na jejím základě byly připraveny série experimentů. První série experimentů si kladla za cíl vyzkoušet jak se bude surovina chovat (fázové složení, rychlost tvorby dikalciumsilikátu a vývoj vlastností v průběhu hydratačního procesu) u vzorků po výpalech na 850 – 1250 °C po dobu dvou hodin. Druhá série se orientovala na vyhodnocení vlivu doby výpalu (v rozmezí 2 až 24 hodin) při teplotách 850 a 950 °C. U obou sérií měly vzorky přibližně stejnou distribuci částic. Bylo zjištěno, že vždy vzniká při výpalu dikalciumsilikát, volné vápno a zůstává zbytek křemene, jenž se neúčastnil tvorby dikalciumsilikátu a v některých případech zbytek nerozloženého kalcitu důsledkem kombinace nízké teploty a doby výpalu. Toto tvrzení dokládají záznamy z práškové difrakce a TG – DTA analýz. Dále bylo u těchto sérií měření zjištěno, že prodloužení doby výpalu při nižší teplotě má pozitivní vliv na pevnostní charakteristiky. U první série, kdy se měnily teploty výpalu v intervalu 850 – 950 °C a doba výpalu byla 2 hodiny bylo dosaženo nejvyšších pevností při teplotě 950 °C. Oproti tomu při experimentech, kdy byly testovány vzorky při dvou teplotách výpalu (850 a 950 °C) a proměnnou byl čas (v intervalu 2 – 24 hodin) se naopak z hlediska pevností a konečného fázového složení osvědčila teplota 850 °C. Zde platí, že čím delší bude doba výpalu tím lépe pro produkt.

Další kapitoly (3.2. – 3.4.) popisují možnosti přípravy románského cementu ze standardních vápenců, do nichž byly ostatní oxidové složky vnášeny přídatkem vhodné příměsi. Jako korekčních složek bylo v experimentech použito antuky, kaolinu a metakaolinu.

V případě přídatku antuky do systému byla přidávána množství volena tak, aby vždy jeden dominantní oxid byl zastoupen stejně jako u přírodní suroviny (kuroviny). Korekce byly prováděny na SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Výsledky rtg. práškové fázové analýzy dokumentují, že u všech takto připravených románských cementů byl po 8 hodinách výpalu při teplotě 950 °C obsažen dikalcium silikát. To je dáno poměrně vysokým obsahem živců v přidávané antuce a u takových systémů můžeme předpokládat výrazné lokální snížení teplot vzniku tavenin.

Pevnosti v tlaku u této série se pohybují v rozmezí 2 – 5 MPa. Při srovnání vzorků bez příměsí a s antukou je patrné mírné zlepšení pevnostních charakteristik (obrázek str. 73). Takto připravené románské cementy byly z estetického hlediska zajímavé, protože se vyznačovaly velmi plnými a teplými barevnými odstíny od světle okrových po tmavější až mírně hnědočervené. Barevnost je plně řízena množstvím přidané antuky potažmo dodaného Fe_2O_3 . Tato skutečnost by mohla hrát roli při využití v restaurátorství či výtvarných

disciplínách. Zde je však nutné říci, že vzhledem k dosaženým pevnostem je vhodné uvažovat o tomto materiálu také jako o omítkě.

Při použití kaolinu Thermal byly pro výpal zvoleny rovněž teploty 850 a 950 °C a doba výpalu 8 hodin. Při takto nastavených podmínkách v systému nevznikal dikalciumsilikát a produktem bylo hydraulické pojivo tvořené především měkce páleným vápnem a vzniklým metakaolinem. V případě výpalu při teplotě 850 °C se ve vzorcích nacházel i malý zbytek nerozloženého kalcitu. Zabarvení takto připravených poživ bylo laděno do světlých krémových odstínů vlivem velkého množství světlého metakaolinu (ne však každý metakaolin je laděn do takto světlých odstínů) a poměrně malým obsahem oxidů železa. Po hydrataci a ztuhnutí dosahovaly tyto pojiva pevností v tlaku kolem 6 MPa (850 °C) a cca 8 MPa (950 °C). S ohledem na množství přidaného kaolinu (29 % - Si, 10 % - Al) byly mírně vyšší pevnosti zaznamenány u vzorků korigovaných na SiO₂. S ohledem na praktické využití lze předpokládat, že toto pojivo by mohlo být také uplatněno při opravách omítek pro jeho barvu i mechanické vlastnosti.

Pro korekce přírodních vápenců byl použit také komerčně dodávaný metakaolinu Imeta. Imeta je z produkce firmy Sedlecký kaolin, a.s. Stejně jako v předchozích experimentech s kaolinem ani v tomto případě nevznikal při výpalu dikalciumsilikát. Množství nepřeměněného kalcitu bylo rovněž řízeno teplotou a množstvím přidané korekční složky. Barva takto připravených poživ byla v jemných teple okrových odstínech. Mechanické testy na vzorcích těchto poživ ukázaly, že jako nejvhodnější pro využití se z hlediska pevností jeví vzorky s vysokým obsahem přidaného metakaolinu (korekce na SiO₂, 29 %), které byly připraveny při teplotách 850 °C (pevnosti v tlaku 10 – 13 MPa). Tyto pevnosti jsou zřejmě způsobeny jednak vysokým obsahem volného CaO, které je nositelem pevností u standardních vápenných malt. Dále je zde obsažen nevypálený kalcit, jež působí jako mikrokamenivo. Poměrně vysoké pH ve vzorku dále může vést k domněnce, že u metakaolinu, který je ve vzorku rovněž obsažen dojde k delaminaci struktury a částečné alkalické aktivaci. Metakaolin pak zastává funkci reaktivního mikrokameniva a částečně i pojiva. Pro dobré pevnosti a vhodné barevné odstíny by se tato pojiva mohla uplatnit při restaurování budov, architektonických děl, či ve výtvarnictví.

U obou experimentů s přísadou kaolinu i metakaolinu byla rovněž hledána teplota, při které se v systému začne tvořit dikalciumsilikát. Jak dokládají výsledky rtg. práškové difrakce na dikalciumsilikát se intenzivně tvoří nad teplotou 1100 °C.

Z praktického pohledu na dva druhy použitých vápenců (vitošovský, líšeňský) lze usoudit, že pro výrobu bude vždy lepší ten s nižší cenou. Při experimentech se ukázalo, že tyto systémy nevyžadují kvalitní čisté vápence. Pomocí testů s výše zmíněnými materiály bylo možno definovat, jak se budou chovat produkty výpalu s ohledem na použité příměsi.

Snahu pochopit chování čistých systémů a částečně poznat principy ovlivňování procesu výpalu v přítomnosti minoritních složek demonstruje kapitola 3.5. Zde byla snaha připravit hydraulická pojiva obdobného složení jako románský cement. K jejich přípravě bylo použito chemikálií (p.a.) a čistých jílových minerálů. Pomocí metody žárové mikroskopie byla znovu stanovena vhodná teplota výpalu. Musela být dodržena podmínka, kdy pojiva se páli pod teplotou slinutí. Do hodnocení byl brán také v úvahu také obsah těkavé složky (obsah síranů, hydroxidů a uhličitánů), který může ovlivnit mechanismus rozkladu kalcitu a formování dikalciumsilikátu. Teplota byla 1080 °C a doba výpalu byla 2 hodiny. Rtg. analýzy připravených vzorků po výpalu dokumentují vznik dikalciumsilikátu a přítomnost nezreagovaného křemene a CaO. Během hydratace po 7. dnech zrání vzorky obsahují ještě

menší množství nehydratovaného dikalciumsilikátu. Jedná se pomalý hydratační proces řízený obsahem vody uvolňované v konkurenčních podmínkách reakce portlanditu. Jinými slovy, zdrojem může být voda vznikající přeměnou portlanditu zpět na kalcit. Barevnost připravených pojiv byla plně závislá na množství přidáných složek obsahujících železo, v některých případech až příliš tmavá, z toho důvodu byl pro další vzorky obsah komponent se železem snížen. Na druhou stranu lze na základě těchto zjištění pohodlně a efektivně ovlivnit barvu připravovaného pojiva. Pevnosti v tlaku dosahují mírně vyšších hodnot než je tomu u vzorků z přírodní suroviny připravených při stejných podmínkách jak popisuje kapitola 3.1.4. Důvodem může být rozdílná teplota rozkladu přírodní suroviny a přidávaného CaCO_3 a reakce složek zastoupených v minoritách. Pevnosti v tlaku u všech připravených syntetických pojiv se po devadesáti dnech zrání pohybovaly v rozmezí 6 – 7 MPa. Tato pojiva mohou mít uplatnění zejména jako sanační malty a omítky a jejich význam je v možnosti úpravy barevnosti.

Poněvadž je problematika románských cementů a vysocehydraulických pojiv velmi obsáhlá a zajímavá a může vést například až k výrobě nízkoenergetických pojiv na takovéto bázi za použití velkoobjemově produkovaných průmyslových odpadů vhodného složení.

5. POUŽITÁ LITERATURA

5. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Kotlík P.: *Stavební materiály historických objektů*. Praha: VŠCHT, 1999. s.7. ISBN 80-7080-347-9.
- [2] Kolektiv autorů.: *Vápno*. 1.vyd. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, 2001.
- [3] Rovnaníková P.: *Stavební pojiva: historie, současnost, perspektivy vývoje. Vědecké spisy VUT v Brně. Habilitační a inaugurační spisy*, sv. 129, Brno: VUTIUM, 2004. s.7. ISBN 80-214-2542-3
- [4] P. Rovnaníková, P.Rovnaník: *Stavební chemie*. Akademické nakladatelství CERM, Brno
- [5] Tarnawski A.: *Kalk, Gyps, Cementkalk und Portland-Cement in Oesterreich-Ungarn*. Wien: Rudolf Brzezowsky, 1887. s. 200-207.
- [6] Josef Harmáček : *Stavební pojiva*,1961, Státní nakladatelství technické literatury
- [7] Seidlerová I.: *Dějiny betonového stavitelství v českých zemích do konce 19. století*. Praha: ČKAIT, 1999. s. 34, 62. ISBN 80-86364-01-1
- [8] Preller J.: *Vlastnosti a zkoušení portlandského cementu*. Stavivo, 1920, roč.I., č. 2, s. 3
- [9] Rybníček F.X.: *Pálení vápna v kruhové peci*. Stavivo, 1921, roč.II., č. 13, s. 189
- [10][http://cs.wikipedia.org/wiki/V%C3%A1penka_\(tov%C3%A1rna\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/V%C3%A1penka_(tov%C3%A1rna))
- [11]<http://www.museum.mineral.cz/index.php3?sm=vapno&co=/vapenky/technologie.php3>
- [12]Rovnaníková P.: *Stavební pojiva: historie, současnost, perspektivy vývoje. Vědecké spisy VUT v Brně. Habilitační a inaugurační spisy*, sv. 129, Brno: VUTIUM, 2004. s.7. ISBN 80-214-2542-3
- [13]Gregerová M, Pospíšil P.: *The roman cements in Bohemian and Moravian historical buildings*.Brno, Masaryk University, Faculty of science, Department of Mineralogi, Petrography and Geochemistry.
- [14]Hlaváč J.: *Základy technologie silikátů*. 2. upravené vydání Praha: SNTL, 1988. s. 449-450, 476-478.
- [15]Boynton, Robert S. *Chemistry and technology of lime and limestone / 2d ed.* New York : Wiley, c1980. xii, 578 s. : il. ISBN 0-471-02771-5
- [16]Škvára F.: *Technologie anorganických pojiv I*. Praha: VŠCHT, 1995. s. 6, 16-23, 55-61.
- [17]Böke, H., et al., *Characteristics of lime produced from limestone containing diatoms*. Construction and Building Materials, 2008. 22(5): p. 866-874.
- [18]Delatte, N.J., *Lessons from Roman cement and concrete*. Journal of Professional Issues in Engineering Education and Practice, 2001. 127(3): p. 109-115.
- [19]Hanley, R. and S. Pavia, *A study of the workability of natural hydraulic lime mortars and its influence on strength*. Materials and Structures, 2008. 41(2): p. 373-381.
- [20]Ingo, G.M., et al., *Thermal and microchemical investigation of Phoenician-Punic mortars used for lining cisterns at Tharros (western Sardinia, Italy)*. Thermochemica Acta, 2004. 418(1-2): p. 53-60.

- [21]Moropoulou, A., et al., *Hot lime technology imparting high strength to historic mortars*. Construction and Building Materials, 1996. 10(2): p. 151-159.
- [22]Pavía, S. and S. Caro, *An investigation of Roman mortar technology through the petrographic analysis of archaeological material*. Construction and Building Materials, 2008. 22(8): p. 1807-1811.
- [23]Lanas, J., R. Sirera, and J.I. Alvarez, *Compositional changes in lime-based mortars exposed to different environments*. Thermochemica Acta, 2005. 429(2): p. 219-226.
- [24]Klenner, J., E. Meintrup, and W. Rother, *Hydraulic Lime Burning in the Suspension Calcliner*. Zement-Kalk-Gips, 1980. 33(10): p. 498-503.
- [25]Helan, Bedřich Vápno výroba a použití / 1. vyd. Praha : SNTL, 1960. 226 s.
- [26]Oates, Joseph A.H. Lime and limestone :chemistry and technology, Hong Kong : Wiley- VCH, 1998. 455 s. : il. ISBN 3527295275
- [27]Pasley, C.W. Observations on limes / Shaftesbury : Donheat, 1997. 124 s. ISBN 1873394276
- [28]Lea's chemistry of cement and concrete / 4th ed. Oxford : Elsevier, 2004. 1057 s. : il. ISBN 0-7506-6256-5
- [29]Gachová, Lenka. Kvalitativní podklady výroby vápennatého hydrátu / Brno : VUT FCH, 2003. s. 43
- [30]Šauman Z.: *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR spol. s. r. o., 1993. s. 3-7, s. 171-172
- [31]<http://www.irkt.cz/rocm/main.php>
- [32]Vyskočilová, Renata Románský cement v restaurování architektonického dědictví sešit č. 3, série EU-Projektu ROCEM Litomyšl : Univerzita, Fakulta restaurování, 2002. 27 s.
- [33]Maravelaki-Kalaitzaki, P., et al., *Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete*. Cement and Concrete Research, 2005. 35(8): p. 1577-1586.
- [34]<http://www.virginalimeworks.com/products/nhl/vicat.html>
- [35]ASTM C10 , Standard Specification for Natural Cement , reinstated in 2006, has been updated and republished effective December 1, 2007.
- [36][37] Ullrich, Detlef G. Romanzement :roman cement zum materialgerechten Restaurieren von architektonischem sešit č. 3, série EU-Projektu ROCEM [S.l.] : [s.n.], 2006. 27 s
- [38]Bayer, Karol. Románský cement /sešit č. 5, série EU-Projektu ROCEM Litomyšl : Univerzita, fakulta restaurování, 2002. 27 s
- [39]Callebaut, K., et al., *Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium): Natural hydraulic lime or cement?* Cement and Concrete Research, 2001. 31(3): p. 397-403.
- [40]Novotná, Miroslava. Metody instrumentální analýzy při průzkumu památek / 1. vyd. Praha : STOP, 2001. 107 s. ISBN 80-902668-7-8
- [41]Klouda, Pavel. Moderní analytické metody / 2. upr. a dopl. vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2
- [42]Vláčil, František Příklady z chemické a instrumentální analýzy / 4. přepr. a rozš. vyd. Praha : Informatorium, 1991. 451 s. ISBN 80-85427-04-4
- [43]Laboratorní metody v oboru silikátů. Vyd. 1. Praha : SNTL, 1981. s 154 - 159.
- [44]Gualtieri, A.F. and G. Brignoli, *Rapid and accurate quantitative phase analysis using a fast detector*. Journal of Applied Crystallography, 2004. 37: p. 8-13.

- [45] Mertens, G., et al., *Quantitative mineralogical analysis of hydraulic limes by X-ray diffraction*. Cement and Concrete Research, 2007. 37(11): p. 1524-1530.
- [46] Varas, M.J., M. Alvarez de Buergo, and R. Fort, *Natural cement as the precursor of Portland cement: Methodology for its identification*. Cement and Concrete Research, 2005. 35(11): p. 2055-2065.
- [47] Lawrence, R.M.H., et al., *Determination of carbonation profiles in non-hydraulic lime mortars using thermogravimetric analysis*. Thermochemica Acta, 2006. 444(2): p. 179-189.
- [48] Rizzo, G. and B. Megna, *Characterization of hydraulic mortars by means of simultaneous thermal analysis*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008. 92(1): p. 173-178.
- [49] <http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=22&n=1&siteid=11>
- [50] <http://drapal.martin.sweb.cz/cement.html>
- [51] Lanas, J., et al., *Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars*. Cement and Concrete Research, 2004. 34(12): p. 2191-2201.
- [52] Pavia, S. and B. Toomey, *Influence of the aggregate quality on the physical properties of natural feebly-hydraulic lime mortars*. Materials and Structures, 2008. 41(3): p. 559-569.
- [53] Vintzileou, E. and A. Miltiadou-Fezans, *Mechanical properties of three-leaf stone masonry grouted with ternary or hydraulic lime-based grouts*. Engineering Structures, 2008. 30(8): p. 2265-2276.
- [54] <http://www.coming.cz/other/0-63-1.html>
- [55] ČSN P 72 2080 (EN 196)
- [56] Boynton, Robert S. Chemistry and technology of lime and limestone / 2d ed. New York : Wiley, c1980. xii, 578 s. : il. ISBN 0-471-02771-5

