

Akademie věd ČR

Ústav teoretické a aplikované mechaniky, v.v.i.

Centrum Excellence Telč

Funkční vzorek - tradiční přirozeně hydraulické vápenné pojivo

Autorský tým:

Ing. Jan Válek, PhD.

Ing. Tomáš Matas

Josef Jiroušek

Ing. Jiří Frankl, PhD.

Mgr. Dita Frankeová

BSc. Petra Hauková

Eveline van Halem, MA

RNDr. Antonín Zeman, CSc.

Funkční vzorek je výsledkem projektu „Tradiční vápenné technologie a jejich využití v současnosti“ (DF11P01OVV 010) podporovaného Ministerstvem kultury ČR v rámci tematické priority 3.3 Materiály a technologie pro záchranu a zachování kulturního dědictví – zhodnocení tradičních materiálů a technologií pro znovu zavedení do praxe programu NAKI.

V Praze, 15. listopadu 2014

Obsah:

1. Úvod
2. Popis funkčního vzorku
 - 2.1. Popis produktu
3. Charakteristiky určující jedinečnost produktu
 - 3.1. Suroviny pro výrobu
 - 3.2. Kalcinace vápence
 - 3.3. Optimální kalcinační teplota
 - 3.4. Mineralogické složení
4. Základní vlastnosti produktu
 - 4.1. Reaktivita a hašení
 - 4.2. Doba tuhnutí a nabývání pevnosti v čase
 - 4.3. Barevnost
5. Literatura

Funkční vzorek

- tradiční přirozeně hydraulické vápenné pojivo

1. Úvod

Hlavním cílem projektu „Tradiční vápenné technologie a jejich využití v současnosti“ je vývoj tradičních vápenných technologií, jenž umožní jejich opětovné využití při opravách stavebních památek. Součástí projektu, který probíhá od roku 2011, je i výzkum a vývoj tradičního **přirozeně hydraulického vápenného pojiva** z místních surovin.

Přirozeně hydraulická vápna se v současné době v ČR nevyrábějí, ačkoliv v minulosti byla tato vápna ve stavebnictví běžně používána. Tato vápenná pojiva jsou v dnešní době potřebná zejména v sektoru oprav památek. Pro zachování autenticity a věrohodnosti stavebních památek je totiž možnost použít vápenné pojivo, které odpovídá po vzhledové i funkční stránce historické předloze zcela zásadní. Hydraulická vápenná pojiva mohou být v budoucnu opět více využívána i z hlediska moderního stavebnictví.

Výzkum, který předcházel výběru surovin pro výrobu přirozeně hydraulického vápna, vyšel z minulosti známých a osvědčených zdrojů. Pro výzkumné a srovnávací parametrické studie byla vápna pálena v laboratorní peci. Pro ověření možné malosériové výroby a ověření technologických vlivů byla též využita vlastní experimentální vápenná pec, která umožňuje napodobovat různé způsoby výpalů vápna používané v minulosti. Vyrobená vápenná pojiva byla detailně zkoumána, jak z materiálového hlediska, tak i z různých technologických a aplikačních postupů. Výsledkem uvedeného výzkumu a vývoje je níže popsáný funkční vzorek přirozeně hydraulického vápenného pojiva, který slouží jako vzorový prototyp pro potenciální zájemce o komerční výrobu.

2. Popis funkčního vzorku

Funkčním vzorkem je přirozeně hydraulické vápenné pojivo vhodné pro využití ve stavebnictví a zejména pro opravy historických objektů. Jeho unikátní a zároveň hospodářsky významnou vlastností je právě napodobení historické předlohy (obdobná výchozí surovina). Klíčové vlastnosti a kvalita vápenného pojiva byly laboratorně nově ověřeny i s ohledem na tradiční technologie výroby a zpracování.

2.1 Popis produktu

Přirozeně hydraulické vápno je vyrobeno z dvorecko-prokopských vápenců. Vápno je páleno malosériově v peci, která je periodická. Teplota výpalu vápna je v rozmezí od 850 do 1200°C. Hydraulické vlastnosti jsou dány přírodním složením suroviny. Množství hlavní hydraulické složky (C₂S) je od 15 % do 40 %. Technologie výroby a zpracování odpovídá tradičnímu způsobu používanému před

průmyslovým rozvojem v polovině 19. století. Pálené kusové vápno je nadrceno v čelistovém drtiči na frakci 0 – 15 mm. Během vybírání z pece a drcení je zajištěno promíchání pojiva. Z jednoho výpalu v periodické peci tak lze obdržet pojivo s jednotnými průměrnými vlastnostmi. Drcené nehašené vápno lze použít přímo pro přípravu malty. Vápno se hasí s pískem během míchání popř. se po smíchání s mokřým pískem nechá uležet.



Obrázek 1. Vzorek přirozeně hydraulického vápenného pojiva, frakce 4-15 mm.

Ukázky z výroby funkčního vzorku jsou uvedeny v příloze 1.

3. Charakteristiky určující jedinečnost produktu

3.1 Suroviny pro výrobu

Surovina: Dvorecko-prokopské vápence z lomu Hvíždalka

Chemické složení hlavních prvků ve vápenci určující hydraulicitu vápna:

CaO v rozmezí od 40 do 50 %

SiO₂ v rozmezí od 7 do 16 %

Al₂O₃ a Fe₂O₃ jsou vedlejšími složkami z hlediska formování hydraulických fází během výpalu

Komentář

U přirozeně hydraulického vápna je zásadní výběr suroviny pro jeho výrobu, jelikož jeho hydraulické vlastnosti jsou výlučně dány jedinečným složením přírodních látek obsažených a rozptýlených v surovině. Dvorecko-prokopské vápence se historicky těžily m.j. v Braníku a Podolí. Tyto vápence sloužily k výrobě hydraulického vápna a později cementu. Dvorecko-prokopské vápence jsou v literatuře označovány jako surovinové zdroje pro výrobu tzv. Staroměstského nebo též Staropražského vápna [1]. V dnešní době se těží dvorecko-prokopské vápence v lomu Hvíždalka (obr. 2) a částečně i v lomu Špička u Kosoře, a jsou využívány společností Českomoravský cement k výrobě

portlandského cementu. Chemické složení vzorků odebraných z Branického lomu je složením i rozptylem hodnot podobné vzorkům z lomu Hvíždalka.



Obrázek 2. Dvorecko-prokopské vápence v lomu Hvíždalka.

Při výběru surovin je nutné počítat s přirozenou různorodostí ložiska. Z hlediska výroby hydraulického vápna je u této suroviny důležitý obsah SiO_2 , který se pohybuje od 6 do 22%. Obsah Al_2O_3 je u většiny vzorků do 3% a Fe_2O_3 je kolem 1%. Tabulka 1 udává průměrné chemické složení dvou vzorků vápence z lomu Hvíždalka. Tyto dva vápence, s rozdílným chemickým složením, byly použity k výrobě přirozeně hydraulického vápna v laboratorní peci a při výpalech v experimentální vápenné peci.

Tabulka 1. Chemické složení použitých surovin z lomu Hvíždalka.

Ozn.	% SiO_2	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% CaO	% MgO	% SO_3	% K_2O	Cementační index [2]
DPH I	7,88	0,88	0,31	49,06	1,35	0,00	0,20	0,46 slabě hydraulický
DPH II	16,43	3,73	1,42	41,23	1,71	0,15	0,84	1,17 silně hydraulický

Chemické složení, respektive hlavní proměnlivá složka SiO_2 má vliv na výslednou hydraulicitu vyrobeného vápna. Chemické složení uvedené v tabulce 1 lze doporučit jako orientační spodní a horní mez složení suroviny vhodné pro výrobu přirozeně hydraulického vápna z dvorecko-prokopského vápence.

3.2 Kalcinace vápence

Způsob výpalu: závisí na dostupné technologii a dalších parametrech jako ekonomičnost provozu, vliv na životní prostředí atd.

Komentář

Způsob výpalu, tj. např. velikost a uložení vsázky, teplotní distribuce v peci a použité palivo má obecně vliv na kvalitu vápna a jeho vlastnosti. Jedná se o vlivy, které jsou dány typem vápenné pece a obecně technologickým procesem výroby. Například nestejně vypálení vápna je ovlivněna nerovnoměrným rozložením teplot v peci. Typy vápenných pecí a proces výroby se v průběhu

historického využívání přirozeně hydraulického vápna měnil. Obecně byly od středověku po průmyslovou revoluci u nás využívány vápenné pece, ve kterých se stavěla vápencová klenba, pod kterou se topilo dřevem. Během 19. století došlo k výraznému navýšení poptávky po stavebních materiálech a zprůmyslnění výroby. Vápno se páliło v šachtových popř. kruhových pecích, ve kterých se využívalo uhlí jako hlavní palivo [3].

Pokusy výpalu vápence ve smíšeném módu s různými druhy paliva (černé uhlí, dřevěné uhlí, dřevěné brikety a dřevěné brikety v kombinaci s koksem) v experimentální peci ukázaly, že hlavním rozdílem je výše dosažené teploty zejména v kontaktu vápence s palivem a nestejnomyernost výpalu. Na základě odzkoušených způsobů nelze jednoznačně doporučit konkrétní způsob, či palivo. Z praktického hlediska je cílem každého výpalu co nejekonomičtější provoz pece a rovnoměrný výpal celé vápencové vsázky s minimem nedopalů.

3.3 Optimální kalcinační teplota

Kalcinační teplota: se pro danou surovinu optimálně pohybuje se v rozmezí od 1000 do 1100°C.

Z praktického pohledu, který uvažuje i s nerovnoměrností dosažených teplot v peci, lze optimální teplotu definovat spodní mezí nad 850°C a horní mezí pod 1200°C.

Komentář

Na základě laboratorního výzkumu [3] je pro výrobu přirozeně hydraulického vápna z dvorecko-prokopského vápence doporučena optimální teplota výpalu v rozmezí od 1000 do 1100°C. Výzkum se zaměřil na kalcinační teploty od 850°C do 1200°C. Při posuzování optimálního rozmezí bylo hodnoceno mineralogické složení, reaktivita, množství nehasitelného podílu, barevnost páleného vápna, doba tuhnutí a pevnost v tlaku po 7, 28 a 90 dnech.

Z hlediska tradičního výpalu a potenciačního využití široké škály vápenných pecí a typů paliva je praktické uvažovat o spodní a horní teplotní mezi výpalu. Dolní mez by se ideálně měla pohybovat okolo 950°C, kdy dochází k rozkladu uhličitánu vápenatého a zároveň i přednostnímu formování polymorfu $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Nad teploty 950 °C dochází k rozpadu spurritu. Horní mez je určena opět přednostním formováním $\beta\text{-C}_2\text{S}$ například před alitem C_3S , který nelze zpracovat hašením a tudíž není z hlediska hydraulických vápen zásadním přínosem. V praxi se u tradičních pecí setkáváme s výskytem chladnějších zón. Pro výrobu v tradičních pecích je reálné stanovit dolní kalcinační mez na 850°C.

3.4 Mineralogické složení

Hlavní hydraulická složka je polymorf belitu $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Pro daný produkt bylo určeno **15% jako minimálním množství $\beta\text{-C}_2\text{S}$** pro zajištění hydraulických vlastností a **35% jako minimální množství CaO** pro zajištění zpracování.

Komentář

Hlavní složkou zajišťující hydraulické tuhnutí a tvrdnutí tohoto přirozeně hydraulického vápenného pojiva je polymorf belitu $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Jeho vznik je dán výchozím přírodním chemickým složením a rozptýlením částic oxidů vápníku a křemíku, které spolu reagují během výpalu. Množstevní přítomnost této složky je přímo úměrná potenciálnímu nárůstu pevnosti malty v případě dodržení ideálních podmínek zrání (hydratace) této hydraulické fáze. Při kvalitním výpalu lze u tohoto pojiva počítat s doporučením hmotnostním zastoupením hydraulických složek $\beta\text{-C}_2\text{S}$ okolo 30% až 45%.

Nerovnoměrný výpal popř. nedostatečná doba výpalu snižuje množství hydraulických složek a navyšuje množství amorfních fází. Obecně se zvyšuje množství nedopalu a nehasitelného podílu. Technologie výroby tak má výrazný vliv na kvalitu produkovaného vápna. Při experimentálních výpalech v tradiční peci bylo dosahováno v průměru cca. 15% - 20% β -C₂S .

Tabulka 2. Mineralogické složení přirozeně hydraulického vápna vyrobeného z dvorecko-prokopského vápence ze dvou různých pozic v lomu (chemické složení viz. Tab 1) páleného laboratorně a v experimentální peci.

	DPH I laboratoř			DPH I exp. pec	DPH II laboratoř	DPH II exp. pec
Kalcinační teplota (°C)	1000	1050	1100	700 – 1200	1050	700 – 1200
Quartz	0,7	0,8	0,3	2,0	0,7	
Lime	51,5	50,9	53,4	34,4	34,8	14,9
Spurrite						8,3
Periclase	1,2	1,1	1,3	0,6	1,2	0,9
Calcite				13,5		15,6
β-C₂S	37,7	42,9	40,3	18,2	36,2	15,1
Brownmillerite				0,4	2,0	0,6
C ₃ S	-	-	-			
C ₃ A	-	0,6	0,7		0,5	0,4
C ₄ AF	1,4	2,0	1,7			
Wollastonite	0,8	0,7	1,4		1,7	
Ake-gehl	0,9	0,6	0,9		3,1	2,1
Amorphous	5,8	0,4	-	30,9	19,7	36

Hlavní nehydraulickou složkou tohoto pojiva je volné vápno neboli CaO. V případě dobrého výpalu bude výsledné vápenné pojivo vždy obsahovat dostatečné množství volného vápna k vyhašení. Pro vyhašení hydraulického vápna se uvádí jako minimální okolo 10 - 15% aktivního vápna (tj. měkce páleného, rychle reaktivního CaO) [4]. V případě určité neefektivitý pece a celého procesu výpalu zůstává část vápence nerozložena. To má vliv na množství volného vápna, které může reagovat s oxidy křemíku popř. hliníku a železa, tedy množství hydraulických složek (zejména β -C₂S). Nižší množství volného vápna negativně ovlivňuje reaktivitu a tudíž i technologii dalšího zpracování. Část suroviny, která zůstává nerozložena tvoří nedopal, který není dále reaktivní a tudíž nefunkční jako pojivo. Zkoušky v laboratořích ukázaly, že v případě méně efektivních podmínek výpalu se v pojivu vyskytuje i podíl, který není rentgenovou difrakcí běžně detekovatelný – amorfni složky. Praktické zkoušky prokazují, že tento podíl obsahuje (schovává) i určitou proporcii hlavních složek jako např. CaO. Proto je například vzorek DPHII (poslední sloupec z tabulky 2) možné v praxi hasit, i když jeho podíl volného vápna na základě XRD je pouze necelých 15%. Komplexní pochopení si vyžaduje základní výzkum a je nad rámec tohoto aplikovaného výzkumu.

4. Základní vlastnosti produktu

4.1 Reaktivita

Přirozeně hydraulické vápno musí být hasitelné.

Průběh reakce a její trvání musí být zohledněna při dalším zpracování.

Zbytek po hašení (zbytek po 3h na sítu o průměru 0,25mm) musí být do 50 % (hm.).

Komentář

Zkouška reaktivity se provádí dle EN 459-2. Tato praktická zkouška umožňuje ověřit skutečnou reaktivitu produktu a zohlednit tak kvalitu vápenného pojiva před jeho použitím. Na reaktivitu přirozeně hydraulického vápna má vliv hned několik faktorů, které jsou dány přírodním složením suroviny, použitou technologií výroby a její kvalitou. Zásadní pro reaktivitu jsou:

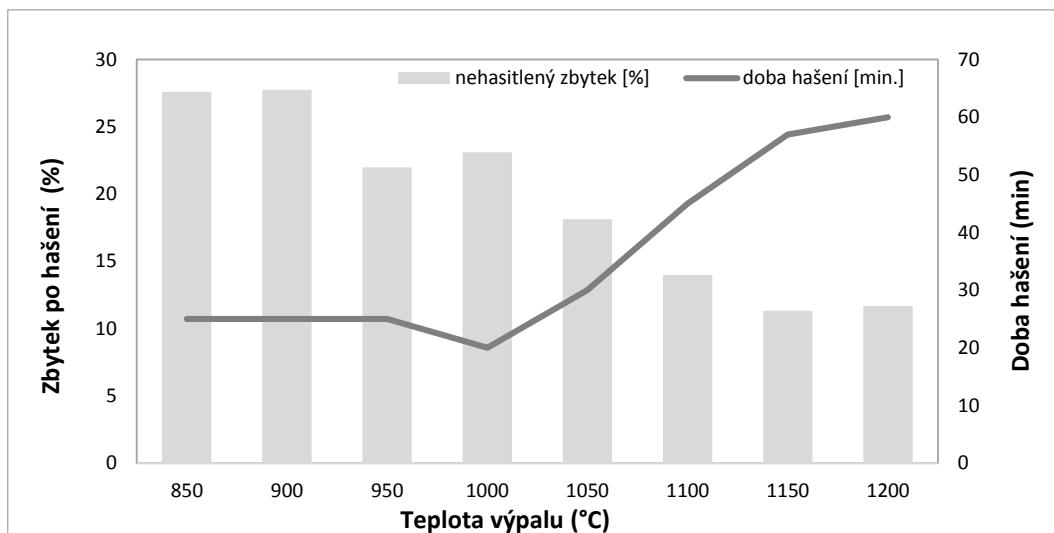
- množství volného vápna (dáno původním složením suroviny, výrobou, uskladněním)
- množství nedopalů (dáno výrobou)
- doba a uložení vápna (hydratace volného vápna vzdušnou vlhkostí, hydratace dalších sloučenin)

V tabulce 3 je uvedeno porovnání výsledků reaktivity pro vápna vyrobená v laboratorních podmínkách a v experimentální peci (technologické vlivy) při různých teplotách. Z výzkumu provedeném v rámci projektu [3] je patrné, že kormě z výše zmíněného má na reaktivitu vápna z dvorecko-prokopských vápenců zásadní vliv teplota výpalu. Čím vyšší je kalcinační teplota, tím delší je doba dosažení maximální teploty během hašení, viz. obrázek 3.

Tabulka 3. Porovnání hašení přirozeně hydraulického vápna vyrobeného z dvorecko-prokopského vápence.

	DPH I laboratoř			DPH I exp. pec	DPH II laboratoř	DPH II exp. pec
Kalcinační teplota (°C)	1000	1050	1100	700 – 1200	1050	700 – 1200
T'max [°C]	45	46,5	46	40	42	31
t'max [min]	13	15	38	29	17	117
t40 [min]	3	3,3	7,6	25	4	-
Zbytek po hašení [%]	23	18	14	41	24	51
Nedopal dle TA [%]	0	0	0	16	0	34
Nedopal dle XRD [%]	0	0	0	13,5	0	15,6
Volné vápno dle XRD [%]	51,5	50,9	53,4	34,4	34,8	14,9

Hydraulická vápna jsou známa svým vyšším podílem částic, které nelze vyhasit. V literatuře se uvádí až okolo 40 % u přirozeně hydraulických vápna [5]. Pro kontrolu podílu pojiva, které nelze vyhasit běžným zpracováním byl navržen a použit následující postup. Po provedení zkoušky reaktivity se vápenné mléko ponechá ve zkušební nádobě po celkovou dobu 3 hodin od začátku zkoušky reaktivity. Poté se sítem o průměru 0,250 mm oddělí hrubší částice. Jejich množství (hmotnost po vysušení) se vyjádří jako procentní podíl celkové vsázky. S ohledem na efektivnost výroby a použití byl stanoven limit zbytku po hašení na 50%.



Obrázek 3. Vliv kalcinační teploty na dobu hašení vápna při zkoušce reaktivity dle EN 459-2.

Zkouškou dle EN 459-2 byla stanovena vydatnost 21,8 l na 10 kg nehašeného vápna ze suroviny DPH II, páleného v laboratorní peci při 1050°C.

4.2 Doba tuhnutí a nabývání pevnosti v čase

Počátek tuhnutí malty s pojivem nastává v běžných podmínkách mezi 10 až 20 h.

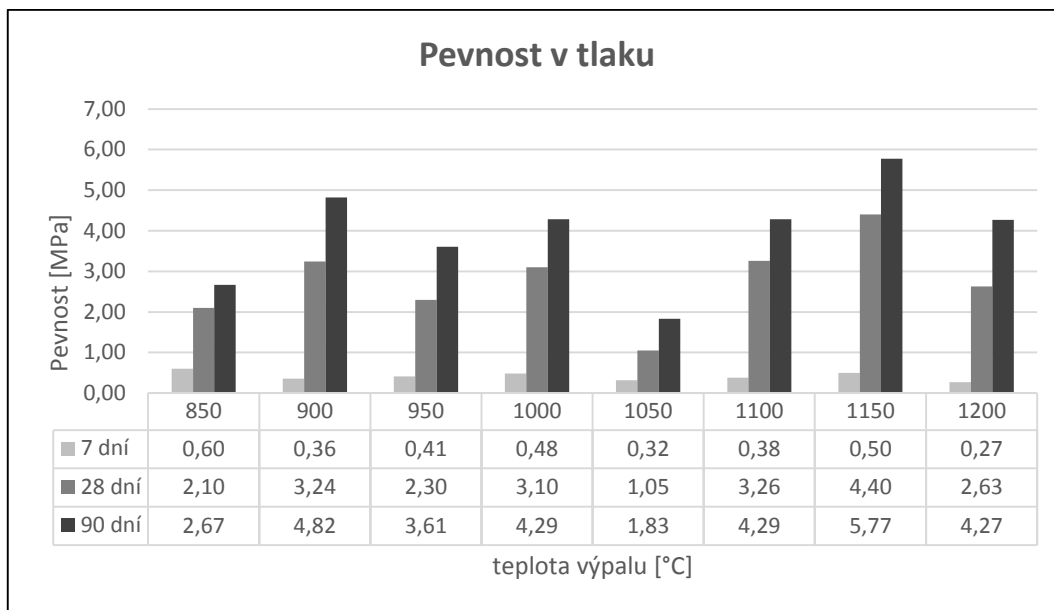
Po 7 dnech je zřetelné zpevnění dané reakcí hydraulických složek.

Po 28 dnech dosahuje malta při uložení ve vlhkém prostředí pevností nad 1 MPa (minimum), běžně okolo 3 MPa.

Komentář

Tuhnutí a nabývání pevnosti přirozeně hydraulického vápenného pojiva je běžně určováno na vzorcích malt. Při určování těchto popisných charakteristik se musí počítat s nepřesnostmi, které ovlivňují výsledné hodnoty jako je typ a druh písku, způsob přípravy malty, množství vody, způsob uložení a podmínky zrání vzorků atd. Pro současná pojiva jsou tyto vlivy maximálně eliminovány standardizovanými postupem odzkoušeným a popsáním v normách a výsledné charakteristiky lze tak vzájemně srovnávat. Například pro určení shody dle EN 459-1 je přirozeně hydraulické vápno klasifikováno na základě pevností maltových tělísek po 28 dnech. Tyto normativní postupy nelze pro charakteristiku funkčního vzorku zcela využít bez jejich adaptace. Jedná se zejména o dva základní rozpory: (i) pevností zkoušky jsou vytvořené pro cementová pojiva a tudíž neodpovídají pojivům na bázi přirozeně hydraulických vápen, (ii) norma předpokládá moderně zpracované pojivo, které ale neodpovídá tradičním způsobům a variacím.

Výše popisované hydraulické vápenné pojivo je určeno k použití pro výrobu malty v nehašeném stavu. Pojivo se hasí přímo s pískem během přípravy malty. Tento způsob má několik výhod a je zároveň uznávaným historickým způsobem přípravy vápenné malty [6]. Za účelem popsání mechanických vlastností těchto malt bylo realizováno několik zkoušek a to jak závislost mechanických vlastností na teplotě výpalu pojiva, tak variace dávkovacích proporcí a dvou druhů písku. Obrázek 4 ukazuje nárůst pevností během zrání maltových tělísek. Hlavní hydraulická složka je belit, u kterého se uvádí pomalá hydratace a tudíž nárůst pevnosti. Na základě poznatků z literatury o hydrataci C₂S fází [6] lze předpokládat, že během prvního roku dojde k nárůstu pevnosti na cca. 70 – 80 % vzhledem k maximu.



Obrázek 4. Vývoj pevnosti v tlaku vlivem hydratace přirozeně hydraulického pojiva. Vzorky malty byly uloženy v 90% vlhkosti. Popis zkoušek je uveden ve Válek et. al [3].

Kromě tuhnutí za přítomnosti vody je nutné uvážit i přítomnost poměrně podstatného množství vzdušného vápna. Hydroxid vápenatý, obsažený v maltách z přirozeně hydraulických vápen musí mít podmínky ke karbonataci. Jinak by mohlo docházet k jeho vyplavování na povrch, kde by se usazoval a karbonatoval.

Optimální podmínky zrání pro hydraulické vápenné malty:

- během prvních 7 dnů musí být zajištěno dostatečné množství vody v porézním systému k hydrataci belitu
- během prvních 28 dnů musí být malta ve vlhkém prostředí, cca. 80 – 90% relativní vlhkosti
- po nabytí prvotní pevnosti, cca 28 dnech by měla vlhkost být snížena, aby se podpořila karbonatace hydroxidu vápenatého, tedy relativní vlhkost v rozmezí od 40 do 60%.

Vliv podmínek zrání a zejména omezení vlhkostí během počátečního stádia je patrný na obr. 4. V případě vzorků z vápna páleného na teplotu 1050°C došlo asi 10 dne omylem k jejich jednodennímu vyschnutí.

4.3 Barevnost

Barva přirozeně hydraulického pojiva je dána složením suroviny. U vápen z dvorecko-prokopských vápenců je základní barva pojiva teplá béžová. Jak ukazuje obrázek 5, dle složení se lokálně vyskytují odstíny červené (pálený jíl). Při teplotách kolem 1200°C a výše dochází ke změně barvy na šedou (cementovou). Naopak nedopal, tedy teploty výpalu pod 850°C, si zachovává barvu původního kamene.



Obrázek 5. Srovnání barvy přirozeně hydraulického vápna po výpalu od 850 do 1200°C.

5. Literatura

- [1] Hošek, J., Muk, J.: Omítky historických staveb, Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1989
- [2] Eckel, C. E.: Cements, Limes and Plasters, John Wiley & Sons, New York and Chapman & Hall, London, 1928.
- [3] Matoušková, A. Od tradičního vápenictví na území Českého krasu ke vzniku moderní továrny na výrobu portlandského cementu v Králově Dvoře v roce 1911, Králův Dvůr, Královodvorská cementárna a. s., 1995
- [3] Válek, J., van Halem, E., Viani, A., Pérez-Estébanez, M., Ševčík, R., Šašek, P.: Determination of optimal burning temperature ranges for production of natural hydraulic limes. Construction and Building Materials 66 (2014), pp. 771-780 DOI information: 10.1016/j.conbuildmat.2014.06.015
- [4] Boynton, S. R.: Chemistry and Technology of Lime and Limestone, John Wiley & Sons, Inc., 1980
- [5] Avenier, C., Rosier, B., Sommain, D.: Ciment naturel, Glénat, Gernoble, 2007
- [6] Malinovski, E.S., Hansen, T. S.: Hot Lime Mortar in Conservation – Repair and Replastering of the Facades of Lacko Castle, Journal of Architectural Conservation, Vol. 17., 95-118, 2011.
- [7] Taylor H. F. W.: Cement chemistry. 2nd ed. London: Thomas Telford Publishing, 1997.

Příloha 1. Fotodokumentace výroby funkčního vzorku – přirozeně hydraulického vápenného pojiva



Obrázek 1 – 1. Plnění pece směsí dvorecko-prokopského vápence frakce 20 – 60 mm a dřevěných briket.



Obrázek 1 – 2. Pohled do pece shora při vybírání vypáleného vápna.



Obrázek 1 – 3. Zkouška hašení vzorku vypáleného vápna.



Obrázek 1 – 4. Vypálené hydraulické vápno před drcením.



Obrázek 1 – 5. Drcení páleného vápna v čelistovém drtiči.



Obrázek 1 – 6. Hotový produkt.