

Vápenec jako základní kámen maltovin

*Ing. Vladimír Těhník, Ing. Radovan Nečas, Ing. Dana Kubátová,
Výzkumný ústav stavebních hmot a. s.*

Anotace

Vápence jsou po jílových a pískových sedimentech třetí nejhojnější sedimentární horninou. Jsou jednou z nejdůležitějších hornin využívaných jako nerostné suroviny, a proto je jim všude věnována mimořádná pozornost. Převážná část v přírodě se vyskytujících vápenců obsahuje vedle CaCO_3 i různé příměsi. A právě ty jsou hlavním rozhodujícím činitelem pro jejich použitelnost, dále pro způsob těžby, případně další úpravu.

Úvod

Vápence patří mezi horniny sedimentární. Na vzniku sedimentárních vápenců se podílely biogenní i chemické pochody. Většina vápenců vznikla v mořích a na jejich genezi se podílely horninotvorné organizmy. Vápence obojího druhu vznikaly i v sladkých vodách, v jezerech, řekách i jeskyních. Hlavní podmínky vzniku vápenců bylo klima a nepřítomnost jílového případně písčitého materiálu. Velké mocnosti vápenců vznikaly v tropickém a subtropickém klimatickém pásmu tam, kam řeky nepřinášely nevápnitý klastický materiál. Mohutná vápencová sedimentace vrcholila v devonu, a pokračovala hlavně v údobí jury a křídý.

Vápence jsou horniny tvořené převážně nerostem kalcitem (klencový uhličitán vápenatý CaCO_3). Uhličitán vápenatý má několik polymorfních modifikací. V přírodě se vyskytuje převážně jako minerál – kalcit a aragonit. *Kalcit* – klencový, vzniká obvykle jako usazenina organického původu. *Aragonit* – kosočtverečný, vylučuje se z roztoků za vyšších teplot (vřídlovec) nebo v přítomnosti síranů. Může mít i biogenní původ (v lasturách některých měkkýšů). Synteticky byla připravena další modifikace uhličitánu vápenatého – *vaterit* $\mu\text{-CaCO}_3$. Je to metastabilní hexagonální modifikace krystalizující za normální teploty a atmosférického tlaku. Setkáváme se s ním hlavně v umělých materiálech, především v hydratovaných maltovinách připravovaných na bázi cementu. Byl však popsán i v přírodním geologickém prostředí ve vápenato-silikátových horninách severního Irska.

Vápence jsou celistvé až zrnité sedimentární horniny organického nebo chemického původu s obsahem uhličitánu vápenatého často nad 95%. Většina

vápenců vznikla usazením vápnitých schránek živočichů a rostlin hlavně v mořských sedimentačních pánvích. Tyto vápence nazýváme organogenní. V malém množství se vápence vylučovaly z vodných roztoků v krasových krajinách. Přeměnou vápenců při vysoké teplotě a tlaku vznikly krystalické vápence (mramory), v nichž kalcit překrystalizoval, takže vápnité schránky živočichů se v mramorech nevyskytují. Činností srážkových, říčních a podzemních vod vznikají ve vápencích charakteristické útvary (rýhy, závrty, propasti, dutiny, chodby, komíny, jeskyně – často s krápníkovou výzdobou). Tyto oblasti se nazývají *kras*. Vzniklé dutiny bývají následně sekundárně vyplněny různým materiálem.

Barva vápenců je proměnlivá a závisí na obsahu příměsí (samotný kalcit je bezbarvý). Kolísá od bílé přes šedou a hnědou až k tmavé (modré, šedé až šedočerné). Vápence mají všesměrnou i rovnoběžnou stavbu (vrstevnatost i břidličnatost u mramoru). Usazené vápence jsou celistvé až jemnozrné, mramory mají zřetelná zrna. Ve vápencích organického původu jsou zachovány schránky organismů a podle nich vápence označujeme, např. numulitový, ortocerový aj.

Historie využívání vápenců

Dějiny využívání vápenců člověkem jsou několikatisícileté a od dob průmyslové revoluce v 19. století až dodnes rostou možnosti zpracování a využívání této suroviny. Znalost tepelného pochodu, kterým vápno vzniká, spadá hluboko do starověku. Vápno pro pozemní stavby používali již Féničané, Židé a Babyloňané, Stopy po podobné hmotě s pucolánovými vlastnostmi byly nalezeny v maltách pocházejících ze starého Egypta, obdobná hmota byla zřejmě také použita při stavbě čínské zdi v 2. století před naším letopočtem.

Vápno doprovází lidstvo od počátků jeho existence a postupně se rozvíjelo s rozvojem architektury a stavebnictví. Nejstarší zmínky o používání vápna můžeme nalézt na stavbách datovaných kolem roku 7000 př. n. l. (stavby na území dnešní Sýrie). Na evropském kontinentě vyráběli první vápno Řekové pálením ulit z mořských živočichů. Pro úpravu vlastností vápna využívali Řekové přírodní pucolány – vulkanický popel z oblasti Santorini. K největšímu rozmachu však došlo v době římské. Kromě používání čistého vzdušného vápna zdokonalili Římané technologii o používání tzv. hydraulických vápen resp. vápen s příměsí pucolánů, pojmenovaných podle jedné z lokalit jejich výskytu – oblast Puzzuola v Itálii.

Postupně byla pozornost zaměřena na zlomky keramiky, tvárnic případně cihel, které měly obdobné vlastnosti jako popel. To pomohlo k rozšíření této malty – románská malta – i do regionů, které neměly přístup k vulkanickým popílkům. Tato malta se vyznačovala vysokou pevností a odolností vůči vodám, a vzhledem ke svým hydraulickým vlastnostem se používala především pro budování vodních staveb a konstrukcí (potrubí, aquadukty, mosty, mola, apod.). Po pádu římské říše však došlo k celkovému úpadku v používání vápenných technologií, který přetrval prakticky až do 18. století. V tomto období se vyrábělo převážně vzdušné vápno.

Zásadní změnu ve výrobě a využívání vápenců pro výrobu maltovin lze zaznamenat až v 18. století, kdy došlo k rozvoji v oblasti výroby hydraulických maltovin. Tomu napomohly zejména vylepšené pece, ve kterých nárůst teploty napomohl rychlejší kalcinaci. Druhotným efektem bylo dosaženo, že jíly obsažené ve vápenci se přeměnily na kalciumalumináty a dikalciumsilikáty, později se vytvořily hrudky tvrdého materiálu, které se nazývaly „grapier“ (granulovaný zbytek). Tento granulovaný zbytek, který byl považován za odpadní produkt, byl z vápna separován. K největšímu rozmachu došlo až v 2. pol. 19. století a na počátku 20. století, kdy stavební trh ovládlo používání cementů – románského, od počátku 20. století portlandského cementu. Prudký rozmach v používání hydraulických maltovin bezpochyby souvisel s rozvojem stavebních aktivit, který od 2. pol. 19. století zasáhl většinu evropských států. Velkorysý stavební rozvoj při budování měst byl charakteristický architektonickou rozmanitostí stylů bohatých na dekorativní prvky. V této souvislosti vznikla poptávka po kvalitních materiálech, které by vytvořily alternativu ke klasickým stavebním materiálům – vápnu, sádře, terakotě a kameni. Hydraulické maltoviny uspokojovaly nejen náročné požadavky architektů, ale zároveň díky svým jedinečným vlastnostem splňovaly požadavky na rychlou a ekonomicky málo náročnou produkci. Holanďané při výstavbě hlavního průplavu a při stavbě hrází používali místo původního trasu z Andernachu tuť z údolí Rýna. Do vývoje hydraulického vápna se výrazně zapsal Angličan Smeaton při opravě Eddystoneského majáku. Svoje poznatky v oboru pucolanity a hydraulicity publikoval ve zprávě, která byla hybnou silou výzkumu v oboru. V roce 1799 objevil Parker kalcinaci slínových hornin s 30 až 35% jílu při nízké teplotě, takzvaný Parkerův cement, později nazvaný románský cement. K nejvýraznějšímu úpadku v používání vápna pro stavební účely došlo na počátku 20. století, kdy se začal používat prakticky výhradně cement portlandský. Od románského cementu byl již jen malý

krůček k výrobě přírodního cementu (naturzement), kde se významnou mírou zapsal Francouz Vicat.

Historie použití vápenců pro výrobu portlandského cementu je podstatně mladší. V roce 1824 byl udělen Josephu Aspdinovi, zedníkovi a kameníkovi z Leedsu, anglický patent č. 5022 „Zlepšení způsobu výroby umělého kamene“. Vynálezce popisuje výrobu maltoviny, kterou nazval portlandským cementem, neboť výrobky z něho se barvou podobaly stavebnímu kameni, svrchnojurskému vápenci, těženému v okolí města Portland v jižní Anglii. Původně vyráběný produkt bychom podle dnešní definice portlandského cementu měli raději nazvat románským cementem nebo hydraulickým vápnem. Rychlý rozvoj průmyslu od 19. století si vyžádal použití vápenců i v dalších výrobních oblastech – hutnictví, sklářství, chemickém průmyslu, zemědělství.

Vápenec pro výrobu maltovin

V přírodě se vápence velmi zřídka vyskytují v čisté formě a většinou obsahují různé množství příměsí, které ovlivňují výsledné vlastnosti maltoviny.

Z technologického hlediska je možno konstatovat, že nečistoty ve vápenci jsou hlavním rozhodujícím činitelem pro jeho použitelnost. Některé sekundární druhy nečistot je možno mechanicky při úpravářenském procesu odstranit. U přímísenin ve hmotě není jejich odstranění možné ani při použití velmi náročných metod (např. flotací). Finální čistota vápenců je značně ovlivněna též způsobem a organizací těžby a správným nasazením strojně-technologického zařízení úpravářského procesu.

Vápna vzdušná se vyrábějí z velmi čistých, vysokoprocentních vápenců (obsahují $< 95\% \text{CaCO}_3$), které se vyznačují nízkým obsahem příměsí. Při výrobě vápna má vedle chemického složení velký vliv na průběh výpalu a na kvalitu vápna i struktura vápenců. Velmi jemnozrnné, celistvé vápence nazývané "mydláky" jsou pro výrobu vápna nejvhodnější. Naproti tomu hrubozrnné vápence způsobují mnohdy rozpadem v žáru technologické problémy při výpalu, dávají však vápno vydatnější a vápennou kaši s větší plasticitou. Kromě struktury jsou velmi důležité též mechanické vlastnosti vápence, zejména pevnost v tlaku. To platí hlavně pro vápence pálené v šachtové peci, kde se u rozpadavých vápenců zvyšuje drobný odpad vznikající při pohybu suroviny, při působení tlaku vsázky a otřesech při sesuvu vsázky v peci. Jemné

podíly ucpávají mezery mezi hrubšími kusy a brání tak potřebnému průchodu plynů pecí.

Čistý vysokoprocenní vápenec, který má hlavní průmyslové využití pro výrobu vápna, musí mít chemické složení v dosti přísně ohraničeném rozmezí. Požaduje se nejen určitý minimální obsah CaCO_3 , ale také určitý limitní obsah nečistot a stopových prvků. Obsah užitečné složky v surovině určuje druh vyráběných vápen. Z vápence správné chemické skladby může vzniknout správné chemické složení vápna, neznamena však, že k získání kvalitního vápna stačí pouze chemismus vápence. Vápenec stejného chemického složení se může velmi různě chovat při samotném pálení na jednotlivých typech agregátů a vápno z nich vypálené může mít rozdílné reologické vlastnosti.

Hydraulická vápna jsou vápna s přirozeným obsahem složek bohatých na oxidy křemičité, hlinité a železité. Nejčastější surovinou pro výrobu hydraulických vápen nebo cementů jsou proto přirozeně znečištěné vápence s vysokým obsahem jílu, tzv. slínovce. Jejich výpalem a následným mletím získáme pojiva, která vykazují hydraulické vlastnosti (tuhnutí pod vodou, vysoká pevnost apod.). Hydraulická vápna je možno připravit uměle smícháním s přísadami, které mají hydraulické vlastnosti. Přírodní hydraulické vápno bylo u nás vyráběno ve vápenkách Řetenice, Čížkovice a Tlumačov.

Portlandský cement může využívat vápenec dvěma způsoby, a to jako složku surovinové směsi a jako složku cementu.

A) Vápenec je základní surovinou pro přípravu surovinové směsi pro výpal portlandského slínku. Aby měla cementářská surovina předepsané chemické složení, vyplývající z používaných modulů, musí být vápenec doplněn takzvanými sialitickými surovinami, které musí obsahovat taková množství oxidu křemičitého, železitého a hlinitého, jakých je třeba k tomu, aby slinuly a vytvořily s oxidem vápenatým takové sloučeniny, které jsou nositeli hydraulických vlastností slínku a tím i cementu. Sialitickými složkami jsou většinou jíly, hlíny, různé druhy břidlic, případně strusky nebo popílký. V některých případech je nutno tyto základní složky doplňovat přidáváním takových látek, které mohou ostře ovlivnit chemické složení, aby bylo dosaženo požadovaných parametrů, a bylo zabráněno nepříznivému vlivu na složky,

kteře není nutno korigovat. Je v podstatě možno přidávat tři druhy korekčních složek (aditiv), které jsou nositeli

Si – vhodný minimální obsah 50% ve formě SiO_2

Al – vhodný minimální obsah 30% ve formě Al_2O_3

Fe - vhodný minimální obsah 40% ve formě Fe_2O_3

přičemž je nežádoucí forma FeO nebo kovové Fe (u strusek). Přírodní aditiva mohou být nahrazena odpadními produkty z průmyslových procesů.

Nejlepší vápenec pro výrobu cementu má přirozený obsah takových složek, které nevyžadují žádnou další úpravu přidavkem další příměsi. Jsou to hlavně vápencové slíny, obsahující dobře promíchané vápencové složky s jemnými hydraulickými podíly (tzv. „naturzement“). Tato surovina je měkká, snadno těžitelná a dobře a nízko palitelná. Dříve se tato surovina nacházela u nás v oblasti Čížkovic, dále v bývalé Jugoslávii u Beočinu, ve Francii u Boulogne, Senonches a Sainte-Catherine a v bývalém SSSR. Na rozdíl od výroby vápna je v cementářství velmi nevýhodné zpracovávat čisté vápence, protože jsou většinou tvrdé a špatně melitelné. Při výpalu jsou méně reaktivní, hůře slinují a ovlivňují tak negativně náklady na výpal. Pro výrobu slínku je také obecně dávana přednost jemně krystalickým vápencům obsahujícím jisté množství silikátových minerálů, protože jsou reaktivnější než vápenec s velkými krystaly. Většina vápenců v českých zemích používaných k výrobě slínku není nejvhodnější a obsahuje určitá množství jiných sedimentů, jako je písek a jíly. Obecně může být vápenec používán pro výrobu cementu nazýván slabě křemičitý až křemičitý. S výjimkou velmi čistých vápenců nad 53% CaO obsahuje každý vápenec jistá množství křemene, případně další složky jako jsou jílové minerály, nebo v několika málo případech i živec. Kvantitativní analýzy obsahu SiO_2 objasnily, že obecně většina SiO_2 přesahujícího poměr $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1$ je přítomna jako křemen.

SiO_2 ve vápenci může mít svůj původ buď v detritálním písku, jílu nebo sialitu. Může se vyskytovat ve formě křemene nebo jílových minerálů. Jeho přítomnost může být zjištěna alternativně buď v případě, že došlo k silifikaci v průběhu diagenese, nebo na povrchu jednotlivých vrstev vápence. V případě výskytu na povrchu vrstev vápence může být i ve formě opálu případně chalcedonu, pokud nedošlo k rovnoměrné impregnaci. Silifikace může být také způsobena lokálně působením vulkanické aktivity. Metamorfovaný vápenec může také obsahovat amfibolit nebo pyroxen. Velikost zrn křemene má velký význam v případech, kdy celkový obsah

křemene přesahuje 7%. Reaktivita hrubých zrn křemene je mnohem nižší než v případě rovnoměrně rozložených malých zrn.

Vápenec může dále obsahovat malá množství fluoru, většinou ve formě apatitu. Pro výrobu slínku je obsah fluoru v konečném výrobku limitován 0,2%. Vápenec také často obsahuje malá množství fosforu a vzácně i arsenu.

Obsah železa ve vápenci může mít vztah k obsahu sulfidů železa. Tato skutečnost může mít značný význam pro technologii výpalu. Obvyklé jsou také železité krusty (FeO.OH), nebo konkrece takových hydroxidů železa.

Hořčík se ve vápenci obvykle vyskytuje ve formě dolomitu. K dolomitizaci vápence mohlo docházet v raných fázích diagenese v prostředí moře, nebo v průběhu pozdní diagenese konsolidovaných hornin za vlivu roztoků v pórech. Poměr Ca a Mg není přesně definován a závisí na místních chemických podmínkách v průběhu dolomitizace. V některých podmínkách má obsah hořčíku ve vápenci vztah k hořečnatým silikátům. Obsah MgO v surovinové směsi je normami striktně omezován. Vysoká koncentrace hořčíku ve formě periklasu může způsobit vysokou pozdní objemovou nestálost a roztažnost malt a betonů, která může vést k až destrukci. U nás se dolomitizace výrazněji projevila ve vápencích v oblasti Krkonoš a dále v jižních Čechách – oblast Velkých Hydčic.

Významnou roli při hodnocení vápenců jako složky surovinové směsi z hlediska technologie zpracování a kvality cementu hrají sírany, sulfidy, draslík, sodík, chloridy a organické látky.

Sialitická složka je pro surovinovou směs zdrojem SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Jako sialitická složka je většinou používána hlína, jíly nebo břidlice. Tyto obsahují určité množství křemene a kalcitu. Obvyklé jsou všechny varianty písčitých nebo vápnitých typů. Čerstvé vulkanické a magmatické horniny jsou využívány jako sialitická složka v několika málo případech. Nejsou oblíbeny vzhledem k jejich malé reaktivitě, zatímco jejich zvětralé odvozeniny mohou být případně velmi dobrým surovinovým zdrojem. Totéž platí pro metamorfované horniny, které obvykle obsahují nevýhodné koncentrace alkálií. Vzhledem k mineralogickému složení je dávana přednost jílovým minerálům. Proto montmorilonitické, illitické a kaolinitické jíly představují velmi dobré materiály pro výrobu slínku.

Síra se v surovinách může vyskytovat ve formě síranové nebo sulfidové. Sírany jsou velmi běžné v mořských sedimentech. Obvykle jsou to sádrovce nebo anhydrit. Někdy bývají ve vápencích doprovázeny stopami celestinu (SrSO_4) –

příklad oblast Kabílie v Alžírsku, stejně jako stopami barytu (BaSO_4) – lokalita Předklášteří u Tišnova. Síran je v materiálech jílového typu přítomen ve stejné mineralogické formě jako ve vápenci. Koncentrace mohou být podstatně vyšší v případech, kdy došlo k přemísťování sedimentů vodou, která se později odpařila. V těchto případech je možno pozorovat vrstvy sádrovce mez vrstvami jílu. Sulfid je obsažen v sedimentárních horninách jako FeS_2 , mineralogicky ve formě pyritu, nebo vzácněji markasitu. FeS_2 je obvykle přítomen jako konkrce do velikosti 5 mm. Mohou však být nalezeny i konkrce větší – příklad lokalita Prachovice. Oxidace sulfidů železa se urychluje při teplotách $420^\circ - 450^\circ \text{C}$ a dochází k uvolňování SO_2 , který se tak objevuje v emisích. Z toho důvodu je důležité znát obsah sulfidů ve výchozích surovinách. Obvykle je celkový obsah síry v surovinách uváděn pouze jako sírany a koncentrace síranů je uváděna jako SO_3 . Z technologických důvodů bývá obvykle obsah síranů v surovinové směsi limitován v rozmezí max. 0,7 až 0,9%.

Alkálie obsažené v surovinách mají svůj původ ve vápenci stejně jako v sialitické složce a malá část pochází z aditiv a popela z uhlí. Nejčastějším zdrojem alkálií jsou jílové minerály, které ve své krystalické struktuře obsahují draslík a částečně i sodík. Podobně je tomu v případě živců a slídy. Při hodnocení surovin pro výrobu slínku je nutno brát jako základ obsah alkálií v surovinové směsi a vypočítaném složení slínku. Procentické podíly jednotlivých složek přispívají různě k celkovému obsahu alkálií ve slínku. Obecně jsou vysoké koncentrace sodíku škodlivější ve vztahu ke kvalitě cementu, než zvýšené koncentrace draslíku. Nelze uvádět žádné ostré ohraničení oblasti koncentrace sodíku a draslíku s výjimkou případů, kdy je požadován speciální cement s nízkým obsahem alkálií. Kvalita cementu se zvýšeným obsahem alkálií může být zlepšena pečlivým nastavením stupně sulfatisace, což je stechiometrický vztah mezi sírany, draslíkem a sodíkem ve slínku. Mimo negativního vlivu alkálií na kvalitu cementu mohou při vysokých koncentracích alkálií vznikat také provozní problémy zalepováním výměníku. Může dojít k cirkulaci těkavých alkálií, síranů a chloridů mezi výměníkem a pecí. To může vést k úplnému zanesení cyklonů výměníku a kouřovodů, a tím způsobovat odstavování agregátů. Dochází tak k ovlivnění tepelné spotřeby jakož i výkonu pece. Obsah alkálií celkem v surovinové směsi bývá obvykle požadován v rozmezí 1,0 – 1,2%.

Chloridy jsou v surovinách přítomny jako NaCl , který je obsažen ve formě roztoku v pórech mladých sedimentů, podobně jako halit. Při teplotách sintrování

jsou chloridy těkavé, což vede k vážným problémům s výměníkem, dojde-li k jejich kondenzaci v teplotní oblasti okolo 800°C. Z toho důvodu činí kritická koncentrace chloridů v surovinové směsi 0,01 až 0,015% Cl.

Organické látky bývají v surovinách často přítomny. Vápenec jich obvykle obsahuje 0,15 až 0,25%. Jílové složky mohou obsahovat 0,8% i více. Organické látky jsou tvořeny zbytky rostlinných nebo živočišných organismů. V surovinové směsi lze tolerovat jejich obsah do 0,5%. V případě vyšších koncentrací je nutno znát povahu přítomné organické látky.

V nedávné minulosti se hlavní pozornost při výběru surovin pro skladbu surovinové směsi zaměřovala pouze na jejich chemismus (to je na správnou volbu modulů) a potom při výpalu na dodržování doby a teploty výpalu. Okolnost, že daný výrobní stroj dává výkon a kvalitu podle daných surovin, se připisovala specifičnosti surovin a podrobnosti se zkoumaly pouze v extrémních případech. Ze správné chemické skladby surovinové směsi může vzniknout správné chemické složení slínku, to však neznamená, že k získání kvalitního slínku stačí pouze chemismus surovin. Surovinová směs stejného chemického složení se může velmi různě chovat při přípravě k pálení a i při samotném pálení na jednotlivých typech agregátů, i když se výsledný slínek blíží vlastnostem předpokládaného chemického složení. Jsou známy suroviny, které se lehce pálí a jiné, které jsou jen velmi těžce palitelné. Tyto vlastnosti leží mnohdy zcela mimo chemismus. V praxi to znamená, že je nutno věnovat velkou pozornost příměsím ve vápencích a hlavně v sialitické složce, jejíž vlastnosti mohou výrazně ovlivnit nejen chemismus, ale hlavně fyzikální a fyzikálně-chemické dění v průběhu výpalu.

B) Vápenec jako složka cementů. V současné době je stále větší pozornost věnována dávkování složek do cementů. Co jsou to vlastně složky do cementů? Současná ČSN EN 197-1 v části 1 - „Cementy pro obecné použití“ dělí cementy do pěti základních druhů a ke všem legalizuje dávkování tzv. doplňující složky v množství 0 – 5%. Jako doplňující složky mohou být použita plniva, tj. neaktivní složky, jako např. jiný druh strusky než vysokopecní granulovaná struska, dále úlet z rotační pece, mletá surovina, případně surovinová moučka nebo jedna či více látek povolených normou k použití jako hlavní složka, pokud ovšem není již jako hlavní složka v daném druhu cementu použita.

ČSN EN 197-1 definuje a určuje specifikace pro celkem 27 jmenovitých druhů cementů pro obecné použití dávkování jedné nebo v některých případech více hlavních složek. Definice každého cementu zahrnuje poměry složek, jejichž kombinací je možno vyrobit určitou skupinu cementů v rozsahu šesti pevnostních tříd. Definice zahrnuje rovněž požadavky na složky, které je povoleno používat. Jako hlavní složka cementu jsou povoleny vedle portlandského slínku především vysokopecní granulovaná struska, křemičitý úlet, přírodní a průmyslový pucolán, křemičitý a vápenatý popílek, kalcinovaná břidlice a vápenec. Pro jednotlivé druhy cementů povoluje uvedená norma rozpětí dávkovaného množství jednotlivých složek. V praxi je ovšem toto množství závislé na kvalitě slínku, jemnosti mletého cementu případně na zvláštním požadavku odběratele tak, aby byly splněny podmínky pro zařazení do určité třídy.

Dávkování přísad do cementu sleduje tři hlavní aspekty. Je to především výroba cementů s upravenými vlastnostmi, dále úspora paliva na výrobu cementu (snížením spotřeby slínku), a posléze snížení nákladů na výrobu 1t cementu. Náhrada slínku alternativními surovinami, jako je třeba vápenec, představuje největší možnosti v oblasti redukce emisí CO₂. Proto je strategií mnoha koncernů snížit faktor slínek/cement.

Evropská norma EN 197-1 klasifikuje portlandský cement s vápencem jako cement obsahující od 6 – 35% vápence. V minulosti byla provedena řada výzkumných prací, které dokazovaly, že přídavek vápence je možno hodnotit jako hydraulickou složku, a nikoliv jako pouhé aditivum. Tento produkt se v Evropě používá od 70-tých let, kdy byl vynalezen ve Francii jako reakce na ropnou krizi. Tento typ cementu neobsahoval mletý vápenec v minoritním množství (nad 5% z celého množství), ale byl využit jako hlavní složka nahrazující slínek. Poté byly objevena cementy s obsahem do 35% jemně mletého vápence a následně zařazeny na trhy v mnoha zemích. V současnosti přesahuje spotřeba těchto cementů na trzích Švýcarska, Dánska a Finska 40% domácí spotřeby. V Itálii, Švédsku a Portugalsku přesahuje jeho spotřeba dokonce 60%.

Evropská norma pro cement EN 197-1 definuje dvě třídy portlandského cementu s vápencem:

CEM II/A-LL 6 – 20% vápence

CEM II/A-LL 21 – 35% vápence

Chemické a fyzikální požadované vlastnosti pro vápenec použitelného do cementů jsou v normě EN 197-1 definovány tak, aby byly garantovány nezbytné požadované vlastnosti betonu:

- Obsah CaCO_3 nad 75%
- Omezený obsah jílu
- Omezený celkový obsah organického uhlíku (TOC) do 0,5%

V závodech bývá obvykle používaná náhrada vápence za slínek 10 – 14 %. S množstvím vápence rostou požadavky na jemnější mletí cementu, aby bylo dosaženo pevností odpovídajícím běžným portlandským cementům. V cementu s vápencem je vápenec běžně mlet se slínkem. Vzhledem k lepší melitelnosti vápence je pomlet na větší jemnost než slínek. Výsledkem je kumulace částic vápence v jemné frakci, z čehož vyplývá vhodný fillerový efekt mletého vápence. Vlastnosti cementu s vápencem jsou velmi podobné vlastnostem běžných portlandských cementů. Vápenec však ovlivňuje chemické reakce během hydratace cementu a fyzikální strukturu vytvrzené cementové pasty. Dochází ke třem vlivům částic vápence na hydratující cement:

1. Jemné částice vyplňují intergranulární prostor mezi hrubšími částicemi frakce tvořené pomletým slínkem. Výsledkem je větší propojenost částic mezi sebou.
2. Jemné částice vápence v cementové pastě mohou hrát roli krystalizačních zárodků, na kterých se mohou reakční produkty slínku vysrážet. Přítomnost těchto zárodků urychluje růst krystalů a vede k větší hydrataci slínku.
3. Uhličitan vápenatý jako hlavní složka vápence reaguje s aluminátovou fází ve slínku (C_3A). Výsledkem je kalcium-karbo-aluminát, který se dále mění na mono-karbo-aluminát.

Závěr

V předloženém příspěvku jsme se snažili zvýraznit význam vápence pro výrobu a využití základních maltovin. Současně jsme vycházeli z historického vývoje použití vápence pro výrobu vzdušného vápna – hydraulického vápna, románského cementu a portlandského cementu. Ve všech těchto případech hraje vápenec bezvýhradnou a nenahraditelnou roli.

Literatura

- „Influence of process technology on the manufacture of market-oriented cements.“ Part 1 – In 3/2003 vol.1, p.77-85
- Calleja: „Cementos con adiciones“. Cem. Hormigón 1983, č. 590, str. 223
- Calleja: „Adiciones y cementos noc adiciones“. Cem. Hormigón 1983, č. 594, str. 439
- Smith: „Zlepšování odpadních toků“ – Firemní materiál fy Grace Construction Products
- Těhník: „Ověření vlivu přídavku různých složek na vlastnosti cementu a posouzení metod na jejich kvantitativní stanovení“ In: Sborník konference Cement 2002
- Těhník, Staněk, Nečas, Sklorzová: „Vliv složek na technologické vlastnosti směsných cementů“. In: Sborník konference 12. betonářské dny 2005
- Těhník, Nečas, Kubátová: „Burning technology and rheology of limestone“. CBPC č. 889, 2008, str. 51
- Manzanero: „Ciments au laitier et CO₂“ CBPC č. 889, 2008, str. 32
- Moir: „Limestone cements – Gaining acceptance“. International cement review, 2003, str. 67

Tento příspěvek vznikl za podpory výzkumného centra MŠMT č. 1M06005