

Univerzita Pardubice
Fakulta restaurování

**Srovnávání vlastností vápna připravovaného tradiční technologií s průmyslově
vyrobenými produkty**

Pavλίna Prošková

Bakalářská práce
2008

SOUHRN

Bakalářská práce srovnává různé druhy pálených vápen a vápenných kaší, které byly připraveny z lokálního druhu vápence (lokalita Vitošov, Česká Republika). Vápenec byl vypálen při různých podmínkách výpalu – jedna skupina materiálů byla připravena za použití tradiční technologie v rekonstruované polní peci, druhou skupinu tvořily produkty pocházející z průmyslové výroby. Pálené vápno připravené v tradičních vápenných pecích se lišilo teplotou kalcinace, která se pohybovala od 830°C do 1000°C, v závislosti na umístění výchozí suroviny v peci. Navíc byly studovány dva komerční produkty pálené ze stejné výchozí suroviny - jeden byl vyroben v rotační peci při teplotě výpalu okolo 1070°C po krátkou dobu 3 hodin a lze ho klasifikovat jako „vysoce reaktivní“, druhý produkt byl vyroben pálením v šachtové peci při teplotě okolo 1000°C. Z pálených vápen byly připraveny vápenné kaše, jejichž vlastnosti byly testovány ihned po vyhašení a s krátkou dobou uležením do 3 ½ měsíců. Do srovnávání byly zahrnuty dlouhodobě uležené kaše.

Chemické, fyzikální a mineralogické vlastnosti výchozí suroviny a pálených vápen byly studovány za pomoci měření reaktivity, porozity, nasákavosti vodou a vyhodnocením měrného povrchu použitím adsorpce Hg. U vápenných kaší byly zkoumány plasticita, vydatnost a objemová stálost po zatuhnutí. Struktura vápenných kaší byla zkoumána pomocí elektronové mikroskopie.

Výsledky ukazují, že pálená vápna vyrobená při nižších teplotách výpalu, či vysoce reaktivní vápna produkují materiály s vyšší reaktivitou ve srovnání s vápny produkovanými při vysokých teplotách výpalu. Vlastnosti vápenných kaší závisí na počátečních podmínkách přípravy páleného vápna v počátečních fázích zrání kaše, později je kvalita dána dobou kvalitního uležení, která se pohybuje v řádu měsíců až let.

KLÍČOVÁ SLOVA

Pálení vápna, pálené vápno, vápenná kaše, reaktivita páleného vápna, mikrostruktura, restaurování

TITLE

Comparison of properties of several quicklimes and lime putties prepared by traditional and industrial technologies.

ABSTRACT

This study compares quicklimes and lime putties prepared by slaking of local source of limestone (Vitosov, The Czech republic) which was calcined at different conditions using traditional lime technology in a small-scale lime kiln and industrial products. The quicklime obtained from traditional lime kiln differed in calcination temperatures which varied from 830 to 1000°C depending on the position of the feedstock material in the kiln. In addition, two commercially supplied products calcined from the same raw material were also studied – one was produced in a rotary kiln at temperature of 1170°C for 3 hours, the other comes from the industrial shaft kiln with calcination temperature around 1000°C. From quicklimes lime putties have been prepared. One sort of samples were freshly slaked before testing, the other have been stored up to 31/2 months. For comparison two late-age putties were also comprised into the study.

Chemical, physical and mineralogical properties of the raw material and quicklimes were studied together with reactivity and evaluation of specific surface area using adsorption of N₂/He. Plasticity of the hardened lime putties and its microstructure were studied and the maturation effect of the slaked lime has been considered.

Test results indicate that limes produced at lower calcination temperatures or highly calcined limestone for short period produced quicklime of higher reactivity in comparison to the product burnt at high temperatures. In consequence, the properties of lime putties such as rheology and plasticity can be related to the calcination process in the early stages of storage, in late-age stages they improve by the storage.

KEYWORDS

Lime-burning, quick lime, lime-putty, reactivity of quick lime, microstructure, restoration

Děkuji Ing. Renatě Tišlové za obětavý přístup při formování celé této práce, dále Adamovi Černému za spolupráci nad anglickými překlady.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$BET_{N_2/He}$	měrný povrch měřený adsorpcí směsi N_2/He [m^2/g]
BET_{Hg}	měrný povrch měřený rtuťovou porozimetrií [m^2/g]
C_v	objem pórů stanovený rtuťovou porozimetrií [cm^3/g]
Δt	čas pro dosažení teploty T_{max} [s]
m	hmotnost vzorku ve vodě [g]
m_s	hmotnost suchého vzorku [g]
m_{vz}	hmotnost vzorku horniny [g]
m_0	hmotnost vápenné suspenze před usušením [g]
m_1	hmotnost vápenné suspenze po usušením [g]
m_{48}	hmotnost vzorku po 48 hodinách nasákání vodou [g]
m_{48h}	hmotnost vzorku po 48 hodinách nasákání vodou váženo hydrostaticky [g]
m_{72}	hmotnost vzorku po 72 hodinách nasákání vodou [g]
NV	nasákavost vodou [hm.%]
NV_{48}	nasákavost vodou po 48 hodinách nasákání vodou [hm.%]
NV_{72}	nasákavost vodou po 72 hodinách nasákání vodou [hm.%]
P	pórovitost [hm%]
P_z	porozita otevřená vodě [hm%]
r	rychlost hašení vápenné suspenze [$^{\circ}C/min$]
T_{max}	maximální teplota vápenné suspenze [$^{\circ}C$]
T_0	počáteční teplota vápenné suspenze [$^{\circ}C$]
T_u	teplota potřebná pro přeměnu 80% hasitelného vápna [$^{\circ}C$]
t_u	reakční teplota odpovídající T_u [s]
ρ_h	objemová hmotnost vzorku horniny [g/cm^3]
V	objem [cm^3]
V_{vz}	objem vzorku horniny [cm^3]
x	sušina vápenné suspenze [%]

OBSAH

<u>1. Úvod</u>	11
<u>2. Teoretická část</u>	12-40
<u>2.1 Historie používání vápna</u>	12-15
<u>2.2 Výroba vápna</u>	15-26
2.2.1 Suroviny pro výrobu vápna.....	15-16
2.2.2. Pálení vápna.....	16-23
2.2.2.1 <i>Tradiční postupy pálení vápna</i>	19-22
2.2.2.2 <i>Moderní postupy přípravy vápna</i>	22-23
2.2.3 Pálená vápna.....	23-26
<u>2.3 Zpracování vápna</u>	26-37
2.3.1 Hašení.....	26-31
2.3.1.1 <i>Hydratování nečistých (hydraulických) vápen</i>	29
2.3.1.2 <i>Historické způsoby hašení vápna</i>	29-30
2.3.1.3 <i>Novodobé způsoby hašení vápna</i>	31
2.3.2 Uležení vápna.....	31-37
2.3.2.1 <i>Historické způsoby skladování vápenné kaše</i>	32
2.3.2.2 <i>Příprava maltovin</i>	32-35
2.3.2.3 <i>Postup při přípravě vápenných malt</i>	35-37
2.3.3. <u>Vlastnosti vápenných malt</u>	37
<u>2.4 Použití vápna</u>	38-39
2.4.1 <u>Použití vápna v restaurování památek</u>	38-39
<u>3. Experimentální část</u>	40-46
<u>3.1. Použité materiály</u>	40-41
<u>3.2 Použité metody</u>	42-46
<u>3.2.1 Stanovení vlastností vápenců a pálených vápen</u>	42-43
3.2.1.1 <i>Měření nasákavosti vodou ponořením za atmosférického tlaku NV a výpočet otevřené porozity P_z</i>	42
3.2.1.2 <i>Objemová hmotnost vápence</i>	43
3.2.1.3 <i>Porozita a distribuce velikosti pórů stanovená rtuťovou porozimetrií</i>	43
3.2.1.4 <i>Stanovení fázového složení Rentgenové difrakční analýzy</i>	43
<u>3.2.2 Stanovení vlastností vápenných kaší</u>	44-46
3.2.2.1 <i>Stanovení sušiny vápenných kaší</i>	44
3.2.2.2 <i>Vydatnost vápna</i>	44-45
3.2.2.3 <i>Aktivita (reaktivita) vápna</i>	45
3.2.2.4 <i>Objemová stálost čerstvě vyhašených vápenných kaší</i>	45-46
3.2.2.5 <i>Stanovení měrného povrchu vápenných kaší adsorpcí N₂/He</i>	46
3.2.2.6 <i>SEM - Elektronová mikroskopie vápenných kaší</i>	46

<u>4. Výsledky a diskuze</u>	47-61
<u>4.1 Charakterizace vápence</u>	47
<u>4.2 Pálená vápna</u>	48-52
4.2.1 Podmínky přípravy.....	48-49
4.2.2 Vlastnosti pálených vápen.....	49-51
4.2.3 Reaktivita pálených vápen.....	51-52
<u>4.3. Hydratace pálených vápen</u>	52-61
4.3.1 Příprava vápenných kaší, obsah sušiny.....	52-54
4.3.2 Vydatnost čerstvě vyhašených vápenných kaší.....	54-57
4.3.3 Charakteristika vápenných kaší- stanovení měrného povrchu.....	57-58
4.3.4 Elektronová mikroskopie vápenných kaší.....	58-59
4.3.5 Objemová stálost čerstvě vyhašených vápenných kaší.....	59-60
<u>5. Závěr</u>	61-62
<u>6. Použitá literatura</u>	63-67

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavλίna PROŠKOVÁ**
Studijní program: **B8206 Výtvarná umění**
Studijní obor: **Restaurování a konzervace nástěnné malby a sgrafita**

Název tématu: **Srovnávání vlastností vápna připravovaného tradiční
technologíí s průmyslově vyrobenými produkty.**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Autorka zpracuje literární rešerši na téma přípravy a zpracování vápna. Zvláštní pozornost bude věnována historickým postupům a technologiím, které krátce porovná se současnou praxí.

V praktické části práce otestuje několik vybraných vápen a z nich připravených vápenných kaší, které se liší podmínkami a technologií přípravy. Testovány budou pálená i hašená vápna; u pálených vápen zjistí hydratační charakteristiky a následně vybrané vlastnosti vápenných kaší. Měření doplní odpovídající diskusí výsledků.

Při psaní, úpravě textu i příloh bude dodržovat pravidla psaní bakalářských prací stanovených FR UPČe.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Kol. autorů, Vápno, STOP, 2001.

**Michoinová, D., Příprava vápenných malt v péči o stavební památky,
Informační centrum ČKAIT, Praha 2006.**

**Wingate, M., Small-scale lime burning, A practical introduction, ITDG
Publishing, 1985.**

Cement and Concrete Research

Journal of American Ceramic Society

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Renata Tišlová

Katedra chemické technologie FR

Datum zadání bakalářské práce:

30. října 2007

Termín odevzdání bakalářské práce:

10. srpna 2008


doc. Jiří Novotný, akad. sochař

děkan

L.S.


Ing. Karol Bayer

vedoucí katedry

dne

1. Úvod

Před několika lety jsem vytvářela autorské sgrafito pro mého velmi dobrého přítele, irského farmáře. K dispozici jsem měla vápenný hydrát, který patřil do běžného inventáře farmy. Tehdy bez velkých znalostí o vápně a ve snaze připravit si materiál, který by se svými vlastnostmi alespoň přiblížil kvalitě dlouhodobě uleželých vápenných kaší, jsem pro přípravu omítky použila vápennou kašičku z hydrátu, kterou jsem po vyhašení vystavila po několik minut intenzivnímu míchání. K mému překvapení jsem zjistila, že se tímto procesem její vlastnosti výrazně zlepšily. Učinila jsem tak objev, který ve mne vyvolal zvědavost dozvědět se více o tomto tradičním stavebním pojivu.

Při svém následném studiu mě pak hlouběji začal zajímat význam vápna v památkové péči, resp. využitelnost tohoto materiálu při restaurování památek. Zjistila jsem, že přístup k použití vápenných materiálů a technologií týkající se této problematiky jsou různé. Jedna skupina restaurátorů se přiklání spíše k moderním materiálům s delší životností a snazší aplikací. Budeme-li se však řídit základním pravidlem restaurování: své k svému a zamysleme se nad památkou jako nositelkou informací, zjistíme, že je zcela na místě uvažovat o materiálech, které mají v dané situaci s památkou alespoň geografickou, či časovou souvislost. Má-li tedy být při restaurátorském zásahu ctěna hmotná podstata historického uměleckého díla, má-li být zachována maximální míra jeho vypovídající hodnoty, náleží v restaurování památek vápnu oprávněné místo mezi moderními materiály.

Význam vápna v restaurování uměleckých děl má podpořit i tato bakalářská práce, jež měla za cíl porovnat vlastnosti různých druhů vápna, které byly připraveny jak tradičními, tak průmyslově používanými postupy. Cílem práce bylo vytipovat faktory, které zásadně ovlivňují výslednou kvalitu vápna a následně i ostatních vápenných produktů jako omítek, malt, atd.

2. Teoretická část

2.1 Historie používání vápna¹

Vápno je jedno z nejstarších materiálů, které lidstvo znalo. Zdá se, že mnoho starodávných civilizací objevily vápno nezávisle na sobě. Mezi prvními poznali použití vápna Egypťané (před Římským obdobím), kteří přidávali vápno do sádrových omítek, pravděpodobně jako příměs, která zlepšovala zpracovatelské vlastnosti. Vápenné omítky byly používány na Krétě 1500 př. n. l. Theophrastos (370-285 př. n. l.), žák Platóna a Aristotela, popsal vápno v jeho odborné publikaci „*O kamenech*“. Plinius Starší, římský válečník a filozof (23-79 n. l.), napsal jak bylo vápno Řeky připravováno ve stavebnictví chrámů Apollóna a Elisea v roce 450 př. n. l. Xenophon v letech 350 př.n. l. zaznamenal ztroskotání lodě blízko Marseille, která vezla náklad lnu a vápna pro jeho vybělení. Vápenná malta byla použita i pro stavbu Čínské zdi, která se začala stavět ve 3. století př. n. l.. Vápno bylo také používáno Inky a Máji.

O značné zdokonalení technologie výroby a zpracování vápna se zasloužili Římané. Při budování staveb, které měly mít vysokou odolnost a trvanlivost, odolávat působení vody (viadukty, mosty, silnice, pobřežní stavby, apod.) bylo nutné připravit stavební pojivo, které tvrdlo i pod vodou a vyznačovalo se vysokou pevností a trvanlivostí. Speciálně k těmto účelům byly vyvinuty malty s hydraulickými pojivy, které byly odolnější než malty ze vzdušných vápen. Mnoho římských domů, chrámů, akvaduktů stojí až do dnešních dob a jsou příklady jejich dokonalé znalosti v oblasti vápenných technologií; konkrétním příkladem může být slavná Via Appia, stavěná od roku 312 př. n. l., ve které jsou zachovány zbytky původních omítek ve třech nebo čtyřech vrstvách.

V roce 1570 italský architekt Palladius upozornil na zvláštní vlastnosti vápen pálených z vápenců z okolí Padovy. Vápenec obsahoval tzv. hydraulické příměsi, jílové materiály. Po smísení s vodou vznikaly sloučeniny, které byly po zatvrdnutí na vzduchu stálé i pod vodou. Na základě těchto zkušeností se hydraulická vápna začala cíleně vyrábět. Roku 1729 se o nich zmiňuje Francouz Bélidor.

John Smeaton v roce 1756 píše o jílových „nečistotách“ vápen, které mají hydraulické účinky. V roce 1780 Higgins zjistil výhodnost použití některých popelů.

Situace v českých zemích^{3,4}

Důkazy výroby a používání vápna na našem území sahají až do doby kamenné.⁵ Při archeologických výzkumech se dochovaly nálezy primitivní pecí na pálení vápna a jeho použití pro nátěry zdí vystavěných z hlíny. Nejvýznamnější vzestup vápenictví na našem území však nastal s příchodem křesťanství. V 9. století, v období Velkomoravské říše, vznikaly církevní a světské stavby knížat a velmožů. Kníže Boleslav I. si v roce 940 nechal v Praze postavit svůj hrad z opuky, která byla spojena vápennou maltou. V podobném duchu na území Prahy vznikají i kostelíky s obdobným typem zdiva. Z roku 999 se nám zachovala písemná zmínka o vápence, kterou vlastnil Břevnovský klášter. V místech dnešního Valdštejnského paláce stála ve 13. století první vápenka Starého Města pražského. Surovinovým zdrojem bývala lokální naleziště vápence, jichž bylo v okolí Prahy dostatek. Nejen v Praze panoval od středověku čilý vápenický ruch a dá se předpokládat, že svoje vápenky vlastnilo prakticky každé větší město nebo se budovaly při každé větší a nákladnější stavbě. V dobách Karla IV. se české vápenictví stalo pojmem světového významu. Jako surovinové zdroje sloužily vápence v Podolí, Bráníku na Zlíchově a v Radlicích, které se vyznačovaly hydraulickými vlastnostmi, které umožňovaly, aby se bránické vápno používalo pro vodní stavby. Do Evropy se vyváželo pod názvem „*Pasta di Praga*“ a existují doklady, že z něj jsou postavena benátská a londýnská nábřeží.

Na konci 18. století se do historie českého vápenictví významně zapsal František Herget, který vyráběl kvalitní hydraulické vápno ve vápenkách na Zlíchově.

Na přelomu 60. a 70. let 19. století došlo k rozvoji stavebního průmyslu. Bylo nutné postavit nové domy pro obyvatelstvo, které se stěhovalo do měst. Na stavbách obytných budov se v technologiích a použitých materiálech nijak zvlášť neexperimentovalo. To však neplatilo při výstavbě průmyslových objektů, kde se začaly uplatňovat nové stavební materiály, který vápno postupně vytlačovaly.

S tímto rozvojem byl spojen i rozvoj ostatních oblastí průmyslu. Došlo ke zmapování nerostného bohatství nacházející se na našem území; byly vytipovány vhodné naleziště písku, lomového kamene, cihlářských hlín, ale i naleziště vápenců. Technologický pokrok si vyžádal přípravu nové řady pojiv, která by splňovala požadavky na masivní a rychlou stavební produkci. Proto došlo v 19. století k rozvoji výroby různých druhů hydraulických pojiv (hydraulických vápen a cementů), jejichž výroba u nás měla dlouholetou tradici. V této době vznikají i první české cementárny

v Tlumačově a okolí Prahy. I přesto si však vápno zachovalo ve stavebnictví své místo především jako materiál omítek a nátěrů.⁶

Použití vápna v současnosti

V současnosti se používá celá řada moderních materiálů, které se v porovnání s vápnem snadno připravují a vyznačují se podstatně příznivějšími uživatelskými a zpracovatelskými vlastnostmi. Z těchto důvodů je použití vápna ve stavebnictví do jisté míry omezeno. Nejčastěji se můžeme setkat s vápnem, resp. jeho kombinacemi s jinými materiály či aditivami, která se přidávají pro zvýšení jeho odolnosti a pevnosti. Existuje však oblast, kde vápno zůstává nenahraditelným materiálem. Využívá se jako tradiční minerální pojivo při obnově historických objektů, zejména jako pojivo malt, štuků, omítek a nátěrů.

Problematikou vápna a historickými technologiemi se v uplynulých letech zabývala řada mezinárodních i národních projektů. V roce 1990 vznikl *Smeaton Project*⁷, společný výzkumný program prováděný organizací ICCROM (International Center for the Preservation and the Restoration of Culture Property) English Heritage a Bournemouth University. Cílem projektu bylo studium vlastností malt na vápenné bázi a jejich aplikaci pro opravu a konzervaci historických budov. Dalším projektem zabývajícím se vápennými systémy, byl v roce 2001 projekt *Eurolime*⁸. Záměrem tohoto projektu bylo studium strukturních, chemických, fyzikálních a mechanických vlastností historických malt a způsobů, jakými jsou tyto vlastnosti ovlivňovány. Dalším z řady projektů zabývajícím se historickými omítkami byl mezinárodní projekt *Rendec*⁹ (1997-1999).

Zvýšit povědomí o vápenných technologiích a materiálech si klade za cíl *Scottish lime center*¹⁰ (SLCT), skotská organizace založená v roce 1994, která pořádá workshopy a odborné semináře na téma tradičních technik a zpracování tradičních stavebních materiálů. Podobnou organizací je centrum v Mauerbachu u Vídně, které funguje pod Státním památkovým úřadem ve Vídni. Obě organizace pořádají pravidelně výukové programy, které se zaměřují na tradiční vápenné technologie. Kromě lokálních projektů a školení spolupracují obě centra s odborníky z oblastí památkové péče i v okolních zemích – Slovensku, České republice, Slovinsku. V roce 2005 proběhl seminář a workshop „*Vápno a vápenné technologie v konzervaci stavebního kulturního dědictví*“¹¹ v Banské Štiavnici, podobný projekt proběhl v roce

2007 na Fakultě restaurování Univerzity Pardubice. Cílem pořádané akce bylo zvýšit povědomí o historických způsobech přípravy a zpracování vápna, které by se daly využít v oblasti řemesla a rekonstrukce památkových objektů, při restaurování historických omítek, nástěnných maleb, štuků a sgrafita. V jeho rámci byla postavena rekonstruovaná historická pec na pálení vápna, proběhla praktická ukázka přípravy omítek, štuků a sgrafita. Semináře se účastnili odborníci na vápenné technologie ze Státního památkového úřadu ve Vídni, kteří mají dlouholeté zkušenosti s použitím vápna při restaurování a rekonstrukci památek v Rakousku.

2.2 Výroba vápna¹²

Termínem „výroba vápna“ nazýváme procesy, které označují různá výrobní stadia vápenného pojiva – pálení, hašení i uskladnění vápna. Tímto termínem však někteří autoři označují i děje, které probíhají při aplikaci a konečném vytvrnutí vápenného pojiva. Z těchto důvodů budeme v textu různé druhy vápna označovat správným přívlastkem odpovídající danému stádiu jeho výroby.

2.2.1 Surovinny pro výrobu vápna¹³

Hlavní surovinou pro výrobu vápna je vápenec (CaCO_3). Jeho kvalita výrazně ovlivňuje druh vyráběného vápna. Z hlediska čistoty vápence, můžeme vápence klasifikovat jako přírodní čisté až vysoce čisté, které obsahují více než 95% uhličitánu vápenatého. Často se setkáváme s vápenci, které obsahují příměsi vlivem primárního a sekundárního znečištění. V prvním případě jde o příměsi vzniklé při samotném procesu vzniku horniny (např. sedimentací horniny), či v případě druhém, sekundární infiltrací nečistot do vápence společně s vodou.

Vápence rozdělujeme podle způsobu vzniku na fytogenní a zoogenní. V prvním případě je vápenec sedimentární horninou, který vznikl převážně usazováním uhličitánu vápenatého, který se vylučoval z vody po činnosti organismů, resp. mořských živočichů. Ti vylučují látky, které v blízkém okolí srážejí uhličitánu vápenatý, vznikají tak korály a útesy. U jiných živočichů tvoří uhličitánu vápenatý nedílnou složku koster, skořápek a ulit. Jejich usazováním vede ke vzniku druhé skupiny vápenců, které tvoří horniny vzniklé chemickým srážením z roztoku (např. travertin). Působením vody s rozpuštěným oxidem uhličitým na vápenec se do vody

dostává hydrogenuhličitan vápenatý $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, který má přibližně 100x větší rozpustnost než uhličitan vápenatý. Je nestálý, při snížení koncentrace oxidu uhličitého, zvýšením teploty, či snížením jeho tlaku, snadno přechází zpět na nerozpustný uhličitan.

Jak již bylo uvedeno výše, často se vápenec v přírodě vyskytuje s obsahem různých příměsí. Nejčastěji jde o příměsí oxidu hořečnatého (MgO) nebo různé jílové příměsí (obsahující SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), dále se však může jednat o příměsí křemenného písku někdy i novotvořeného křemene, fosfátu nebo minerálů železa.

Pro hledání vhodného vápence pro výpal a následnou výrobu se však vychází nejen z jeho chemického složení, ale i z dalších vlastností – např. rozpojovatelnosti při těžbě a schopnosti dobře se vypalovat bez rozpadání na aktivní nepřepálené vápno.

2.2.2 Pálení vápna

Pálení je proces, při kterém z uhličitanu vápenatého vzniká oxid vápenatý, tj. pálené vápno (CaO) (*Rovnice 1*). První moderní vysvětlení kalcinace (pálení) vápna bylo ozřejmáno britským chemikem *Josephem Blackem*¹⁴, který v roce 1756 publikoval práci „*Experimenty o oxidu hořečnatém (MgO), páleném vápně a dalších alkalických látkách*“, vypořádal, že plyn unikající při zahřátí křídly nebo vápna byl oxid uhličitý, který se tehdy nazýval „*nehýbným vzduchem*“ (*fixed air*).^{Rovnice 1}



Rovnice 1: Reakční schéma pálení vápna.

Dřívější pokusy, prováděné Řeky a Římany nebyly natolik rozvinuté, aby vysvětlily, co se děje během pálení vápna. Vitruvius, římský inženýr a architekt, učinil významný objev za vlády Augusta (27 př. n. l.-14 n. l.). Zjistil, že: „*vápenec, který je vytažen z pece, nemůže vážit tolik, kolik vážil před tím než byl do pece vložen*“, přičemž zaznamenal úbytek jeho váhy o třetinu. Dnes víme, že pálení vápna je proces, při kterém dochází k úbytku hmotnosti uhličitanu vápenatého až o 44%.

Faktory ovlivňující kvalitu páleného vápna^{15, 16, 17, 18, 19}

Z dostupné literatury je zřejmé, že vlastnosti páleného, resp. hašeného vápna ovlivňuje řada faktorů. Mezi nejdůležitější patří teplota výpalu, kvalita a vlastnosti vápence, podmínky výpalu (typ pece a paliva, rychlost a čas výpalu vápence, parciální tlak CO₂, chlazení páleného vápna).

Teplota výpalu – běžné teploty výpalu vápence se pohybují v intervalu 850-1200°C. Podle teploty výpalu rozdělujeme vápna na měkce pálená a tvrdě pálená. V závislosti na teplotě dochází k procesům, které výrazně ovlivňují vlastnosti páleného vápna, které rozhodují o reaktivitě a následných vlastnostech při hašení. Při nízkých teplotách (kolem 900°C), kterých se dosahovalo v historických, tzv. „polních“ vápenných pecích, vzniká pálené vápno s vysokou porozitou, velkým měrným povrchem a nízkou objemovou hmotností. S vyšším měrným povrchem částic roste reaktivita vápen - schopnost reagovat s vodou. Vyšší teplota pálení má za následek snížení porozity a měrného povrchu částic, roste též objemová hmotnost. Rozdíly ve vlastnostech oproti „měkce“ pálenému vápnu jsou tím výraznější, čím je teplota výpalu vyšší. Podle teploty výpalu vápna rozdělujeme na:

- *měkce pálená vápna* (pálená při teplotě do 1000°C) – takové teploty byly dosahovány v tradičních vápenných pecích. Vznikala tak velmi kvalitní, vysoce reaktivní vápna, která dobře reagovala s vodou. Nejreaktivnější formy vápna jsou vyrobeny, když je pálení udržováno na co nejnižší teplotě. Toho je dosaženo, je-li použito dřevo jako paliva, které dosáhne teploty kolem 900°C. Má-li být vápno vyrobeno při takto nízkých teplotách, musí být částečný tlak oxidu uhličitého udržován nízko, tomuto procesu napomáhá pára, která se uvolňuje pálením dřeva.

Je-li pálení zastaveno dříve, než rozklad dosáhl středu hroudy, zůstane zbytkové jádro uhličitanu vápenatého. To se nazývá nedopálené vápno.

- *tvrdě pálená vápna* (pálená při teplotě 1000 až 1250°C) – do této skupiny patří převážně vápna vyráběná průmyslově. Jsou poněkud méně reaktivní, s vodou se hasí velmi pomalu. V běžné průmyslové praxi jsou teploty pecí udržovány vysoko kvůli urychlení rozkladu. Teploty okolo 1250°C jsou zcela normální. „Kvalitně vypálené“ vápno vyrobené při této teplotě má vyhovující strukturu a je méně reaktivní než volně strukturované „lehce vypálené“ vápno vyrobené při nízkých teplotách. Při

teplotách vyšších než 1250°C hrozí nebezpečí přepálení; vzniklý oxid vápenatý nemá téměř žádnou reaktivitu, současně hrozí, že drobné nečistoty v surovině mohou vytvořit spečené produkty, které uzavřou póry hrud. Uzavřená struktura přepáleného vápna způsobuje velmi pomalé hašení, což může způsobit vážné problémy při některých použitích zvláště při použití na omítky a malty.

Kvalita a vlastnosti vápence – kromě chemického a fázového složení ovlivňují průběh výpalu a kvalitu páleného vápna fyzikální vlastnosti použité suroviny. Čistotu páleného vápna bude ovlivňovat obsah příměsí ve vápenci (kap. 2.2.1). Z tohoto hlediska mohou vznikat vápna vysoce čistá až vysoce znečištěná, tzv. hydraulická, s obsahem příměsí tvořených SiO_2 a Al_2O_3 až do výše 30%. Podle obsah uhlíčitanu hořečnatého ve vápenci může vzniknout až vápno dolomitické s obsahem MgO , jehož obsah je vyšší než 8%. Významným faktorem, který ovlivňuje rozklad vápence při pálení je porozita, objemová hmotnost a morfologie suroviny. Je zřejmé, že vysoce krystalické vápence nebo mramory se budou pálit jen velmi obtížně a budou vyžadovat vyšší teploty pálení a delší dobu kalcinace. Struktura vápence ovlivňuje jeho tepelnou vodivost. Její hodnota je u páleného vápna - ve srovnání s původním vápencem – přibližně pětkrát nižší.

Podmínky výpalu vápence – Při historických způsobech pálení trval výpal vápence několik dní až týdnů, jehož výsledkem bylo kvalitní, vysoce reaktivní vápno. Jako palivo sloužilo hlavně dřevo, pomocí kterého bylo možno v peci dosáhnout ideální teploty 850-900°C. Dokladem pálením dřevem mohou být zbytky dřevěného uhlí ve středověkých vápenných maltách, které se zde vyskytovaly díky primitivnímu způsobu pálení vápence. V závislosti na lokálních zdrojích se mohly používat i ostatní druhy paliv - uhlí, rašelina a kosti. Moderní průmyslová doba si však zákonitě vyžádala zefektivnění výroby vápna a v současnosti se pro pálení používají pece, ve kterých pálení vápna trvá jen několik hodin. Tím jsou však kladeny vysoké požadavky na palivo, které musí zajistit vysokou výhřevnost. Teplo potřebné k rozkladu se získává spalováním paliva buď přímo v peci nebo mimo ní. Pece jsou vytápěny koksem, olejem, mazutem, plynem, či alternativními palivy – biomasou, apod. Všeobecně lze však říci, že současnými postupy vznikají méně reaktivní vápna a teploty při teplotě výpalu se pohybují nad 1000°C.

Teplotní závislost tlaku oxidu uhličitého nad uhličitanem vápenatým

Rozklad uhličitanu vápenatého probíhá za určité teploty, která závisí na parciálním tlaku oxidu uhličitého CO_2 v atmosféře obklopující uhličitan. Aby byl rozklad vápence efektivní, je třeba dodat systému tolik tepla, aby parciální tlak CO_2 uvolňujícího se z vápence překročil parciální tlak CO_2 v okolní atmosféře. K rozkladu uhličitanu vápenatého může docházet již při teplotě od 600°C , kdy rozkladný tlak CO_2 je větší než jeho parciální tlak v normální atmosféře obklopující uhličitan. Z těchto skutečností vyplývá, že teplota je jedním z hlavních faktorů, které ovlivňují rychlost výpalu vápna. Zvyšováním teploty se zvyšuje rovnovážná konstanta rozkladné reakce, tím i tlak CO_2 , a doba rozkladu se zkracuje. Při rozkladu vápence postupuje teplo od povrchu do nitra kusu kamene a tak nedochází k rozkladu vápence najednou v celé hmotě, ale postupně v tak zvaných pásmech rozkladu (disociace). Tímto pásmem rozumíme rozhraní mezi vypáleným vápnem a nevypáleným vápencem.

Pokud jde o vztah doby výpalu a velikosti vypalovaných kusů vápence, není tato závislost, podobně jako v případě postupu pásma rozkladu, lineární. Čím hlouběji proniká pásmo rozkladu ke středu kusu vápence, tím více se mění podmínky rozkladu, zvyšuje se odpor pro unikající CO_2 a klesá tepelná vodivost, jež určuje rychlost pronikání tepla do kusu vápence a tím ovlivňuje rychlost výpalu. Pro rychlost rozkladu má proto vedle teploty významný vliv i odstraňování vznikajícího oxidu uhličitého. Odstraňováním tohoto plynného produktu rozkladu z pecního prostoru posunujeme rovnováhu rozkladné reakce ve směru vzniku páleného vápna CaO .

2.2.2.1 Tradiční postupy pálení vápna²⁰

Studujeme-li dobové záznamy o historických technologiích výroby vápna, zjišťujeme, že se mohly velmi lišit v závislosti na konstrukci a velikost pece, druhu paliva, složení suroviny a podmínkách výpalu.

Konkrétnější představu o tom, jak bylo vápno v minulosti páleno můžeme získat z nálezů pecí, které se dochovaly v blízkosti významných staveb, či blízkých měst. Za zmínku stojí oblast Moravského krasu, ve které se páleno vápno již od středověku. Nejstarší pece zde pocházejí ze 13. století (lom Mokrá, okolí Obřanského hradu, hradu Hoštejna i města Brna). Mezi nejstarší a nejjednodušší postupy patří milířování vápence, kterým se vápno vyrábělo již od pravěku a po celý středověk. Popis přípravy vápna v tomto typu pecí je popsán např. R. Vermouzkem takto:

„Vápno se pánilo na rovinách, nebo v dolících vyhloubených ve svahu. Vápenec se rovnal do tvaru kopule, která měla uvnitř prostor potřebný pro topení. Příkladalo se do něj otvorem ponechaným ve vyrovnaném kamení při zemi. Byl umístěn tak, aby do něj šel vítr nebo proud vzduchu, který táhl vzhůru po svahu. Aby se zabránilo unikání tepla a vypálil se i kámen na vnější straně kupole, zaházal se vyrovnaný vápenec při zemi hlínou, výše se obložil drnem, nebo omazal blátem připraveným ze žluté cihlářské hlíny (vytvořil se tzv. kabát). Když bylo vápno vypáleno, hromada se rozebrala, odvezl se i vápenný prach a popel se použil na hnojení polí.“²¹

Tento nejjednodušší typ pece se stal základem pro další typy, jejichž použití v různých podobách přetrvalo období středověku, novověku, prakticky až do počátku 20. století. Typ římské provinciální pece měl kruhový půdorys o rozměrech 3,60 x 2,80 m a celková hloubka se pohybovala kolem 3 m. Přesný popis lze nalézt v knize *Römische Kalk brenner im Rheinland*²², z níž cituje Jiří Merta: *„Spodní, snížená část pece obestavěná zídka sloužila jako topeniště spojené s obslužným prostorem tahovým kanálem. Topeniště bylo vyplněno palivovým dřívím zhruba až po okraj až k úrovni prstencovitého prostoru dna pece tvořeného plentovou zídka. Na tento prstencovitý límec byl kladen vápenec na dřevěné pomocné lešení tak, aby vytvořil klenbu, na niž byla navrstvena další část kamene určeného k pálení. Horní vrstvy tvořil drobnější kámen. Po zapálení paliva, které tvořilo dřevo vrb a topolů, dosáhla teplota po 24 hodinách topení 1050°C. Tato teplota, vhodná pro žíhání vápence, byla udržována po 6 dnů. Když přestal klenbou unikat kysličník uhličitý, byl uzavřen tahový kanál pece a celá zavážka pece byly překryta jílem. Teplota pece poklesla a ustálila se na 320°C. Exotermická reakce v peci probíhala ještě několik dní. Po týdnu byl vyčištěn tahový kanál a rozebráno jílové obložení zavážky. Po několika hodinách se vypálené vápno ochladilo na teplotu okolní atmosféry a mohlo se přikročit k jeho vybírání. Celý proces trval tři týdny a bylo při něm zpracováno 25 t dolomitu.“*

První zděné stavby kostelů, které vznikaly již od dob Velké Moravy v 9. století, byly vystavěny z vápna vypálené v milířových jámách. Současně se stavěly dva typy pecí. Kromě obecně užívaného modelu o kvadratické základně byl častý typ kruhového půdorysu tvaru komolého kužele, který navazoval na pece z řady římské tradice. Typ pece o kvadratickém půdorysu byl častý ve střední Evropě. Pece byly opatřené čelní stěnou s několika tahovými kanály, které sloužily k jejímu vytápění a vyhrabávání popela, případně vypáleného vápna. tyto kanály byly vytesány

v rostlé lavici podloží, ve kterém byla pec zahloubena anebo byly zaklenuty z lomového kamene, či cihel. Rozměry pece byly až 6,5 x 6,5 m.

Šachtové pece jsou známy z ikonografických pramenů z počátku 17. století. Šachta pece byla obezděna kvádríkovým zdívem a otevírala se kuželovitě směrem vzhůru. Do pece se postupně nakládaly vrstvy vápence a paliva, při výpalu se tak zachovávalo potřebné proudění vzduchu. V 18. století se objevily první komorové pece. Drobní výrobci užívali pro pálení vápna jednodušší typ pece, tzv. trychtýřovitý. Nacházely se v oblastech menších lomů (např. Bílé Karpaty, Moravský kras). Pece tohoto typu, které se udržely v provozu až do 20. století se nazývají tzv. selské pece. Byly zapuštěny do terénu. Měly řadu výhod, vápenec se do nich rovnal snáze než do volných kupolí, okolní terén bránil úniku tepla, takže se ušetřilo palivo (méněcenné a palivové dřevo).

Kromě malých otevřených pecí, k nimž patřily pece s trychtýřovitou, válcovitou, či kvádrovitou šachtou, byly budovány od 18. století pece o větších rozměrech. Vznikly ve východní Francii. Odtud se rozšířili do ostatních zemí Evropy. Vývoj moderních kruhových a rotačních pecí spadá do první poloviny 19. století, kdy vysoce vzrostla poptávka po vápně především jako produktu pro stavební a cukrovarnický průmysl.²³

Práce v pecích byla sezónní záležitostí. Vápenec se dopravoval k peci v zimě, pálení se začalo až na jaře se započítáním stavebních prací. Nejdříve se tzv. „*tloukla pec*“ - velké kusy vápence se rozbíjely železnou palicí. Tlouklo se do něj po „*letech*“, aby se odštěpovaly ploché kusy, které se třídily podle velikosti. Pak se začala pec rovnat. Postup rovnání pece a následné pálení popisuje opět Jiří Merta takto: „*Kámen se skládal kolem stěn pece tak, že dolů „na pelísku“ se dávaly menší kusy, výše pak stále větší a větší, takže se volný prostor uvnitř pece postupně zužoval, až se nakonec vršek pece zaklenul velkými plochými kusy vápence. Kopule vyrovnané pece vyčnívala nad terén a obložila se kameny. Poté se pec zapálila. Když se oheň v topeništi u pece rozhořel, přikládala se polena a štípy měkkého dřeva. Vápenec se žářem rozpálil nejprve do červena, pak do běla. Otvory mezi jednotlivými kameny zůstávaly ještě červené, a teprve když zbělaly, ukončil palič pálení. Pálení trvalo 12-14 hodin podle jakosti paliva a počasí. Vypálené vápno chladlo přibližně po stejnou dobu. Když pec vychladla, odstranily se nejprve z povrchu kupole balvany, (tzv. hroudí), a pak se pec rozebírala. Započalo se u kupole a pokračovalo se směrem dolů. Vápno se při*

rozebírání třídilo; pěkné bílé kusy se dávaly stranou a prodávaly se na bílení, ze zbylého vápna se vybraly přepálené kusy nebo nedostatečně vypálený kámen, a pak se prodávalo stavebníkům.“

Postup při pálení se mohl v některých detailech lišit, vždy záviselo především na velikosti, konstrukci pece a vlastnosti vápence, které ovlivňovaly především dobu pálení, která se mohla pohybovat od několika hodin až po několik dní.

2.2.2.2. *Moderní postupy přípravy vápna*^{24, 25, 26}

Pec na pálení vápna se plní vápencem, který se rozbíjí na hroudy zhruba stejné velikosti, přičemž velikost kamene závisí na typu a velikosti pece. Cílem přípravy je, aby byl kámen rovnoměrně vypálen, proto je důležité mít surovinu s jednotnou velikostí částic. Pro některé typy pecí (rotační pece) se používá vápenec nadrcený na velmi malé částice (10x20mm-20x40mm), případně v některých případech se kalcinuje práškový až prachový vápenec. Ve vertikálních šachtových pecích musí být udržena optimální velikost kamene nejen kvůli zlepšení stejnoměrného pálení, ale též aby mohl procházet přiměřený průvan skrz sloup vápence v peci.

Dnešní moderní, průmyslová doba si žádá efektivitu výroby. Vyvíjejí se pece, ve kterých pálení vápna trvá jen několik hodin. Tím jsou kladeny vysoké požadavky na palivo, které je schopno poskytnout vysokou teplotu. Jestliže můžeme označit historická vápna většinou jako měkce pálená, musíme brát v úvahu, že vznikala postupným pálením v pecích, kde jako palivo sloužilo hlavně dřevo, které zajišťovalo ideální teplotu 900°C.

Dnes vznikají méně reaktivní vápna při teplotě výpalu nad 1000°C. Pece jsou otápěny koksem, olejem, mazutem, plynem, či alternativními palivy – biomasou, apod.

V průmyslové výrobě vápna se můžeme setkat s různými druhy vápenných pecí, z nichž nejběžnější jsou pece šachtové a rotační. Rotační pece jsou dlouhé trubice, které se pomalu otáčejí okolo osy nakloněné na cca 4° nad horizontálou. Průměr pece se pohybuje mezi 1,2 – 3,3 m, délka je mezi 20-200 m. Objem výroby je vysoký – až do 1000 tun za den. Vápenec je vkládán na vrchu trubice a palivo je vkládáno vespod. Doba pálení je krátká, jen několik hodin. Vápenec prochází v trubici zónami s různou teplotou. V peci jsou udržovány relativně vysoké teploty za pomoci paliv jako je olej, mazut. Trubice mají ocelový kryt s obložením z ohnivzdorných

cihel. Střed může být rozdělen radiálními sítěmi, aby vytvořily tři paralelní trubice v jednom ocelovém krytu. Jednou významnou výhodou této pece je, že mohou být páleny relativně malé částice oproti ostatním typům pecí.

Nejčastějším typem pecí jsou pece šachtové, které tvoří dvě nebo někdy tři vertikální šachty pracující společně pálením spodním tahem. Palivem je plyn nebo olej.

2.2.3 Pálená vápna²⁷

Pálené, resp. nehašené vápno, je bílá krystalická látka se specifickou vahou 3,2-3,4 g/cm³, objemovou hmotností (1,4-3,2 g/cm³), vysokou porozitou (30-50%) a hodnotou měrného povrchu (0,3-1 m²/g) (Tab. 1). Hodnota jednotlivých veličin výrazně závisí na teplotě kalcinace a ochlazování taveniny CaO. V mikroskopickém měřítku se jedná o bezbarvé, průsvitné krystaly CaO velikosti 1-10 μm krystalizující v krychlové krystalické struktury. Tvrdost je nízká, na Mohsově stupnici tvrdosti dosahuje hodnot 3 a 4.

Tab. 1: Vlastnosti páleného vápna²⁸

Tab. 3.4.7: Eigenschaften von Branntkalken verschiedener Brenngrade (nach SCHIELE/BERENS)

Merkmal	Eigenschaften von			
	Weichbrannt	Mittelbrannt	Hartbrannt	Sinterkalk
Reindichte in g/cm ³	3,36 ± 0,04	3,36 ± 0,04	3,36 ± 0,04	3,36 ± 0,04
Rohdichte ¹⁾ in g/cm ³	1,45 ... 1,8	1,8 ... 2,2	2,2 ... 2,8	2,8 ... 3,2
Gesamtporosität in %	46 ... 55	34 ... 46	< 34	-
Mittlere Kristallgröße in μm	1 ... 2	3 ... 6	> 10	vollständig verwachsen
Spez. Oberfläche nach BET in m ² /g	> 1,0	0,3 ... 1,0	< 0,3	-
Reaktionsverhalten	> 20	2 ... 20	< 2	-
Naßlöschkurve in K/min				
Härte nach Mohs	2 ... 3	-	3 ... 4	-

¹⁾ Die Dichten dolomitischer Kalke liegen etwa 3 ... 4% höher.

Kvalita páleného vápna je posuzována především podle jeho rychlosti reakce s vodou. Měkce pálená vápna jsou vápna jejichž reakce s vodou je rychlá (rychlost hašení do 3 minut). Naopak tvrdě pálená vápna se vyznačují pomalejší reakcí s vodou (rychlost hašení asi 8 minut).

Druhy páleného vápna stanoví státní normy. V současnosti to je norma ČSN EN 459-1, která definuje dvě základní skupiny pálených vápen podle jejich způsobu tuhnutí – vzdušná a hydraulická. Označení jednotlivých druhů a jejich složení jsou diskutovány v Tab. 2 a 3.

Vzdušná vápna

Vzdušná vápna jsou tříděna podle obsahu CaO a MgO na bílá a dolomitická (např. CL-90 obsahuje 90% CaO) (Tab. 1). Obě skupiny tvrdnou pomalu na vzduchu reakcí s atmosférickým oxidem uhličitým; obvykle netvrdnou pod vodou, tj. nemají hydraulické vlastnosti.

Bílá vápna (CL)

Vápna obsahují převážně oxidu vápenatý (≥ 70 hm%) nebo hydroxid vápenatý bez obsahu hydraulických nebo pucolánových látek. Tato vápna tvrdnou pomalu na vzduchu reakcí s atmosférickým oxidem uhličitým; obvykle netvrdnou pod vodou, tj. nemají hydraulické vlastnosti; sem patří buď nehašená vápna nebo hašená vápna.

Dolomitická vápna (DL)

Vápna obsahují 5-30% oxidu hořečnatého nebo hydroxidu hořečnatého bez jakékoliv příměsi hydraulických nebo pucolánových látek. Zbytek tvoří oxid nebo hydroxid vápenatý.

Hydraulická vápna

Jsou vápna obsahující oxid vápenatý a křemičitany a hlinitany vápenaté, které vznikají reakcí vápna a příměsí obsahující vysoký podíl SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Všechna hydraulická vápna mají schopnost tuhnout a tvrdnout pod vodou; atmosférický oxid uhličitý přispívá k procesu jejich tvrdnutí. Podle původu je lze rozdělit do dvou skupin:

*Přirozeně hydraulická vápna (NHL)*¹⁹

Vápna vyráběná pálením více či méně znečištěných vápenců (obsahují vysoký podíl jílových minerálů). Vápna se dodávají v práškové formě po částečném vyhašení nebo nehašená nemletá; všechna NHL mají schopnost tuhnout a tvrdnout pod vodou; atmosférický oxid uhličitý přispívá k procesu jejich tvrdnutí. Podle dosažených

pevností v tlaku jsou označována jako NHL2, NHL3,5 a NHL5; číslice ve zkratce označuje minimální hodnotu pevnosti v tlaku jejich malt.

Přírodně hydraulická vápna s příměsí dalších látek (Z)

Speciální výrobky, označované „Z“, mohou obsahovat příměs vhodných pucolánových nebo hydraulických látek až do 20 % celkové hmotnosti vápna.

Tab. 2: Druhy stavebního vápna stanovené ČSN EN 459-1

Název	Označení
Bílé vápno 90	CL 90
Bílé vápno 80	CL 80
Bílé vápno 70	CL 70
Dolomitická vápna 85	DL 85
Dolomitická vápna 80	DL 80
Hydraulické vápno 2	HL 2
Hydraulické vápno 3,5	HL 3,5
Hydraulické vápno 5	HL 5
Přírodné hydraulické vápno 2	NHL 2
Přírodné hydraulické vápno 3,5	NHL 3,5
Přírodné hydraulické vápno 5	NHL 5

Tab. 3: Chemické složení různých druhů vápen. Obsah jednotlivých složek je uveden v hm. %

	Druh stavebního vápna	CaO + MgO	MgO	CO ₂	SO ₃	Volné vápno
1	CL 90	≥ 90	≤ 5 ^b	≤ 4	≤ 2	-
2	CL 80	≥ 80	≤ 5 ^b	≤ 7	≤ 2	-
3	CL 70	≥ 70	≤ 5	≤ 12	≤ 2	-
4	DL 85	≥ 85	≥ 30	≤ 7	≤ 2	-
5	DL 80	≥ 80	≥ 5	≤ 7	≤ 2	-
6	HL 2	-	-	-	≤ 3 ^a	≥ 8
7	HL 3,5	-	-	-	≤ 3 ^a	≥ 6
8	HL 5	-	-	-	≤ 3 ^a	≥ 3
9	NHL 2	-	-	-	≤ 3 ^a	≥ 15
10	NHL 3,5	-	-	-	≤ 3 ^a	≥ 9
11	NHL 5	-	-	-	≤ 3 ^a	≥ 3

a) Dovoluje se obsah SO₃ větší než 3% až do 7 %, prokáže-li se objemová stálost 28 denním uložením ve vodě podle EN 459-2

b) Připouští se obsah MgO až do 7% vyhoví-li zkouška objemové stálosti podle EN 459-2:2001

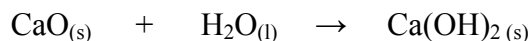
2.3 Zpracování vápna

Proces zpracování zahrnuje několik kroků zahrnující vlastní zpracování vápna (hašení a uležení) a jeho zpracování pro přípravu malt.

2.3.1 Hašení^{29, 30}

Pro použití vápna ve stavebnictví je nutno převést pálené vápno, oxid vápenatý CaO, na hydrátovou formu – hydroxid vápenatý Ca(OH)₂ nebo-li hašené nebo hydratované vápno. Této fázi zpracování vápna a následnému odležení byla vždy věnována značná pozornost, neboť špatným vyhašením lze i velmi dobré vápno znehodnotit.

V procesu zvaném hašení, CaO bouřlivě reaguje s vodou, za uvolnění vysokého tepla, na hydroxid vápenatý Ca(OH)₂. V podstatě jde o reakci vyjádřenou chemickou rovnicí.^{Rovnice 2}



$$\Delta H^\circ_{298} = -64,8 \text{ kJ}$$

Rovnice 2: Reakční schéma hašení páleného vápna.

Při hašení dochází k rozrušování částic páleného vápna na velmi jemné částice hydroxidu vápenatého. Tyto částice, o velikosti optimálně 4-6 μm, jsou nositeli plasticity a vaznosti kaše.

Průběh hašení (především teplota hašení) má velký význam na kvalitu vápenné kaše. Při vyšší teplotě hašení než je optimální (optimální teplota je teplota bodu varu vody – cca 100°C, teplota při hašení vápna může dosáhnout až 400°C),³¹ při nedostatečném množství vody a také při nedostatečné intenzitě míchání suspenze, dochází k uzavření povrchu částic vápna hrubě krystalickým hydroxidem a nedostatečné hydrataci. Nehydratovaný CaO pak hydratuje dodatečně v maltách, což se projevuje jejich degradací. Zvláště problematické je dodatečné hašení malt používaných na omítky, kde hovoříme o tzv. „*střílení omítek*“. Při nižší teplotě hašení se vápno úplně nevyhasí (pokud se použije na počátku nadbytek vody, vápno se tzv. „*utopí*“), nedojde k dostatečnému vzrůstu termického pnutí a k potřebné dispergaci částecek hydroxidu. Oba případy špatného hašení mají za následek vznik písčité, „*krátké*“ kaše, která většinou obsahuje nehydratizované částice vápna způsobující objemovou nestálost.

Hašení vápna se liší v závislosti na množství vody. Z tohoto hlediska rozdělujeme dva způsoby hašení – mokrý a suchý.

Mokrý způsob hašení

Při mokrému způsobu hašení vzniká vápenná kaše, kterou tvoří suspenze hydroxidu vápenatého ve vápenné vodě. Pro vyhašení páleného vápna mokrou cestou je potřeba 2-2,5 násobné množství vody než páleného vápna.³² Při optimálním způsobu hašení se nejprve pálené vápno zakrání vodou po dosažení varu se kaše zředí

dalším přídatkem vody za intenzivního míchání, načež se opět přidává další množství páleného vápna. Příliš velký objem vody přidávaný najednou způsobí, že se nedosáhne optimální teploty směsi, potřebné pro vyhašení a vápno se tzv. „utopí“. Díky mikronové a podmikronové velikosti částic hydroxidu vápenatého se vápenné kaše vyznačují výbornými rheologickými vlastnostmi, které pak ve směsi s pískem předávají maltě.

U hašení měkce a středně pálených vápen (vysoce reaktivní vápna), je nutné za intenzivního míchání sypat pálené vápno do cca 2,5 násobku vody. Proces hašení probíhá velmi rychle, proto musí být vápno přidáno již do určitého množství vody. Při tomto postupu je důležité intenzivní míchání, hrozí utopení nebo naopak přehřátí směsi, což má za příčinu snížení kvality kaše.

Tvrdě pálená vápna vyžadují opačný postup hašení než je tomu u měkce pálených vápen. Vápno nasycené do hasnic se převrství určitým množstvím vody a po nastartování reakce (což se projeví zvýšením teploty a vývinem páry spojeným s praskavými zvuky) se za rovnoměrného míchání přidává další voda tak, aby se udržovala optimální hydratační teplota. Suspenzí je třeba intenzivně míchat, aby nedošlo k místnímu přehřátí. Při hašení vápna se uvolňuje velké množství tepla, které ohřívá suspenzi a podporuje reakci tvrdě páleného vápna s vodou.

Suchý způsob hašení

Jedná se vesměs o průmyslový způsob přípravy hydrátu vápenatého. Při tomto způsobu hydratace se vápno hasí s menším přebytkem vody při teplotách blízkých bodu varu. Hydratace probíhá v hydratačních vanách, kde se v kontinuálním procesu přidává k nadrcenému vápnu odměřené množství teplé vody. Vzniklá polosuchá směs se během průchodu hasicí vanou promíchává, dochází ke vzrůstu teploty na 96-99°C a „varem“ této směsi vzniká téměř suchý hydrát vápenatý. Ten má při výtoku hydratační vany teplotu 98-99°C. Přebytečná voda se tedy intenzivně odpařuje a ve formě vodní páry odchází. Konečný produkt mívá kolem 1% vlhkosti. Po vlastní hydrataci se z produktu na větrném tříděči oddělí hrubé nedohašené částice. Hydrát vápenatý, který se posléze balí do papírových pytlů nebo přefukuje do transportních kontejnerů, má měrný povrch stanovený adsorpcí dusíku kolem 15 m²/g.

2.3.1.1 Hydratování nečistých (hydraulických) vápen

Rychlá hydratace je vlastnost čistých vápen. Nečistá vápna s obsahem příměsí se budou hasit velmi pomalu nebo se nehasí vůbec. Do této skupiny patří hydraulická vápna nebo cementy.

Hydraulická vápna se při hašení budou chovat, jako kdyby se jednalo o směs čistého vápna a přírodního cementu, tzn. při jejich hašení bude část tvořená volným vápnem hydratovat za vzniku hydroxidu vápenatého, druhá část, fáze odpovídající za hydraulické vlastnosti vápna budou reagovat za vzniku hydraulických sloučenin. V literatuře³³ se uvádí, že přiměřené množství vody pro vyhašení hydraulických vápen se pohybuje okolo 10-15% vztaženo na váhu páleného vápna. Hydratace trvá přibližně 24 hodin. Může-li být vápno hašeno ještě horké z pece nebo s vařící vodou, může být doba hašení stejného vápna snížena na 3 hodiny. Hydraulická vápna jsou často před hašením jemně mleta. Méně hydraulická vápna se mohou hasit stejně jako čistá vápna, ale obecně lze říci, že hydratují pomaleji.

2.3.1.2 Historické způsoby hašení vápna^{34, 35}

Při tradiční postupech hašení se po vypálení vápna nejdříve vybíraly přepálené a nedopálené kusy, které by se v reakci s vodou nevyhasily. Takové kusy se poznaly podle tmavší barvy, tupého a scvrklého vzhledu. Podobně každé vápno, které není čerstvě vypáleno, se účinkem vzdušné vlhkosti hasí a stává se nereaktivní. Takové vápno se postupně rozpadá a pozná se podle zpráškovatělého povrchu.⁸ Podle množství vody použité při hašení se provádělo suché či mokré hašení.

Suché hašení

Vápenný hydrát se připravoval hašením páleného vápna v koších. Metoda spočívala v tom, že se nehašené vápno na krátkou dobu ponořilo do vody, či se jí postupně zákrápělo. Krátkodobou reakcí vápna s vodou, či vodní parou vzniklo hašené vápno ve formě suchého bílého práškového hydroxidu vápenatého (tzv. suchého vápenného hydrátu).

Mokrý hašení

Mokrý způsob hašení se prováděl postupem, který se zachoval prakticky dodnes. Kousky páleného vápna se ukládaly do vody v dřevěných (karbách) nebo kovových nádobách. Vznikala suspenze hašeného vápna a vápenné mléko, které se přes síto přelilo do vápenic k odležení.

Kromě těchto dvou postupů se nám dochoval záznam o hašení vápna spolu s pískem, které se používalo především při zpracování vápna na malty a omítky (příprava tzv. horké malty). Písek z odměrné nádoby byl rozprostřen do kruhu na čisté podložce. Rozbité kusové vápno bylo po odměření umístěno uprostřed kruhu, pak bylo přidáno dostatečné množství vody, aby mohl začít proces hašení. Poté bylo vápno překryto pískem, který udržel teplo do ukončení hašení. Po vyhašení byly písek s vápnem důkladně promíchány do hrubé hmoty a přikryty vlhkou pytlou a slámou.

Po vyhašení se malta okamžitě zpracovávala nebo se nechávala uležet, vyhašené vápno se shrabalo do kupek, ty se přikryly kravskými nebo ovčími kůžemi a nechalo přes zimu vymrznout. Vápno se působením vzdušného oxidu uhličitého na povrchu částečně přeměnilo na uhličitán vápenatý a mrazem se rozrušily přítomné konkrerce.

Starověké techniky historického hašení popisuje v *Knize o umění středověku* Cennino Cennini. Empirickými zkušenostmi se přišlo na to, že kvalitu vápna ovlivňuje přímo při výhasu přítomnost látek s povrchově aktivním účinkem, poněkud roztoků s obsahem alkoholu nebo zmýdelnitelných tuků. Ty totiž usnadnily dokonalé prohašení vápenné kaše až do nejmenších částic a bránily vytváření koloidních agregací nebo i větších spečených a neprohašených konkrercí. Proto se při hašení vápna přidávalo pivo, víno, jablečný mošt, ale také lůj či jiné organické tuky. Protože každý technologický proces byl ve středověku přísně chráněným tajemstvím, byly tyto postupy proměněny v rituál, v němž se původní praktický účel již nedal vysledovat. Některé dosti kuriózní postupy se dlouho tradovaly, např. obřad, při kterém se do jámy s vápnem házela mrtvá zvířata, zejména kočky.

2.3.1.3 Novodobé způsoby hašení vápna³⁶

V současné době, je hašení obvykle prováděno v galvanických nádržích, obsahujících vodu, do kterých je vápno přidáváno. Obvyklý poměr vody na jednu jednotku vápna je 2-3, přičemž přesné množství vody závisí od reaktivity vápna.

Vysoce reaktivní vápna budou hašena ve studené vodě a vzniklým teplem se proces zrychluje. Méně reaktivní vápna jsou nejlépe hašena použitím přehřáté vody umístěním tepelného zdroje, či tepelného hořáku pod nádrž. Při celém procesu hašení je nutné předejít vytvoření nezreagovaných vápenných hrud ustavičným mícháním.

Když hašení ustupuje, vápenné hroudy, které se hašením rozpadly se vylučují ve formě hydroxidu vápenatého a sedimentují na dno nádrže, společně s vodou, která se chemicky nesloučila. Na počátku je tato voda zakalená a říká se jí vápenné mléko. Po delší době uležení se vyčeří a nazýváme ji vápenná voda. Když se vápenná suspenze ochladí, vypouští se otevřením kohoutku, nebo odstraněním zátky ve spodní části nádrže a může být propasírována přes jemné síto, pomocí kterého se odstraní nedopálené nebo nedohašené kousky.

2.3.2 Uležení vápna^{37, 38}

Při dlouhodobém kontaktu s vodou probíhá dohašení vápna a dochází k celé řadě chemicko-fyzikálních dějů mezi vápnem a vodou. Při hašení vápna vznikají krystalky $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v podobě destiček nebo sloupečků o různé velikosti. Ve vodním prostředí se mohou tyto sloupcovité anebo destičkovité krystalky $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dále měnit: rozpadat se na menší destičky a vytvářet si kolem sebe tzv. vodní obaly. Tím vápenná kaše získává velký měrný povrch a tzv. tixotropní vlastnosti. To znamená, že soustava malých pevných částic vápna rozptýlených ve vodě časem postupně nabývá vlastností, které se blíží vlastnostem gelu. Čím jsou vznikající destičky menší a samostatnější (nespojené), tím větší má vápenné pojivo měrný povrch; proto jsou zralé vápenné kaše velmi plastické a mají vysokou retenci vody.

Z těchto důvodů je uležení vápna jedním z důležitých faktorů přípravy vápna. Vápenné kaše vyrobené z čistého vápna (nehydraulického), mohou být uchovány po dobu několika měsíců až let, jestliže jsou skladovány při podmínkách, neporušujících jeho kvalitu - vápenná kaše musí být chráněna před vyschnutím, či promrznutím. Propasírovaná kaše je skladována v barelech, či v jámách až do požadované doby. Vápenné jámy se hloubí v zemi a jejich stěny jsou obvykle vyloženy dřevěnými

fošny. V jiných než jílových půdách se pro udržení vlhkosti používají polyetylenové plachty, které se vkládají pod fošny, aby zabránily vsakování vlhkosti do půdy. Vápenná kaše, která byla dlouhodobě skladována tuhne a při vlastním použití je nutné ji před použitím řádně promíchat.

2.3.2.1 Historické způsoby skladování vápenné kaše³⁹

Historické způsoby hašení se přibližně shodovaly s postupy užívanými dnes. Po vyhašení se z kaše nejdříve odstranily hrudky a nečistoty, přítomné ve vyhašeném vápně, tím, že se suspenze přelila přes síto. Vápenná kaše se ukládala v jámách, které byly vyhloubeny do jílového podloží nebo byly vykládány dřevem. Na zimu se jámy zakryly, aby vápno nezmrzlo. Nejkratší doba „vyzrávání vápna“ byla 3 až 4 týdny. Pro význačné stavby se vápno nechalo odležet i několik let, aby byla zaručena jeho dobrá plasticita a objemová stálost.

2.3.2.2 Příprava maltovin

Malta je stavební materiál, používá se ke spojování různých stavebních prvků, k ochraně a ke zušlechťování povrchu stavebního díla. Vápenná malta je malta, v níž je, pojivem vápno. Podle účelu použití, struktury a složení se vápenné malty dělí na malty zdící (na zdění), omítkové (na omítání), malty spárovací, štukové apod.

Příprava malty, složení a postup použití se odvíjí od jejího záměru využití. Důležité však je, připravit kvalitní maltu s dobrou trvanlivostí malt a omítek po vytvrdnutí.

Složky malty

Základní složky vápenných malt tvoří pojivo, kamenivo nebo-li plnivo a záměsová voda. Kromě těchto složek mohou být přítomny i různá aditiva, přidávané do malt v menším množství.

Pojivo

Jako pojivo maltovin lze používat vápno v různých podobách: *Vápenný hydrát*. Jedná se o hydroxid vápenatý Ca(OH)_2 v podobě suchého prášku. *Vápno nehašené*, či též kusové vápno, oxid vápenatý CaO a *Vápennou kaši*, směs hašeného vápna s vodou.

*Plnivo*⁴¹

Nedílnou součástí malt a omítek tvoří plnivo (kamenivo). Nejčastěji je plnivem písek, ale může se též jednat o kamenné drtě nebo šterky. Požadavky na druh, kvalitu a vlastnosti plniva závisely na způsobu zpracování a výtvarném záměru stavitele (např. barevný efekt malty). Většina malt historických objektů používala jako plnivo písek, který se nacházel v blízkosti stavby. Nejčastěji se jednalo o přírodní křemenné kamenivo, pro zlepšení optických vlastností malt (např. barevnosti) se do malt přidávaly moučky a drtě z mramorů a dolomitu, travertin zbarvoval omítky do žluta, hadec do zelena. Kamenivo používané k přípravě omítek by mělo být hrubé, ostré, čisté a prosté hlíny. Tvar zrna by měl odpovídat účelu použití. Kamenivo, které obsahuje oblá zrna se hodí pro zdící malty, které se dokáží lépe přizpůsobit dilatačním pohybům historických staveb. Pro omítky se hodí spíše nepravidelné ostrozrné kamenivo. Vytváří stabilnější strukturu, při úpravách do sebe omítkové malty lépe zapadají.

Pro kvalitu malty je důležité použít kamenivo s širokou škálou velikostí (frakce) zrn – od nejjemnějších až po nejhrubší, které dobře vyplní prostor mezi jednotlivými zrny. Kamenivo v maltě zamezuje nadměrnému praskání (smršťování) vápenné omítky. Zvláště tendence k praskání mají malty bohaté na pojivo (gotické a renesanční), bylo tedy nutné dbát na výběr kvalitního kameniva. Plnivo pomáhá při krystalizaci (CaCO_3) vytvářením kanálek, kterými potřebný (CO_2) vniká do omítky a působí na částice hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 . Částice vápenného pojiva se dobře pojí s kamenivem, které by mělo být suché. Suchá zrna na sebe lépe vážou pojivo a voda z vápna (vápenná voda) vyplní póry kameniva.

*Voda*⁴²

Voda má zásadní vliv na kvalitu malt a omítek. O vodě, která se přidává do malt hovoříme jako o tzv. záměsové; pro vlastnosti malt je důležité její množství, ve kterém je přidávána do malt, a její čistota.

Množství záměsové vody se liší v závislosti od účelu použití. Jiné konzistenční vlastnosti bude mít malta zdící, či malta určená pro nahazování. Všeobecně však platí, že malta by měla mít konzistenci máslovité hmoty. Je-li nutné její množství zvýšit, pak jen v krajním případě pro zlepšení jejích tokových vlastností. Malty s vyšším obsahem vody se vyznačují nižší pevností i odolností proti mrazu a krystalizaci solí.

Zároveň mají větší tendenci ke vzniku prasklin v důsledku smršťování při odpaření vody.

Záměsová voda by neměla obsahovat organické látky, rozpuštěné soli ani látky, které ji zbarvují.

*Příměsi*⁴³

Kromě kameniva, mohou malty obsahovat různé druhy příměsí (anorganické a organické), které mají zlepšit zpracovatelské vlastnosti vápenných směsí i výsledné fyzikální a mechanické vlastnosti vytvrdlých malt.

V historii to byly například dřevěné zuhelnatělé části dřeva (často nečistota vzniklá primitivním pálením vápence), drcené cihly, popel, struska, dřevěné třísky, chlupy a rostlinná vlákna, sklo, či úlomky glazované keramiky, drcené mušle a ulity, apod. Často zkvalitňovaly maltu, či plnily funkci plniva. Taková vápna, v závislosti na složení příměsí, mohla vykazovat požadované slabě hydraulické vlastnosti.

Anorganické přísady

Nejběžnější příměsí anorganického původu jsou sádra, cement a puzzolány, které v kombinaci s vápnem vytvářely hydraulické vlastnosti. Sádra ve vápenných omítkách výrazně urychluje jejich tuhnutí, stejně jako cement, který kromě urychlení tuhnutí dodává vápnu hydraulické vlastnosti.

Puzzolány jsou přísady sopečného původu, které obsahovaly minerály složené zejména z oxidu křemičitého SiO_2 a hlinitého Al_2O_3 a různé druhy dalších minerálů s obsahem vápníku, hořčíku, sodíku, draslíku a železa. Díky svému chemickému složení dodávají vápnu hydraulické vlastnosti, tj. malty, připravené s přídatkem puzzolánů jsou schopné tuhnout za nepřístupu vzduchu pod vodou. Dnes se používají umělé pucolánové příměsí, jako jsou některé rozemleté elektrárenské a palivové popílký, zásadité mleté vysokopecní strusky, drcené žáruvzdorné hliněné cihly a cihlový prach.

Organické přísady

Organické přísady se používaly pro zlepšení kvality vápenných malt. Zejména u čerstvých malt mají podíl na zvětšení plasticity, u zatvrdlých malt zlepšují pevnost, odolnost vůči povětrnosti a hydrofobitu. Podle jejich účinku je lze rozdělit do několika skupin:

- *přísady na zpevnění a zvýšení tvrdosti*

Pro zpevnění, či zvýšení pevnosti se užívalo těchto přísad: žitné těsto, rýže, lepek, sražené mléko, krev, vaječný bílek, cukr, ovocná šťáva (fíková apod.), sirup, melasa, rostlinné gummy, živočišné klihy.

- *za účelem regulace tuhnutí*, resp. zpomalení tuhnutí, se do vápenných malt přidávala krev, vaječný bílek, cukr, ovocná šťáva, rýže a lepek.

- *pro zvýšení pojivosti* bylo užito arabské gummy, tragantu, živočišného klihu, krve, vaječného bílku, kaseinu, fíkové šťávy smíchané s vaječným žloutkem.

- *hydrofobní účinky* měly vosky, tuky, oleje a asfalty.

- *snížení potřebného množství vody* zapříčiňují cukerné materiály.

- *vápennou maltu provzdušňují* pivo, moč.

- *protismršťující účinek* má včelí vosk.

Do organických přísad můžeme zahrnout i různé druhy vláknitých materiálů, které se používaly jako vnitřní armatury do malt a omítek. Jedná se např. o jilmovou kůru, sekanou slámu, vločky bavlny, jutu, sisal, zvířecí chlupy, vlasy.

2.3.2.3 *Postup při přípravě vápenných malt*^{44,45, 46}

Postup při přípravě vápenných malt vyžaduje správný postup při smíchání pojiva (vápna), kameniva neboli plniva (tj. různě hrubého písku až štěrkopísku, popřípadě dalších příměsí) a vody.

Kvalita vápenných malt, resp. postup její přípravy má zásadní vliv na její vlastnosti. Je zde několik faktorů, které určují kvalitu malt: množství záměsové vody (Kap. 2.3.3.1), odležení vápenné kaše a míchání malty. Tradičně se všechny malty míchaly ručně. Tradiční vápenná malta se míchala dvakrát. V prvním případě vznikla stejnorodá směs pojiva a kameniva. Při druhém míchání, které probíhala po odležení docházelo k hutnění malty. Cílem tohoto míchání bylo dosáhnout správné máslovité (tučné) konzistence malty s minimálním přídatkem záměsové vody. Isac Ware ve své

knize *Complete Body of Architecture* (1756) odkazuje na francouzské přísloví, jež radí, že při usilovném míchání má být přidán do malty pouze pot z dělníkova čela. Pisatelé v minulosti ještě doporučovali bít směs latěmi.

V minulosti se často setkáváme s postupem výroby tzv. horké malty (Kap. 2.3.1.2). Písek z odměrky byl rozprostřen do kruhu na čisté podložce. Rozbité kusové vápno bylo po odměření umístěno uprostřed kruhu. Aby mohl začít proces hašení bylo přidáno dostatečné množství vody. Poté bylo vápno překryto pískem, ten udržel teplo až do ukončení hašení. Po vyhašení byly písek s vápnem důkladně promíchány do hrubé hmoty a přikryty vlhkou pytlou a slámou.

Vápenná malta smíchaná s kamenivem (pískem), se zkvalitňuje věkem, ale musí být uložena tak, aby zůstala vlhká. Vhodné bylo její skladování v jílových jamách s minimálním přístupem vzduchu.

Poměr pojiva (vápno) k písku^{47, 48}

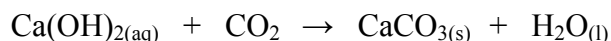
Složení malty je důležité přizpůsobit danému účelu, typu konstrukce a způsobu použití, apod. (Kap. 2.4). Zcela odlišné bude např. složení malt pro omítky a tmely, stejně jako se bude lišit složení malt pro štukatury. Výběr vhodného složení malty pro restaurování by měl být přizpůsoben složení původního materiálu, které se zjistí jeho důkladnou analýzou. Historické vápenné malty (gotické, renesanční, barokní), jsou všeobecně velmi bohaté na vápenné pojivo; chemickými analýzami vzorků historických malt byly zjištěny poměry pojiva a plniva, 1:2,2 až 1:0,5, kde jako pojivo bylo použita vápenná kaše.

Tuhnutí a tvrdnutí vápenných malt (reakce, praktické poznatky)

Při procesu tvrdnutí dochází k chemické reakci (*Rovnice 3*). Hydroxid vápenatý reaguje s oxidem uhličitým za vzniku uhličitánu vápenatého a vody. Touto přeměnou vzniká výchozí látka celého procesu výroby vápna. Říkáme, že vápenné malty nejdříve tuhnou, poté tvrdnou. Je nutné zajištění správných podmínek pro vysychání a průběh uhličitánového tvrdnutí, nebo-li karbonatace tvrdnutí pojiva.

Po částečném odpaření vody z větších pórů, zůstává malta stále vlhká, uvolněnými póry do ní začne pronikat vzduch s oxidem uhličitým. Nastává proces zpevňování-tvrdnutí malty. *Oxid uhličitý (ze vzduchu) se rozpouští ve vodě (přítomné v maltě) a reaguje s vápenným pojivem (také přítomným v maltě) za vzniku uhličitánu vápenatého.*

Tento proces byl objeven Blackem.



Rovnice 3: Reakční schéma tuhnutí malty

2.3.3 Vlastnosti vápenných malt

Vápenné malty vynikají pružností, často se používaly pro tažení profilů, štuků, atd. Další vlastností, která je často diskutována, je nízká odolnost vápenných malt vůči vlivům životního prostředí. Je to zapříčiněno uhličitánem vápenatým (CaCO_3), který je málo odolný proti působení agresivních látek jako je SO_2 , NO_x a CO_2 , reakcí těchto plynů s vodou se rozkládá uhličitán vápenatý a vytvářejí se kyseliny. Vzniklé vápenaté soli, jako je síran, dusičnan nebo hydrogenuhličitán, jsou ve vodě rozpustnější než původní uhličitán a tím klesá soudržnost vápenných malt.

Použití tradičních vápenných malt má následující výhody:

Jsou dostatečně flexibilní, tak že mohou mít lehký dosed a strukturální pohyb, aniž by popraskaly. Je to tím, že malty vytváří mnoho mikrotrhlin spíše než několik širších. Spoje jsou schopné „dýchání“, což pomáhá vysychání konstrukce. Krystalizování solí při vysychání se soustřeďuje ve spárách vyplněných maltou, jež je poréznější. Časem to způsobí zhoršení spáry, což se dá lehce opravit zaspárováním

Vápenné malty jsou dobře zpracovatelné a soudržné, jsou-li však vyrobené z nehydraulického vápna, potrvá tuhnutí delší dobu, neboť tvrdnou karbonatací. Aby se zjistil správný průběh procesu, též, aby se zamezilo příliš rychlému tuhnutí (a smrštění objemu), je nezbytné věnovat práci důkladnou péči po dobu, přibližně, jednoho týdne po počátečním nanesení. Tato doba i okolní podmínky budou hrát významnou úlohu, v tom jak dlouho bude malta karbonatovat, aby se stala strukturálně stabilní. Je důležité naplánovat tuto péči, aby se postup příliš nezdržoval. Velká péče musí být věnována použití vápenných malt v exteriéru, kde je nebezpečí mrazu. Jestliže není zajištěna příslušná ochrana během karbonatace, neměly by být použity v zimních měsících.

2.4 Použití vápna

2.4.1 Použití vápna v restaurování památek⁴⁹

Vápenné malty se jako tradičního materiálu využívá v restaurování památek při zdění, při vyplňování spár, či jiných nerovnostech zdiva, při omítání a tvorbě štukatérské výzdoby, apod.

Jednou ze zásad v péči o historické omítky a sgrafita je, že nové materiály pro doplňování a ošetřování by měly být slučitelné s originálními materiály (tzv. kompatibilní). V praxi to znamená, že by se nová omítka měla co nejvíce přiblížit omítce originální z hlediska fyzikálních, mechanických a optických vlastností. Určujícími kritérii jsou pevnost, porozita a adheze malty k původnímu povrchu. Důležité je i vzhled, barevnost a struktura omítek, které by měly být velmi podobné originálu.

Omítky se rozdělují podle způsobu zpracování a požadované funkce na fasádě. Názvy jednotlivých typů omítek jsou běžnou součástí dnešní terminologie nejen u nás, ale i v okolních státech. Jedná se o tyto typy omítek: roztírané spárovací malty, nahazované omítky, natahované omítky, stříkané omítky, nátěrové omítky, zvláštní omítky (např. řezání do omítky-sgrafitová technika).

Nejdůležitější použití vápna je jako pojivo maltovin, omítek, dále se však využívají ostatní vápenné produkty jako vápenné nátěry, či se uplatňují v roli konsolidačních prostředků (např. vápenná voda a vápenné nanosuspenze).

Vápenné nátěry

Vápenné mléko lze označit jako nejstarší fasádní nátěrovou hmotu. Pro jeho přípravu se užívalo nejlepší a nejčistší měkce pálené vápno, které se po vyhašení nechávalo odležet i po několik let. K vlhčení vápenné omítky před nanesením vápenného nátěru se používala vápenná voda. Vápenný nátěr lze aplikovat i na čerstvou omítku. Tímto se dosáhne velmi dobrého spojení nátěru s podkladem.

Vápenná voda

Vápenná voda je 0,16%ní roztok hydroxidu vápenatého. Její konsolidační účinky jsou slabší. Proto je nutno konsolidaci několikrát opakovat.

Nanosuspenze⁵⁰

Jedná se o nanočástice $\text{Ca}(\text{OH})_2$, které jsou suspenzovány v různých rozpouštědlech. Běžná koncentrace se pohybuje mezi 5 a 50 g/l. Částice mají velikost mezi 50 až 150 nm. V současné době je na trhu produkt nesoucí obchodní název CaLoSiL-E; NP; IP; P.

3. Experimentální část

3.1 Použité materiály

Pálená vápna:

- CL-90S** pálené vápno, práškové
dodavatel: Carmeuse, závod vápenka Mokrá
podmínky výpalu: 1000°C, šachtová pec
vlastnosti: zrnitost max. 7%, zbytek na síť 0,09 mm
zrnitost max. 2%, zbytek na síť 0,2 mm
složení: CaO (90%), MgO (max.5%), CO₂ (max. 4%),
SO₃ (max.2%)
použití: zdící malty, vnitřní, vnější nátěry
systém jakosti certifikován podle: ČSN EN ISO 9001:2001
- Vitošov¹** pálené vápno, kusové
vypáleno v polní peci z vápence Vitošov
podmínky výpalu: teplota v závislosti na poloze vápence v peci:
- cca 1000°C (spodní část pece)
- 920-960°C (střední část pece)
- 830-850°C (povrch pece)
- Vitošov²** pálené vápno, kusové
dodavatel: VÚSTAH (Výzkumný ústav stavebních hmot), Brno
vypáleno v rotační peci z vápence Vitošov
podmínky výpalu: teplota 1120-1170°C, čas výpalu cca 3h

Vápenné kaše:

- Šošůvka** dodavatel: ZD Šošůvka, Jižní Morava
surovina: vápenec z lomu Malá Dohoda

podmínky výpalu: šachtová pec, vytápěno koksem, teplota výpalu cca 1000°C
doba uležení: 12 let
uskladnění: od roku 2004 na FR UPCe

Vitošov	vápenná kaše připravená hašením páleného vápna Vitošov ² vypáleno v rotační peci (VUSTAH) doba uležení: 14 dní
CL-90S	vápenná kaše připravená hašením páleného vápna CL-90S doba uležení: 14 dní
Vitošov	vápenná kaše připravená hašením páleného vápna Vitošov ¹ podmínky výpalu: 1000°C doba uležení: 14 dní
Vitošov	vápenná kaše připravená hašením páleného vápna Vitošov ¹ podmínky výpalu: 920-960°C doba uležení: 14 dní
Vitošov	vápenná kaše připravená hašením páleného vápna Vitošov ¹ podmínky výpalu: 830-850°C doba uležení: 14 dní
Vitošov	vápenná kaše připravená hašením páleného vápna Vitošov ¹ podmínky výpalu: 830-850°C doba uležení: hašeno 3 a ½ měsíce
Sanova vápenná kaše 3	dodavatel: Baumit, spol. s.r.o. doba uležení: 2 roky podmínky výpalu: nejsou známy

3.2 Použité metody:

3.2.1 Stanovení vlastností vápenců a pálených vápen

3.2.1.1 Měření nasákavosti vodou ponořením za atmosférického tlaku NV a výpočet otevřené porozity P_z .

Zkoušku se provádí na vzorcích vápence nepravidelného tvaru. Vzorky vápence se nejprve vysuší po dobu 24 hodin v sušárně při teplotě 105°C; po vychladnutí v exsikátoru se váží (m_s). Vzorky se umístí na PE sítku na dno skleněné nádoby a postupně se zalévají vodou – nejprve do 1/3 výšky vzorku, po 2 hodinách se voda dolije do výška cca 2/3 výšky vzorku, po dalších dvou hodinách se vzorky zalijí celé tak, aby voda dosahovala 5 cm nad povrch vzorku.

Vzorky se váží po 48 (m_{48}) a 72 (m_{72}) hodinách ponoření ve vodě. Ze zjištěných hodnot se vypočítá nasákavost vodou NV v hm. %:

$$NV_{48} = \frac{m_{48} - m_s}{m_s} \cdot 100 \qquad NV_{72} = \frac{m_{72} - m_s}{m_s} \cdot 100$$

NV_{48}, NV_{72} nasákavost vodou po 48 a 72 hod [hm. %]

m_s hmotnost suchého vzorku [g]

m_{48}, m_{72} hmotnost vzorku po 48 a 72 hodinách ponoření ve vodě [g]

Otevřená pórovitost přístupná vodě byla stanovena podle normy EN 1015⁵¹, vážením vzorků vápence za různých podmínek: m_s (suchý vzorek), m_{48} (vzorek nasáknutý vodou po 48 hod, vážený na vzduchu), m_{48h} (vzorek nasáknutý vodou po 48 hod, vážený hydrostaticky). Otevřená pórovitost byla vypočítána v hm. % podle vztahu:

$$P = (m_{48} - m_s) \cdot 100 / (m_{48} - m_{48h})$$

3.2.1.2 Objemová hmotnost vápence

Objemová hmotnost byla vypočítána na úlomcích horniny nepravidelného tvaru z hmotnosti suchého vzorku m_s a objemu vzorku V , který byl zjištěn z objemu kapaliny, který vytlačil při ponoření vzorku do odměrného válce s vodou. Objemová hmotnost ρ_h byla vypočítána ze vztahu:

$$\rho_h = \frac{m_s}{V_{vz}}$$

ρ_h	objemová hmotnost vzorku [g. cm ⁻³]
m_{vz}	hmotnost suchého vzorku [g]
V_{vz}	objem vzorku [cm ³]

3.2.1.3 Porozita a distribuce velikosti pórů stanovená rtuťovou porozimetrií

Rtuťová porozimetrie je metoda, která slouží pro zjištění porozity materiálů nebo zaznamenání změn jeho porézní struktury (velikosti a distribuci pórů). Princip metody spočívá ve vtlačování rtuti do nitra pórovitého materiálu a měření závislosti vtačeného množství rtuti na pracovním tlaku v přístroji. Přístroj pracuje v rozmezí tlaků 0,5-60 000 psi (cca 3,4 kPa-420 MPa), tj. v materiálech lze stanovit póry v rozmezí velikosti $3,6 \cdot 10^2$ - $3 \cdot 10^{-3}$ μm , menší póry nelze v materiálu identifikovat. Měření bylo provedeno na porozimetru Quantachrom, PoreMaster 60 na úlomcích vzorků vápence a vybraných pálených vápen o hmotnosti cca 0,5 g. U vzorků byla zjištěna distribuce velikosti pórů, objem pórů a měrný povrch.

Měření rtuťové porozimetrie bylo provedeno na Institutu Teoretické a Aplikované Mechaniky AV ČR.

3.2.1.4 Stanovení fázového složení metodou Rentgenové difrakční analýzy

RTG analýza se používá pro studium fázového složení krystalických materiálů. V této práci byla RTG metoda použita pro stanovení fázového složení vápence a vybraných pálených vápen. Měření RTG difrakce bylo provedeno na Institutu Teoretické a Aplikované Mechaniky AV ČR.

3.2.2 Stanovení vlastností vápenných kaší

3.2.2.1 Stanovení sušiny vápenných kaší

Pro stanovení sušiny vápenných kaší byla použita metoda ČSN 9002 (1981). Na Petriho misku bylo nanášeno přibližně 40 g suspenze vápenné kaše (m_0) – oddělená voda byla odsáta a byla vložena do předehřáté sušárny na 2 hodiny a sušena při teplotě 110°C. Po vychladnutí se vzorek váží (m_1). Obsah sušiny se vypočítá dle vztahu:

$$x = (m_1/m_0) \cdot 100$$

x	obsah sušiny hydroxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [hm. %]
m_0	hmotnost vápenné kaše před sušením [g]
m_1	hmotnost vápenné kaše po vysušení [g]

3.2.2.2 Vydatnost vápna

Měření vydatnosti vápna byla provedena ve spolupráci s FCH VUT v Brně postupem popsaným EN 459-2 (2002). Hasicí nádoba ve které se stanoví vydatnost vápna je zhotovená z měděného plechu a opatřena dvojitou stěnou. Dutý prostor mezi stěnami je vyplněn tepelnou izolací. Do nádoby se nalije 320 ml vody o teplotě 20°C a přisype se 200 g nehaseného vápna (z důvodů omezeného množství vzorků pálených vápen bylo pro zkoušku použito pouze 100 g páleného vápna a úměrně menší množství vody). Směs se krátkou dobu promíchá a nechá se 24 hodin usát. Voda přidaná během hašení byla zvolena správně, jestliže se 24 hodiny po hašení usadilo malé množství vody (maximálně 40 ml) na povrchu vápenné kaše. Vydatnost se stanoví jakmile se vápenná kaše oddělí od stěn nádoby. Nyní se změří výška oddělené vápenné kaše pomocí pravítka. Každé 2 mm výšky kaše odpovídají vydatnosti 1 dm^3 při 10 kg nehaseného vápna.

Vydatnost uleželých vápenných kaší - improvizovaná zkouška vydatnosti

Popsaná metoda měla ohodnotit kvality vápenných kaší a vliv doby uležení na jejich vlastnosti. Zkouška byla provedena na různou dobu uleželých vápenných kaších, které byly rozmíchány při nízkých otáčkách po dobu tří minut. 150 ml vápenné

disperze se odlilo do skleněných válců a po 24 hod, 7 a 28 dnech od přípravy se odečítá objem, o který se oddělí sloupec vápenné kaše od vyloučené vody.

3.2.2.3 Aktivita (reaktivita) vápna

Pro měření aktivity vápna se používá metodika daná normou EN 459-2. Aktivita páleného vápna se zkouší měřením vzrůstu teploty, ke kterému dochází při reakci s vodou. Výsledkem je teplotní závislost na reakční době. Odečítá se maximální dosažená teplota směsi T_{\max} a vypočítává se hodnota T_u , která odpovídá teplotě potřebné pro přeměnu 80% hasitelného vápna, které odpovídá t_u podle vztahu:

$$T_u = 0,8T'_{\max} + 0,2T_0$$

T_u	teplota v čase t_u potřebného pro přeměnu 80% hasitelného vápna [°C]
T_0	počáteční teplota [°C]
T_{\max}	maximální teplota [°C]

Měření se provádí na práškovém páleném vápně, tj. kusové pálené vápno, které muselo být rozemleto a pro zachování stejné velikosti částic prosáto sítím o velikosti oka $d=0,1$ mm. Měření bylo provedeno na $100\pm 0,5$ g páleného vápna, které se přidává do Dewardovy nádoby s vodou. Objem vody je 200 ml, teplota cca $20\pm 0,5$ °C (T_0) se měří před každým měřením. Do Dewardovy nádoby se ponoří míchadlo tak, aby sahalo asi 1 cm ode dna nádoby. Aby nedocházelo k únikům tepla, povrch se zakryje víkem z PS, do kterého se zasune teploměr tak, aby dosahoval do reakční směsi. Míchadlo se spustí, do termosky se vsype odvážených 150 ± 1 g vápna a zapnou se stopky. V minutových intervalech se zapisuje teplota směsi s přesností na 1°C. Po dosažení nejvyšší teploty T_{\max} se v měření pokračuje ještě nejméně 5 minut, aby se zachytila první fáze sestupných hodnot.

3.2.2.4 Objemová stálost čerstvě vyhašených vápenných kaší

Stanovení bylo provedeno podle normy EN 459-2. Vápenné kaše byly čerstvě vyhašeny a po 24 hodinovém odležení z nich byly zhotoveny koláčky odlitím kaší do kruhové novodurové formy o průměru 45 mm. Aby se kaše nelepily na stěny forem, byly jejich stěny vymazány silikonovou vazelínou. Kruhové formy se umístily na cihlu na savou mezivrstvu filtračního papíru. Po mírném zavadnutí, době asi 5 minut,

se vápenný koláč přemístil na nový filtrační papír, na kterém se vzorek vkládal do předeřtáté sušárny při teplotě 105 °C, po dobu 4 hodin. Od každého vzorku vápenné kaše byly zhotoveny celkem dva vzorky.

Po vysušení v sušárně byl sledován vznik trhlin - vzorek se považuje za objemově stálý, pokud se neobjeví na koláčcích rozpínavé trhliny. Vznik smršťovacích trhlin (důsledek úbytku vody při sušení) není pro výsledek zkoušky rozhodující.

3.2.2.5 Stanovení měrného povrchu vápenných kaší adsorpcí N_2/He (1:2) stanovený metodou BET

Úlomky koláče vápenných kaší (Kap. 3.2.2.5) byly použity pro měření měrného povrchu metodou BET. Měření bylo provedeno ve spolupráci s FCHT, ÚCHM, VUT Brno. Pro měření byl použit přístroj CHEMBET 3000, jako adsorpční plyn byla použita směs He:N (2:1). Před vlastním měřením měrného povrchu bylo nutné vzorky vápenných kaší vysušit rozemlet na prášek a vysušit při 150°C po dobu 3 hodin.

3.2.2.6 SEM - Elektronová mikroskopie vápenných kaší

Elektronová mikroskopie v odraženém režimu elektronů (SEM-BEI) byla použita pro studium struktury pálených vápen a tuhých vápenných kaší. Pozorování pálených vápen bylo provedeno na Institutu Teoretické a Aplikované mechaniky AV ČR na elektronovém mikroskopu Tescan, s EDS analyzátozem Bruker, studium vápenných kaší bylo provedeno na přístroji JEOL JSM 5500 LV s RTG energiodisperzivním analyzátozem GRESHAM. Měření bylo provedeno ve spolupráci se Společnou laboratoří chemie pevných látek AV ČR a Univerzity Pardubice.

U vzorků byla popsána a zdokumentována struktura studovaných materiálů, velikost a distribuce pórů.

4. Výsledky a diskuze

4.1 Charakterizace vápence

Většina testovaných vápen byla připravena z vápence z lokality Vitošov pálením suroviny při rozdílných podmínkách, které jsou uvedeny v Kapitole 4.2. Pro porozumění chování produkovaných vápen byly v první fázi studovány základní vlastnosti výchozí suroviny, které jsou uvedeny v Tab. 4.

Vápenec Vitošov lze charakterizovat jako krystalický vápenec s homogenní krystalickou strukturou a malou porozitou. Vybrané fyzikální charakteristiky jsou uvedeny v Tab. 4 - hornina se vyznačuje nízkou porozitou (malý objem pórů C_v) a nasákavostí (porozita přístupná vodě P_z je $<1\%$); zanedbatelný je též měrný povrch BET_{Hg} . Výsledky z rtuťové porozimetrie (Graf 1) ukazují celkově nízkou porozitu horniny s nepatrným obsahem pórů v oblasti velikostí 10-100 μm .

Fyzikální vlastnosti vápence a jeho struktura budou ovlivňovat podmínky výpalu a následné vlastnosti pálených vápen; díky krystalickému charakteru a nízké porozitě bude potřeba vyšších teplot výpalu a delší čas potřebný k jeho rozkladu.

Tab. 4: Základní vlastnosti vápence Vitošov

lokality	Fázové složení	C_v (mm^3/g)	P_z (%)	BET_{Hg} (m^2/g)
Vitošov	Kalcit ($CaCO_3$), Křemen (SiO_2)	5.6	<1	0.01

Z chemického a mineralogického hlediska lze vápenec Vitošov charakterizovat jako vysokoprocenní; hlavní fází je uhličitán vápenatý, nepatrný je obsah příměsí (detekován byl křemen) (Tab. 4). Připravená pálená vápna lze charakterizovat jako tzv. bílá vzdušná vápna.

4.2 Pálená vápna

4.2.1 Podmínky přípravy

Celkem bylo použito pět druhů pálených vápen PV (**1-5PV**), jejichž podmínky přípravy (výchozí surovina, teplota výpalu, druh pece) jsou uvedeny v Tab.5.

Tab. 5: Pálená vápna použitá v experimentu, podmínky přípravy.

Pálené vápno (PV)	Podmínky výpalu	Surovina (lokalita)	Pozn.
1PV	1000°C šachtová pec	Mokrá u Brna	vápenný hydrát CL-90, dle klasifikace EN 459-2
2PV	1120 - 1170°C rotační pec	Vitošov	„vysoce reaktivní vápno“
3PV	cca 1000°C spodní část pece	Vitošov	
4PV	830-850°C povrch pece	Vitošov	„měkce pálené vápno“
5PV	920-960°C střední část pece	Vitošov	„měkce pálené vápno“

Pálená vápna připravená pro tento experiment lze rozdělit do dvou skupin – **1PV** a **2PV** lze charakterizovat jako tzv. vysoce pálená vápna připravená pálením při teplotách >1000°C. Vzorek **1PV** je průmyslově vyráběný vápenný hydrát CL-90; **2PV** byl připraven ve Výzkumném ústavu stavebních hmot v rotační peci při teplotách ještě vyšších, >1100°C. I přes vysokou teplotu pálení je toto vápno označováno jako tzv. *vysoce reaktivní*; tato vlastnost může souviset s kinetikou výpalu, pravděpodobně je krátké, ale intenzivní pálení při uvedených vysokých teplotách a následné rychlé ochlazení produktu.

Druhou skupinu (**3PV**, **4PV** a **5PV**) tvořila pálená vápna připravená v rámci projektu „*Tradiční vápenné technologie*“, který se uskutečnil při FR UPCE v říjnu 2007. Vápno bylo připraveno tradičním postupem v polní maloobjemové peci s použitím dřeva jako paliva. Z pece byly odebrány tři druhy vápen, které se lišily teplotou výpalu. V dolní části pece (**3PV**), nejbližze zdroje tepla, dosahovala teplota cca 1000°C (vápno lze též podle teploty charakterizovat jako vysoce pálené); další vzorky pálených vápen byly odebrány ze středu pece (**5PV**) a na povrchu (**4PV**), vápna lze charakterizovat jako tzv. „*měkce pálená vápna*“ s teplotou výpalu 830-950°C.

4.2.2 Vlastnosti pálených vápen

Fázové složení pálených vápen bylo zjištěno s výjimkou vzorku **3PV** (Tab. 6). Hlavním produktem pálení je oxid vápenatý (CaO), který se u všech vzorků částečně přeměnil reakcí se vzdušnou vlhkostí na hydroxid vápenatý Ca(OH)₂. U pálených vápen připravených tradičními technologiemi byl patrný vliv teploty na stupeň rozkladu vápence – pálené vápno charakterizované nižší teplotou výpalu (**5PV**) obsahovalo nerozložený kalcit (CaCO₃) a křemen (SiO₂). Kalcit je v páleném vápně přítomný jako izolované oválné struktury v okolní homogenní matrix (Obr. 1b).

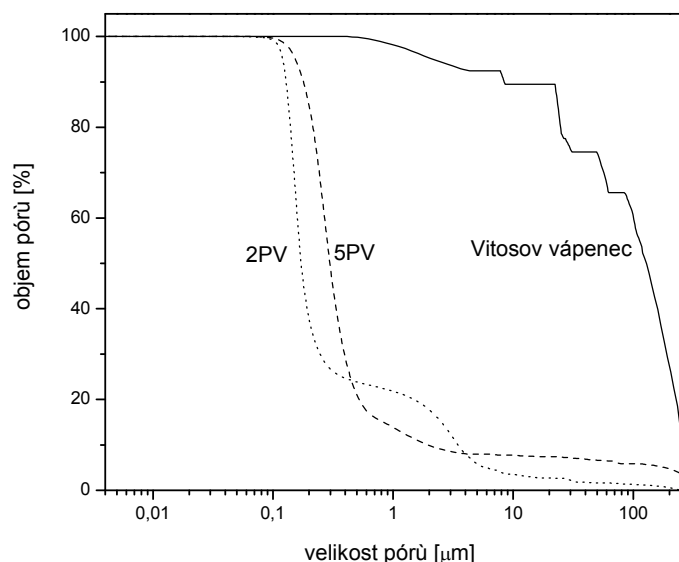
Tab. 6: Fázové složení a vybrané fyzikální vlastnosti pálených vápen.

Pálené vápno	Fázové složení	C_v (mm³/g)	BET_{Hg} (m²/g)
1PV	CaO, Ca(OH) ₂	-	-
2PV	CaO, Ca(OH) ₂	330.5	6,5
4PV	CaO, Ca(OH) ₂	-	
5PV	CaO, Ca(OH) ₂ , malé množství nerozloženého kalcitu (CaCO ₃) a křemene (SiO ₂)	357.7	4,8

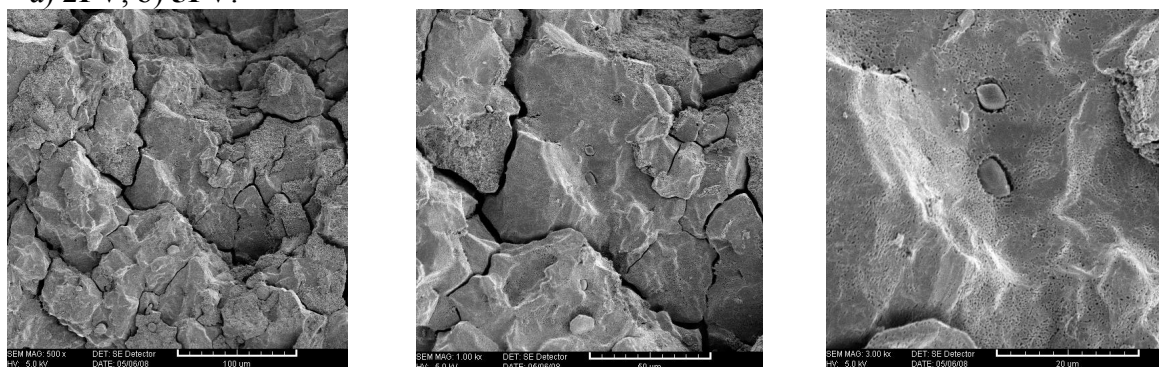
Vybrané fyzikální vlastnosti a strukturní charakteristiky byly z technických důvodů určeny pouze u dvou vzorků – **2PV** jako zástupce vysoce pálených vápen, pro srovnání byl vybrán vzorek **5PV** jako příklad produktu „měkkého“ pálení. Ze srovnání jejich vlastností je patrné, že teplota výpalu výrazně ovlivňuje vlastnosti páleného vápna. Nižší teplotou výpalu v polní peci (**5PV**) vzniká pálené vápno s vyšší porozitou (vyšší objem pórů C_v), měrný povrch stanovený pomocí Hg však byl srovnatelný s hodnotami měrného povrchu u **2PV** (Tab.6, Graf 1).

Mikrostruktura pálených vápen byla studována pomocí elektronové mikroskopie (SEM) (Obr. 1). Vysoce pálené vápno **2PV** (Obr. 1a) se vyznačuje homogenní strukturou a výrazně kompaktní strukturou s nízkou porozitou. Měkce pálené vápno **5PV** (Obr. 1b) má výrazně nehomogenní strukturu s přítomností nedopálených částic. Také morfologie páleného vápna se výrazně odlišuje od vysoce páleného vzorku - na snímcích z elektronového mikroskopu při velkých zvětšeních jsou částice páleného vápna **5PV** tvořeny oválnými útvary amorfního charakteru, typická je vysoká porozita matrix.

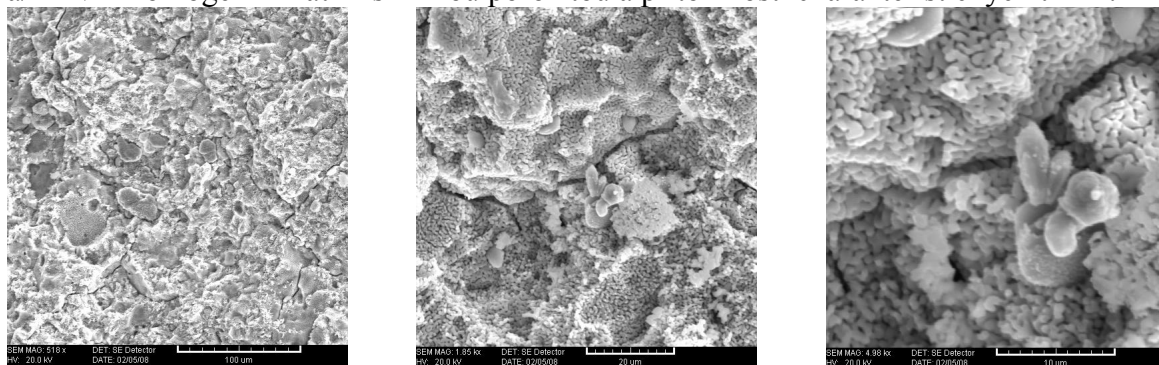
Graf 1: Objem pórů (%) stanovený metodou rtuťové porozimetrie.



Obr. 1: Mikrostruktura pálených vápen metodou elektronové mikroskopie(SEM): a) **2PV**, b) **5PV**.



a/ **2PV** – homogenní matrix s nízkou porozitou a přítomností charakteristických trhlin.



b/ **5PV** – nízko pálené vápno – nehomogenní struktura s izolovanými nevypálenými částicemi, charakteristická je vysoká porozita matrix.

4.2.3 Reaktivita pálených vápen

Výsledky reaktivity pálených vápen provedené podle metody popsané v Kap. 3.2.2.3 jsou uvedeny v Tab. 7 a graficky znázorněny v Grafu 2. T_0 označuje počáteční teplotu vody před hašením, T_{max} představuje maximální teplotu dosaženou při hašení. T_u je vypočítaná hodnota, které odpovídá čas t_u .

Kromě těchto hodnot bylo vypočítáno Δt , který odpovídá časovému intervalu, za který dosáhne reakční směs maximální teploty T_{max} . Z těchto hodnot byla též vypočítána hodnota rychlosti hašení r ($T_{max}/\Delta t$) ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), která je mírou reaktivity pálených vápen.

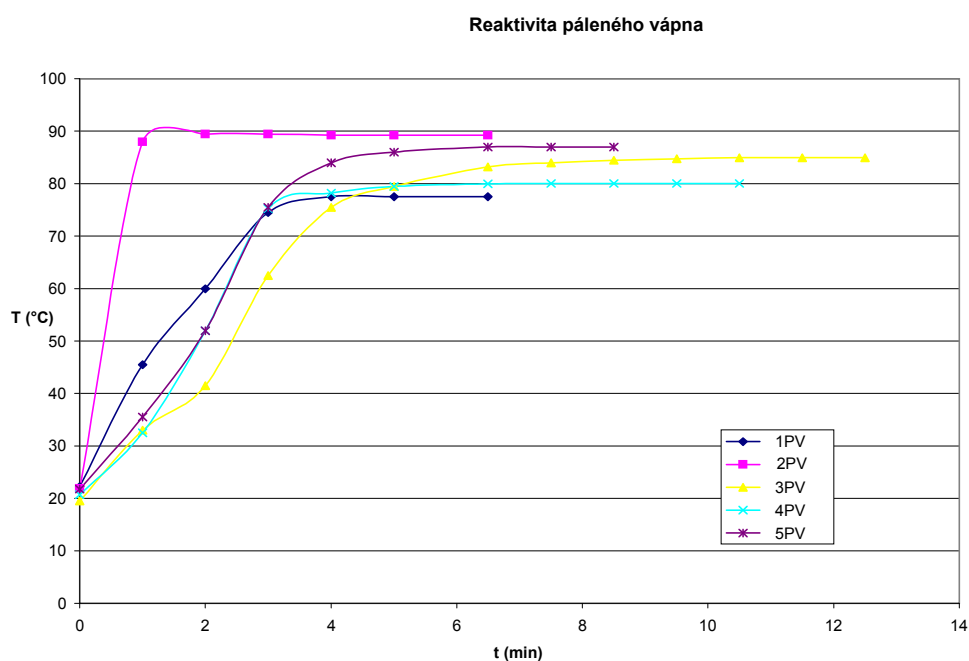
Nejvyšší reaktivitou při hašení se vyznačovalo vysoce pálené **2PV** s dosaženou maximální hydratační teplotou a nejvyšší hydratační rychlostí. Reaktivita tohoto vzorku, výrobcem označovaného jako „*vysoce reaktivní*“, převyšuje i vápna pálená při nižších teplotách výpalu (**3-5PV**), jejichž reaktivita byla překvapivě srovnatelná s průmyslově produkovaným vápnem **1PV**. U vzorků z tradiční vápenné pece (**3-5PV**) se částečně projevil vliv teploty - **5PV** pálené při nejnižší teplotě se vyznačovalo

maximální dosaženou teplotou hydratace. U vzorků **3PV** a **4PV** se vliv teploty již neprojevil.

Tab. 7: Reaktivita pálených vápen.

Pálené vápno	T_{\max} (°C)	T_0 (°C)	T_u (°C)	t_u (min)	Δt (s)	r (°C/min)
1PV	77,5	22,25	66,5	2,40	144	0,5
2PV	89,5	21,9	76,0	0,75	45	2,0
3PV	85,0	19,5	71,9	3,65	159	0,5
4PV	80,1	20,7	68,2	2,65	159	0,5
5PV	87,0	21,75	74,0	2,93	270	0,3

Graf 2: Časová závislost reakční teploty v průběhu hašení.



4.3 Hydratace pálených vápen

4.3.1 Příprava vápenných kaší, obsah sušiny

Vápenné kaše byly připraveny hašením pálených vápen (Tab. 8) tak, že na dno dřevěné nádoby (hasnice) byly v tenké vrstvě vysypány kousky vápna a postupně zalévány vodou za intenzivního míchání. Postupně byl do hasnice přidáván další podíl

páleného vápna. Po vyhašení bylo vápno ponecháno vychladnout, za občasných míchání. Vápenná kaše se nabírala do plastových barelů a nechávala uležet. Aby se odstranily nedopálené kousky, případně rozdrobily nedohašené částice, byla kaše před nabráním ještě přepasírována přes síto.

Tab. 8: Charakterizace testovaných vápenných kaší – doba uležení, obsah sušiny.

vápenná kaše (HV)	připraveno hašením z páleného vápna	dobu uležení (datum přípravy)	obsah sušiny (hm.%)
1HV	Šošůvka	13 let	46,4
2HV	5PV	14 dní	38,2
3HV	2PV	14 dní (31.1.2008)	31,7
4HV/A	4PV	3½ měsíce (12.10.2007)	35,7
4HV/B	4PV	14 dní (31.1.2008)	32,7
5HV	1PV	14 dní (31.1.2008)	40,5
6HV	3PV	14 dní (31.1.2008)	34,3
7HV	Baumit vápenná kaše	2 roky	45,5

Vzorky vápenných kaší se lišily dobou uležení. Jednu skupinu tvořily vápenné kaše čerstvě hašené, které byly záhy po vyhašení testovány (**3HV, 5-7HV**). Jejich vlastnosti byly porovnány s vápennými kašemi uleželými po dobu 3 ½ měsíců (**2HV, 4HV**), 2 (**7HV**) a 12 let (**1HV**).

U všech vápenných kaší byl stanoven obsah sušiny – obsah Ca(OH)_2 . Nejvyšší byl zjištěn u dlouhodobě uleželých (**1HV a 7HV**), které se vyznačovaly nejnižším obsahem vody, který pravděpodobně souvisí se strukturou a morfologií částic, která se výrazně mění s dobou uležení (viz. kap. 4.3.4). Vápenné kaše v průběhu uležení vytvářejí shluky o větších rozměrech, klesá jejich měrný povrch a tak množství vody

potřebné k hydrataci. Poměrně vysoká hodnota sušiny byly zjištěna v kaši **5HV**, připravené z průmyslově páleného vápna. Příčinnou by mohla být odlišná zrnitost průmyslově pálených vápen, která se melou na požadovanou jemnost. Vápenné kaše připravené z pálených vápen vyrobených tradičním postupem obsahují kolem 32-35% sušiny. Nejvyšší obsah vody byl zjištěn u vápen vyhašených za nejnižších teplot (pravděpodobně nejmenší velikost částic), která je srovnatelná s **3HV**. Rozdíly mezi kašemi ze středu a spodu pece (vyšší teploty) nelze jednoznačně diskutovat.

4.3.2 Vydatnost čerstvě vyhašených vápenných kaší

Vydatnost byla stanovena dle postupu uvedeném v Kap. 3.2.2 Výsledky vydatnosti, která se udává jako objem vápenné kaše v dm³ vztažená na 10 kg nehašeného vápna, jsou uvedeny v Tab. 9

Tab. 9: Vydatnost vápenných kaší stanovena podle EN 459-2 (2002).

vápenná kaše (HV)	Vydatnost (dm ³ / 10 kg)
1HV	-
2HV	18,5
3HV	19,0
4HV	-
5HV	17,5
6HV	16,0
7HV	-

Z porovnání hodnot vydatnosti čerstvě vyhašených vápenných kaší je zřejmé, že vydatnost, která je mírou velikosti částic Ca(OH)₂ je nejmenší u **3HV** (vysoce páleno), společně s kaší připravenou z vápna páleného v rotační peci při teplotě cca 1100°C (**2HV**). Největší vydatnost mělo ihned po vyhašení **5HV** připravené hašením měkce páleného vápna ze střední části pece.

Improvizovaná zkouška vydatnosti vápenných kaší s různou dobou uležení

Podobně jako v předchozí kapitole, byla vydatnost vápenných kaší zjištěna u vzorků, které se lišily dobou uležení. U vzorků připravených hašením páleného vápna tradiční technologií **4HV** byla vápna po vyhašení ponechána uležet 14 dní, resp. 3 ½

měsíců. Ostatní byly testovány po 14 dnech od vyhašení. Výsledky byly porovnány s vydatností dlouhodobě uleželých vápenných kaší (**1HV**, **7HV**).

Vydatnost byla stanovena (Kap. 3.2.2.2) jako výška vápenné kaše, která se oddělila od stěn nádoby. Výška, o kterou vápenné kaše v odměrném válci klesly byly odečítány v různých časových intervalech - 24 hod, 7 a 28 dní (Obr. 2).

Tab. 9: Improvizovaná zkouška vydatnosti. V tabulce je uvedena vydatnost v $\text{dm}^3/10\text{kg}$ páleného vápna.

Vápenná kaše	24 hodin ($\text{dm}^3/10\text{kg}$)	7 dní ($\text{dm}^3/10\text{kg}$)	28 dní ($\text{dm}^3/10\text{kg}$)
1HV	15,0	15,0	15,0
2HV	4,0	9,0	9,0
3HV	9,5	20,7	20,7
4HV/A	9,5	20,7	20,7
4HV/B	11,3	22,5	22,5
5HV	9,5	14,5	14,5
6HV	6,2	14,5	14,5
7HV	17,5	20,0	20,0

Největší vydatnost byla naměřena u kaší dlouhodobě uleželých 2 (**7HV**), resp. 12 let (**1HV**) a kaší, které byly připraveny z pálených vápen tradiční technologií (**2HV**). Stejně hodnoty vydatnosti kaše **7HV** s **1HV** dokazují, že při dlouhodobém uležením vápenných kaší se jejich vlastnosti výrazně nemění, i když je to v praxi restaurátory a technology doporučováno. Nesporně důležitou roli hraje také technologie přípravy vápen, jejichž kaše jsou, i při krátkém uležením (**14 dní**), vysoce kvalitní a svými vlastnostmi se blíží dlouhodobě uleželým.

Nevýrazné rozdíly ve vydatnosti byly zjištěny u všech ostatních testovaných vápen, tj. průmyslově připravených (**3HV**, **5HV**), ale i překvapivě u vápenných kaší z pálených vápen připravených tradiční technologií (**4HV**, **6HV**) - hašením pálených vápen odebraných na povrchu (**4HV**) a ve spodní části pece (**6HV**), přičemž ani delší doba uležením u **4HV/A** (3½ měsíce) nezlepšila jejich vlastnosti. Vysvětlením mohou být proměnlivé vlastnosti a struktura částic páleného vápna v různých částech pece – na povrchu, kde teploty výpalu byly poměrně nízké a vápna můžeme charakterizovat

jako nedopálená, stejně tak ve spodních částech se spíše bude jednat o vápno přepálené, s vlastnostmi blízkými průmyslově vyráběným vápnům.

4.3.3 Charakteristika vápenných kaší – stanovení měrného povrchu

Tab. 10: Měrný povrch vápenných kaší stanovený metodou BET adsorpcí N₂/He. Stanoveno ve spolupráci s FCH VUT v Brně.

vápenná kaše	BET (N ₂ /H ₂) (m ² /g)
1HV	24,55
2HV	27,75
3HV	35,85
4HV/A	28,1
4HV/B	32
5HV	29,05
6HV	29,1
7HV	25,15

Měrný povrch (Tab. 10) souvisí s velikostí částic Ca(OH)₂ vápenných kaší. Čím vyšší je hodnota měrného povrchu, tím je velikost částic hydroxidu vápenatého menší a vápenné kaše jsou vydatnější.

Získané hodnoty měrného povrchu ukazují, že největší měrný povrch (36 m²/g) má kaše připravená hašením páleného vápna z rotační pece **3/HV** (vzniklé hašením „vysoce reaktivního“ páleného vápna). U všech ostatních vápenných kaší byla naměřena nižší hodnota (<30 m²/g), přičemž zcela nejmenší měrný povrch byl naměřen u dlouhodobě uleželých vápenných kaší Šošůvka (**1HV**) a Baumit (**7HV**) (cca 25 m²/g). Výsledky u **3/HV** korelují s nejmenší velikostí částic Ca(OH)₂ pozorované elektronovou mikroskopií (Kap. 4.3.4) i výsledky vydatnosti Kap. 4.3.2

Z těchto výsledků lze usuzovat na změny, které se objevují ve struktuře částic v průběhu uležení vápenných kaší. Pravděpodobné vysvětlení, které bylo potvrzeno elektronovou mikroskopií, je že v průběhu uležení vápenných kaší dochází ke vzniku shluků částic nebo rekrystalizaci, které snižují hodnotu měrného povrchu. S tímto vysvětlením dobře souvisí i výsledky vydatnosti, která potvrdila velmi drobno-

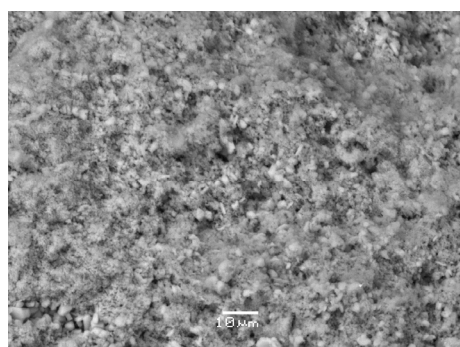
krystalickou strukturu těchto vápenných kaší. Efekt uležení je velmi dobře patrný na vzorku **4HV**, který byl ponechán k uležení 14 (**4HV/B**) a 3½ měsíce (**4HV/A**). Zatímco měrný povrch relativně čerstvé kaše byl srovnatelný s **3HV**, s dobou uležení se jeho měrný povrch výrazně snížil jako důsledek změny struktury vápenné kaše.

4.3.4 Elektronová mikroskopie vápenných kaší

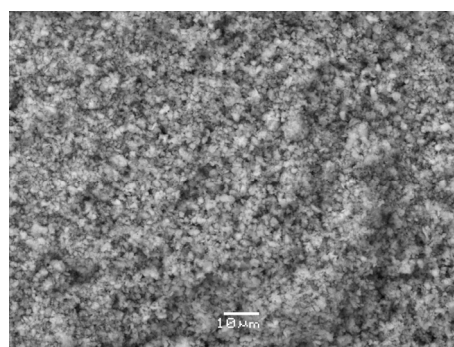
Struktura vápenných kaší byla studována pomocí elektronové mikroskopie (Obr. 3 a-f) u vybraných vzorků vápenných kaší - **3HV** vyhašená z páleného vápna z rotační pece, **4HV** jako zástupce kaší připravených z vápen pálených tradičním postupem a kaše vytvořená z průmyslového hydrátu CL-90 (**5HV**); jejich struktura, tvar a velikost částic byla studována na tuhých vysušených úlomcích připravených z čerstvě vyhašených kaší (a, b) a zředěných disperzí v ethanolu (c-f); obrázek f představuje disperzi vápenné kaše Šošůvka (**1HV**), uleželý po dobu 12 let.

Struktura tuhých vápenných kaší u **3HV** a **4HV** je velmi podobná. Vápenné kaše se vyznačují velmi homogenní strukturou, vysoce kompaktní bez viditelných prasklin. Rozdíly jsou patrné až na zředěných disperzích vápenných kaší (Obr. c-f); nepatrně menší částice tvoří vápennou kaši **3HV**, jejichž rozměry jsou srovnatelné s velikostí částic dlouhodobě uleželý **1HV** (Obr. f). Naopak, **5HV** připravená z průmyslového hydrátu se vyznačovala největšími částicemi v porovnání s ostatními vzorky (Obr. e).

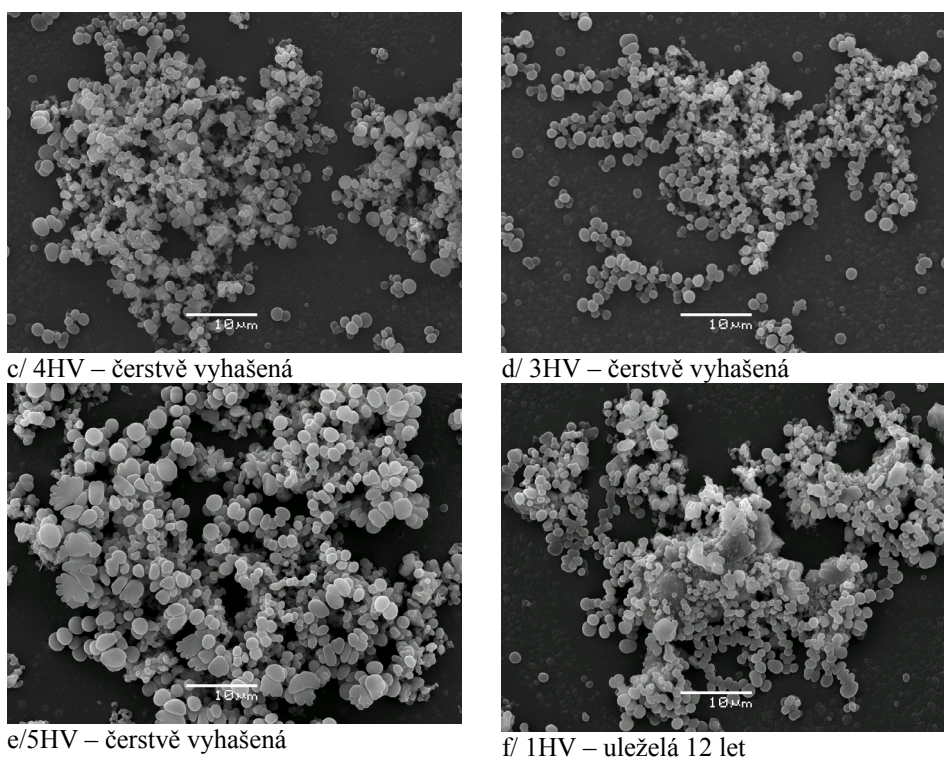
Obr. 3: Elektronová mikroskopie v režimu odražených elektronů (SEM–BEI): a, b - tuhých vápenných kaší, c-f - disperse vápenných kaší v ethanolu.



a/ 4HV



b/ 3HV



Výrazné rozdíly v rozměrech a morfologii částic je patrný na vzorku **1HV** (Obr. f). Částice hydroxidu vápenatého jsou výrazně menší v porovnání s ostatními vzorky ($<1 \mu\text{m}$). Částice jsou navzájem spojeny můstky a vytvářejí konglomeráty, které lokálně přecházejí v rozsáhlé konglomeráty nebo nové krystalické struktury.

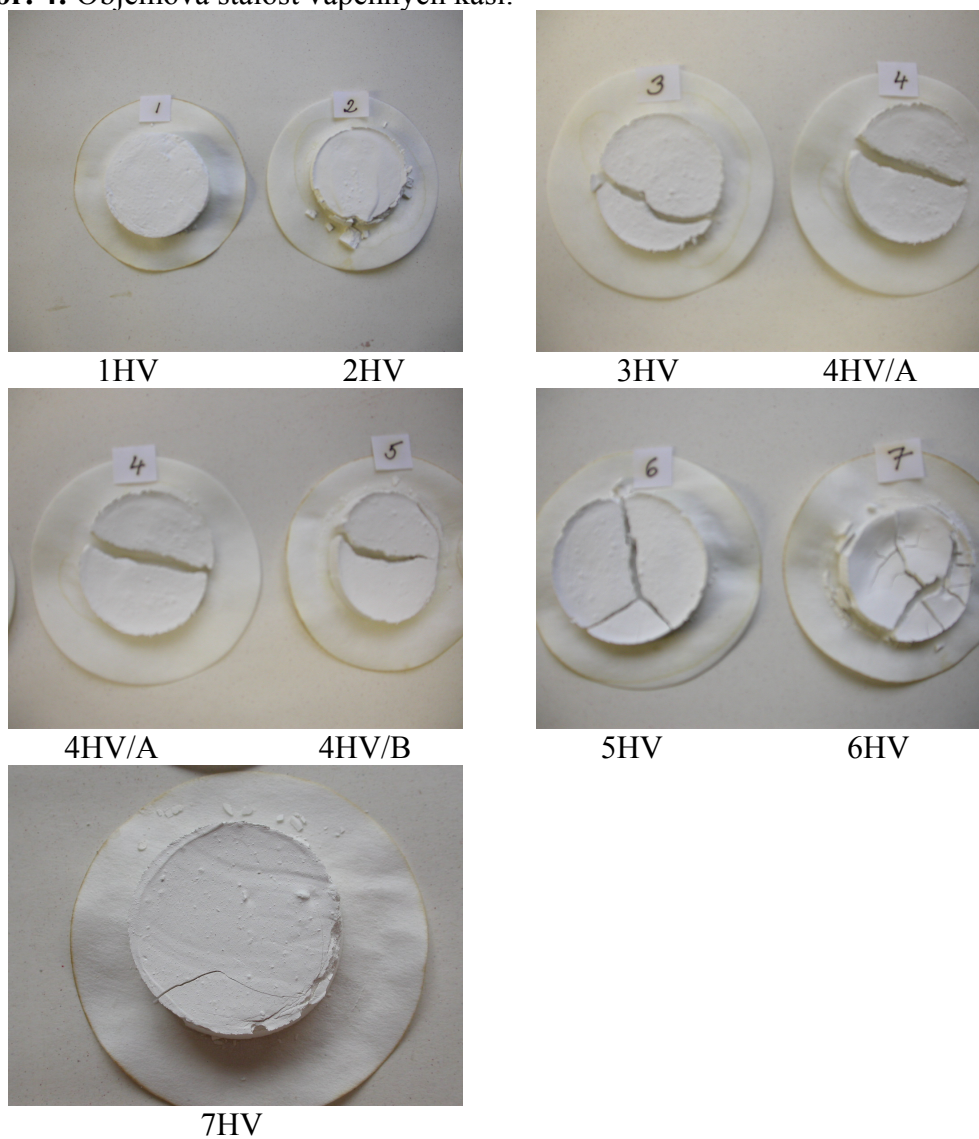
4.3.5 Objemová stálost čerstvě vyhašených vápenných kaší

Objemovou stálost vápenných kaší při tuhnutí byla pozorována na vzorcích ve tvaru koláčů (Kap. 3.2.2.5). Výsledkem zkoušky je hodnocení smrštění při tuhnutí, které je uvedeno v % jako změna rozměru koláče po vysušení (Tab. 11) a slovní hodnocení smrštění, vznik prasklin nebo trhlin.

Vápenné kaše byly na základě zkoušky shledány jako vyhovující. Koláčky po provedení zkoušky byly pevné bez jakýchkoliv náznaků trhlin vzniklé rozpínáním. Byly patrné pouze trhliny, které souvisí se smršťováním vápenných kaší při vysoušení, které jsou mírou obsahu vody ve vápenných kaších (Kap. 4.3.1). Z tohoto hlediska jsou bez smrštění kaše dlouhodobě uleželé (**1HV** a **7HV**), které obsahovaly nejméně vody. U ostatních se trhliny objevují v různém rozsahu.

Tab. 11: Objemová stálost vápenných kaší při tuhnutí v %.

Vápenná kaše	Smrštění při tuhnutí (%)
1HV	5,5
2HV	11,1
3HV	8,8
4HV/A	8,8
4HV/B	8,8
5HV	3,3
6HV	10,0
7HV	5,5

Obr. 4: Objemová stálost vápenných kaší.

5. Závěr

Předmětem práce bylo otestovat vlastnosti několika pálených vápen a z nich připravených vápenných kaší. Pálená vápna byla připravena pálením vápence Vitošov, za různých kalcinačních podmínek. Tři vzorky pálených vápen byly připraveny kalcinací v tradiční vápenné peci, teplota výpalu se pohybovala v rozmezí od 830-1000°C, v závislosti na poloze vápence v peci byly otestovány vzorky pálených vápen ze spodní části pece, středu a povrchu. Pro porovnání byly do projektu zahrnuty dvě na trhu dostupná pálená vápna pálená při vyšších kalcinačních teplotách – pálená vápna Vitošov připravená v rotační peci při teplotě 1120-1170°C, druhý vzorek tvořilo standardizované pálené vápno CL-90 (pálené při teplotách kolem 1000°C). Z uvedených pálených vápen byly připraveny vápenné kaše, jejichž vlastnosti byly studovány ihned po vyhašení a porovnány s vlastnostmi po uležení (doba uležení se pohybovala od 14 dní do 3 a půl měsíce). Pro srovnání byly do práce zahrnuty dvě vápenné kaše uleželé několik let – Sanova vápenná kaše a vápenná kaše „Šošůvka“ s dobou uležení 2, resp. 12 let.

U pálených vápen byly stanoveny základní fyzikální vlastnosti, které byly ohodnoceny vzhledem k podmínkám, za kterých byly vápna připraveny. Studium bylo zaměřeno především na ohodnocení struktury a s ní související reaktivity vypáleného vápna, které mají zásadní vliv na schopnost pálených vápen hydratovat.

Po hydrataci (hašení) pálených vápen byly studovány vlastnosti na suspenzích i usušených vzorcích tuhých vápenných kaší. U suspenzí byla stanovena vydatnost a struktura částic; u tuhých vzorků bylo záměrem popsat strukturu, tvar a velikost částic a stanovit objemovou stálost, která souvisí se schopností pojiv vytvářet objemově stálé malty.

Vlastnosti vápen se lišily v závislosti od podmínek kalcinace. Pálením v tradiční vápenné peci charakterizované pozvolným průběhem při nižších kalcinačních teplotách, kolem 900°C, vznikají vápna s vysoce porézní téměř amorfni strukturou, která dává těmto vápnům vysokou reaktivitu za vzniku vydatných vápenných kaší, které jsou po vytunutí objemově stálé bez viditelných prasklin v důsledku kontrakce. Z tohoto hlediska se zdají mít optimální vlastnosti pálená vápna testovaná ze střední části tradiční vápenné pece (teplota kolem 900°C), vyšší nebo nižší teploty výpalu (pálená vápna ze spodní části pece nebo povrchu) produkují vápna

nedopálená nebo mírně přepálená s nižší reaktivitou. Stejně pozitivní vliv na vlastnosti však může být docílen i postupem, při němž je vápenec podroben intenzivním kalcinačním teplotám kolem 1100°C po krátkou dobu v řádu několika hodin. Při jeho testování se ukázalo, že i když je teplota výpalu podstatně vyšší lze připravit vysoce reaktivní vápno, které však po vyhašení vytváří tzv. *krátké kaše* s menší vydatností.

Vlastnosti vápenných kaší se zlepšují s dobou kvalitního uležení pod vodou. Z výsledků je zřejmé, že kvalita vápna roste s delším časem a s ním klesá závislost na počáteční podmínkách výpalu vápna. Z tohoto hlediska lze připravit kvalitní vápno i z průmyslově užívaných vápen, jen je potřeba delší doby uležení pro docílení uspokojivých vlastností. V této práci prokázaly nejlepší vlastnosti vápenné kaše Šošůvka a Baunit, uložené po dobu 2 a 12 let. Mezi pozitivní vlastnosti patří vysoká vydatnost takto uleželých typu kaší a vysoká objemová stálost po zatuhnutí bez vzniku trhlin související s rozpínáním nebo kontrakcí při vysoušení. Vápenné kaše lze klasifikovat jako tzv. „*tučné*“ s vysokým obsahem pojiva a naopak nízkým obsahem vody, což dává těmto kaším velmi hustou konzistenci, která by mohla být problematická při přípravě malt (špatná homogenizace s pískem, nutnost dlouhého a intenzivního míchání, tendence přidávat nadbytek záměsové vody).

Z hlediska uplatnění výsledků této práce v praxi restaurátora nástěnné malby a sgrafita je možná doporučení shrnout takto:

- Při použití čerstvě vyhašených vápenných pojiv je nejlepší použít pálená vápna tzv. *měkce pálená*, která, čerstvá nebo jen krátce uleželá mají výborné vlastnosti – vydatnost (kaše je dostatečně tučná), po vytuhnutí nemá tendenci vytvářet praskliny a kontrakční trhliny. Alternativu může tvořit speciální, tzv. „*vysoce reaktivní vápno*“, ze kterého jsou však produkována vápna tzv. *krátká* s horší pojivovou schopností.

- Vlastnosti vápenných kaší se zlepšují s dobou kvalitního uležení, u kvalitních vápen čerstvých stačí několik dní až měsíců, u vysoce pálených vápen je potřeba delší doba uležení (až několik let) pro dosažení optimálních pojivových schopností. Optimální dobu uležení nelze všeobecně určit, lze však říci, že neplatí všeobecně známé doporučení, že kvalita roste s dlouholetým uležením. Z pohledu této práce se vlastnosti kaší po určité době ustálí a s delším časem se příliš nemění (stejně vlastnosti kaší po 2a 12 letech).

6. Použitá literatura

- [1] WATKINS, K.W., *Chemical of the month*. Journal of chemical education, vol. 60, No. 1, January 1983, str. 60-63
- [2] WATKINS, K.W., *Chemical of the month*. Journal of chemical education, vol. 60, No. 1, January 1983, str. 60-63
- [3] LÁNÍK, Jaroslav, *Dvě tisíciletí vápenictví a cementárenství v českých zemích*. Praha 2001, str. 17-26
- [4] WATKINS, K.W., *Chemical of the month*. Journal of chemical education, vol. 60, No. 1, January 1983, str. 60-63
- [5] LÁNÍK, Jaroslav, *Dvě tisíciletí vápenictví a cementárenství v českých zemích*. Praha 2001., str. 23-28
- [6] MERTA, J. *Historie vápenictví v Moravském krasu*, Zprávy památkové péče 63, 2003, č. 6, s. 429-432
- [7] CARRINGTON, D., SWALLOW, P. *Lime And Lime Mortars – Part Two*, Journal of Architectural Conservation, Vol. 2, No 1, March 1996, str. 16
- [8] KOLEKTIV AUTORŮ, *Vápno*, Společnost pro technologie ochrany památek, Praha, 2001., str. 67
- [9] <www.bda.at>
- [10] <www.scotlime.org>
- [11] <www.stiavnica91.sk>
- [12] MICHŮVÁ, D. *Příprava vápenných omítek v péči o stavební památky*, Praha ČKAIT, 2006., str. 9, odst. 3

- [13] KOLEKTIV AUTORŮ, *Vápno*, Společnost pro technologie ochrany památek, Praha, 2001.,str.24
- [14] WATKINS, K.W., *Chemical of the month*. Journal of chemical education, vol. 60, No. 1, January 1983, str. 61
- [15] CARRINGTON, D., SWALLOW, P. *Lime And Lime Mortars – Part Two*. Journal of Architectural Conservation, Vol. 2, No 1, March 1996, str. 7-22
- [16] MOROPOULOU, A. et all, *Cement and Concrete Research*. 31, 2001, str. 633-639
- [17] HOŠEK, J., LOSOS, L.. *Historické omítky*. Praha 2007
- [18] KOLEKTIV AUTORŮ, *Vápno*. Společnost pro technologie ochrany památek, Praha, 2001.,str.25-28
- [19] WINGATE, M., *Small-scale Lime burning*. London, Intermediate Technology Publications 1985
- [20] CARRINGTON, D., SWALLOW, P. *Lime And Lime Mortars – Part Two*. Journal of Architectural Conservation, Vol. 2, No 1, March 1996, str. 7-22
- [21] VERMOUZEK, R., *Z dějin vápenictví. Zkoumání výrobních objektů a technologií archeologickými metodmi*. 1980, str. 56-64
- [22] SÖLTER, W., *Römische Kalkbrenner im Rheinland*, Düsseldorf, 1970
- [23] LÁNÍK, Jaroslav, *Dvě tisíciletí vápenictví a cementárenství v českých zemích*.Praha 2001, str. 17-26
- [24] CARRINGTON, D., SWALLOW, P. *Lime And Lime Mortars – Part Two*. Journal of Architectural Conservation, Vol. 2, No 1, March 1996, str. 7-22

- [25] KOLEKTIV AUTORŮ, *Vápno*, Společnost pro technologie ochrany památek, Praha, 2001.
- [26] HOŠEK, J., LOSOS, L.. *Historické omítky*. Praha 2007
- [27] KOLEKTIV AUTORŮ, *Vápno*, Společnost pro technologie ochrany památek, Praha, 2001., str. 25
- [28] TIŠLOVÁ, R., KOLEKTIV AUTORŮ, *Tradiční způsoby výroby a zpracování vápna*. 1. Vápenický seminář, Brno, 2007
- [29] KOLEKTIV AUTORŮ, *Vápno*, Společnost pro technologie ochrany památek, Praha, 2001., str. 29
- [30] MICHONOVÁ, D. *Příprava vápenných omítek v péči o stavební památky*, Praha ČKAIT, 2006., str. 15-17
- [31] WINGATE, M., *Small-scale Lime burning*. London, Intermediate Technology Publications 1985, str. 116
- [32] KOLEKTIV AUTORŮ, *Vápno*, Společnost pro technologie ochrany památek, Praha, 2001.,str. 29
- [33] WINGATE, M., *Small-scale Lime burning*. London, Intermediate Technology Publications 1985, str. 121,122
- [34] MICHONOVÁ, D. *Příprava vápenných omítek v péči o stavební památky*, Praha ČKAIT, 2006., str. 15-16
- [35] HOŠEK, J., LOSOS, L.. *Historické omítky*. Praha 2007., str. 11, 12
- [36] CARRINGTON, D., SWALLOW, P. *Lime And Lime Mortars – Part Two*. Journal of Architectural Conservation, Vol. 2, No 1, March 1996, str. 7-22

- [37] MICHŮINOVÁ, D. *Příprava vápenných omítek v péči o stavební památky*, Praha ČKAIT, 2006., str. 18, odst. 24
- [38] CARRINGTON, D., SWALLOW, P. *Lime And Lime Mortars – Part Two*. Journal of Architectural Conservation, Vol. 2, No 1, March 1996, str. 7-22
- [39] WATKINS, K.W., *Chemical of the month*. Journal of chemical education, vol. 60, No. 1, January 1983, str. 60-63
- [40] MICHŮINOVÁ, D. *Příprava vápenných omítek v péči o stavební památky*, Praha ČKAIT, 2006., str. 1, odst. 8
- [41] MICHŮINOVÁ, D. *Příprava vápenných omítek v péči o stavební památky*, Praha ČKAIT, 2006., odst. 41
- [42] MICHŮINOVÁ, D. *Příprava vápenných omítek v péči o stavební památky*, Praha ČKAIT, 2006., str.30
- [43] KOLEKTIV AUTORŮ, *Vápno*, Společnost pro technologie ochrany památek, Praha, 2001.
- [44] MICHŮINOVÁ, D. *Příprava vápenných omítek v péči o stavební památky*, Praha ČKAIT, 2006., str.20, odst. 28
- [45] MICHŮINOVÁ, D. *Příprava vápenných omítek v péči o stavební památky*, Praha ČKAIT, 2006., str.20-21
- [46] CARRINGTON, D., SWALLOW, P. *Lime And Lime Mortars – Part Two*. Journal of Architectural Conservation, Vol. 2, No 1, March 1996, str. 7-22
- [47] MICHŮINOVÁ, D. *Příprava vápenných omítek v péči o stavební památky*, Praha ČKAIT, 2006., str.35, odst. 68
- [48] HOŠEK, J., LOSOS, L.. *Historické omítky*. Praha 2007.

- [49] KOLEKTIV AUTORŮ, *Vápno*, Společnost pro technologie ochrany památek, Praha, 2001.
- [50] <www.ibz-freiberg.de>
- [51] EUROPEAN NORM EN 1015, *Methods of Test for Mortar for Masonry*, Parts 1-19, 1998-2002

Obr. 2: Improvizovaná zkouška vydatnosti vápenných kaší

