

POŽADAVKY NA KVALITU VÁPENCE Z HLEDISKA POTŘEB PRŮMYSLU

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

Anotace:

Vápence jsou po jílových a pískových sedimentech třetí nejhojnější sedimentární horninou. Jsou jednou z nejdůležitějších hornin využívaných jako nerostné suroviny a proto je jim všude věnována mimořádná pozornost. Převážná část v přírodě se vyskytujících vápenců obsahuje vedle CaCO_3 i různé příměsi. A právě ty jsou hlavním rozhodujícím činitelem pro jeho použitelnost, dále pro způsob těžby, případně další úpravu. Na Výzkumném ústavu stavebních hmot jsme vypracovali metodiku hodnocení a kategorizace vápenců z hlediska použití pro výrobu vápna, cementu a vápencových výrobků. Vápenec a vápno představují univerzální chemické produkty pro ochranu životního prostředí.

Annotation:

Limestone is the third most widespread mineral, ranking behind clay and sand sediments. It is one of the most important minerals used as mineral resources; hence it takes serious attention all over the world. The majority of limestone occurring in the nature contains various impurities. The impurities themselves are the crucial factor for the limestone utilization, for the way of extraction, and possibly for next beneficiation. A methodology was designed in the Research Institute of Building Materials, concerning the evaluation and categorization of limestone to be used for the production of lime, cement and limestone products. Limestone and lime represent the universal chemical products for the environment protection.

Úvod

Dějiny využívání vápenců člověkem jsou několikatisícileté a od dob průmyslové revoluce v 19. století až dodnes rostou možnosti zpracování a využívání této suroviny.

Počátky výroby vápna sahají až do mladší doby kamenné. Výpal vápna v primitivních polních pecích vytápěných dřevem se dochoval v části rozvojových zemí dodnes. Historie použití vápenců pro výrobu portlandského cementu je podstatně mladší. V roce 1824 byl udělen Josephu Aspdinovi, zedníkovi a kameníkovi z Leedsu, anglický patent č. 5022 „Zlepšení způsobu výroby umělého kamene“. Vynálezce popisuje výrobu maltoviny, kterou nazval portlandským cementem, neboť výrobky z něho se barvou podobaly stavebnímu kameni, svrchnojurskému vápenci, těženému v okolí města Portland v jižní Anglii. Původně vyráběný produkt bychom podle dnešní definice portlandského cementu měli raději nazvat románským cementem nebo hydraulickým vápnem. Rychlý rozvoj průmyslu od 19. století si vyžádal použití vápenců i v dalších výrobních oblastech – hutnictví, sklářství, chemickém průmyslu, zemědělství. S rostoucími požadavky na ochranu životního prostředí se v poměrně nedávné historii rychle zvyšuje spotřeba vápenců a výrobků z nich pro technologie čištění spalin ze spalovacích procesů, úpravu odpadních vod, likvidaci kalů a odpadů a podobné účely.

Význam vápence nejlépe osvětlí několik údajů o jeho spotřebě při průmyslovém použití:

při výrobě vápna	1 t vápna 1,65 až 1,88 t vápence
při výrobě skla	1 t vsázky 100 – 200 kg vápence
v hutích	1 t železa 200 až 1500 kg vápence
v cukrovarech	1 t cukru 130 - 165 kg vápna
v průmyslu celulózy	1 t celulózy 160 kg vápence
pro výrobu sody	1 t sody 1,1 až 1,6 t vápence

1. Uhličitan vápenatý a jeho formy výskytu

Chemická látka uhličitan vápenatý má několik polymorfních modifikací. V přírodě se vyskytuje převážně jako dva minerály – kalcit a aragonit. *Kalcit* – klencový, vzniká obvykle jako usazenina organického původu. *Aragonit* – kosočtverečný, vylučuje se z roztoků za vyšších teplot (vřídlovec) nebo v přítomnosti síranů. Může mít i biogenní původ (v lasturách některých měkkýšů).



Fotografie klence kalcitu



Fotografie aragonitu

Synteticky byly připraveny ještě další modifikace uhličitanu vápenatého – *vaterit* (μ -CaCO₃) je metastabilní hexagonální modifikace krystalizující za normální teploty a atmosférického tlaku. Obvykle se s ním setkáváme v umělých materiálech, především v hydratovaných maltovitých připravovaných na bázi cementu. Byl popsán i v přírodním geologickém prostředí ve vápenato-silikátových horninách severního Irsku.

Vápence jsou horniny tvořené převážně nerostem kalcitem (klencový uhličitan vápenatý CaCO₃). Jsou to celistvé až zrnité sedimentární horniny organického nebo chemického původu, obsah uhličitanu vápenatého je často nad 95%. Většina vápenců vznikla usazením vápnatých schránek živočichů a rostlin hlavně v mořských sedimentačních pánvích. Tyto vápence nazýváme organogenní. V malém množství se vápence vylučovaly z vodných roztoků v krasových krajinách. Přeměnou vápenců při vysoké teplotě a tlaku vznikly krystalické vápence (mramory), v nichž kalcit překrystalizoval, takže vápnaté schránky živočichů se v mramorech nevyskytují. Činností srážkových, říčních a podzemních vod vznikají ve vápencích charakteristické útvary (rýhy, závrtvy, propasti, dutiny, chodby, komíny, jeskyně – často s krápníkovou výzdobou). Tyto oblasti se nazývají *kras*. Vzniklé dutiny bývají následně sekundárně vyplněny různým materiálem, což při těžbě vápence má za následek zhoršení chemického složení (čistoty vápence).

Většina v přírodě se vyskytujících vápenců obsahuje vedle základní složky CaCO_3 i různé příměsi. Přímísenina může být jílová hmota, různé nerosty (křemen, grafit, limonit, hematit aj.) i organická hmota. Ty se do vápenců dostaly odjinud vyplněním volných prostor, nebo byly uloženy během procesu tvorby sedimentu, případně po jeho uložení, dále to mohou být úlomkovité příměsi různě spojené nebo sedimentární novovytvořeniny.

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

Česká republika má poměrně velké zásoby vápenců. Vyhodnocené bilanční zásoby činí 5,5 miliardy tun. Vydělením tohoto čísla současnou spotřebou zjistíme, že životnost zásob našich vápenců je cca 500 let (za předpokladu konstantní spotřeby vápence).

Podle použitelnosti se vápence v registru ložisek Geofondu ČR dělí na:

- Vysokoprocentní (VV) – s obsahem alespoň 96% karbonátové složky (z toho max. 2% MgCO_3). Používají se hlavně v průmyslu chemickém, sklářském, potravinářském, gumárenském a keramickém, v hutnictví, k odsiřování a k výrobě vápna nejvyšší kvality (vzdušná vápna).
- Ostatní (VO) – s obsahem karbonátů alespoň 80% se používají především k výrobě cementu, dále k výrobě vápna horší kvality, pro odsiřování apod.
- Jílovité (VJ) – s obsahem CaCO_3 kolem 70% a vyššími obsahy SiO_2 a Al_2O_3 . Používají se hlavně pro výrobu cementu.
- Karbonáty pro zemědělské účely (VZ) – s obsahem karbonátů alespoň 70 – 75%. Používají se při úpravě zemědělských a lesních půd.
- Cementářské a korekční suroviny (CK) – použití jako složky pro skladbu surovinové směsi pro výrobu slínku.

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

2. Požadavky na vápenec pro výpal vápna

Jak již bylo uvedeno, při vzniku vápenců se mimo kalcit mnohdy usazovaly i jiné látky, které ovlivňují čistotu vápenců. Proto se také v přírodě vyskytuje velmi čistý vápenec jen zřídka, většinou je znečištěn různými látkami, jako například oxidem křemičitým, hlinitým, železitým, a skoro ve všech případech určitým množstvím uhličitanu hořečnatého. Někdy jsou přítomny i organické látky (zbytky rostlinné nebo živočišné), síra, sodík, chlor, fluor, fosfor, baryum, stroncium a výjimečně i arsen. Z mineralogického hlediska se jedná o minerály dolomit, křemen,

pyrit, sádrovec (nebo anhydrit), slídu, apatit, celestin, baryt, jílové minerály (illit, montmorillonit, kaolinit), halit a další. Některé příměsi mohou určovat způsob průmyslového využití vápenců, např. vápence s jemně rozptýlenými jílovými minerály jsou velmi vhodné pro výrobu hydraulického vápna. Křemen bývá ve vápencích buď jemně rozptýlený, nebo v podobě mezivrstev rohovců, případně shluků pazourků.

Při výrobě vápna má vedle chemického složení velký vliv na průběh výpalu a na kvalitu vápna i struktura vápenců. Velmi jemnozrnné, celistvé vápence nazývané "mydláky" jsou pro výrobu vápna nejvhodnější. Hrubozrnné vápence naproti tomu způsobují mnohdy rozpadem v žáru technologické problémy při výpalu, dávají však vápno vydatnější a vápennou kaši s větší plasticitou. Kromě struktury vápence jsou velmi důležité též mechanické vlastnosti vápence, zejména pevnost v tlaku. To platí hlavně pro vápence pálené v šachtové peci, kde se u rozpadavých vápenců jednak zvyšuje odpad vznikající při pohybu suroviny, působení tlaku a otřesech, jednak jemné podíly ucpávají mezery mezi hrubšími kusy a brání tak potřebnému průchodu plynů pecí.

Čistý vysokoprocenní vápenec, který má hlavní průmyslové využití pro výrobu vápna, musí mít chemické složení v dosti přísně ohraničeném rozmezí. Požaduje se nejen určitý minimální obsah CaCO_3 , ale také určitý limitní obsah nečistot a stopových prvků. Obsah užitkové složky v surovině určuje druh vyráběných vápen.

Pro vypálené vápno může být pro určité použití vedle chemického složení předepsány obsah nedopalu, aktivita vápna (rychlost reakce a průběh teploty při hašení vápna definovaným způsobem), pro jiné účely jsou definovány požadavky na kvalitu vápenného mléka (viskozitu, sedimentaci). Většina těchto požadavků je specifikována buď příslušnými normami, nebo smlouvami mezi dodavatelem odběratelem.

3. Požadavky na vápenec jako surovinovou složku pro výrobu cementu

Vápenec je jednou ze základních surovinových složek pro výrobu portlandského cementu. Aby měla cementářská surovina předepsané chemické složení, definované bezrozměrnými moduly (vzájemnými poměry koncentrací různých oxidů), musí být vápenec doplněn tzv. sialitickými surovinami. Ty obsahují taková množství oxidu křemičitého, železitého a hlinitého, jakých je třeba k tomu, aby při výpalu vznikly ve slínku v optimálních množstvích potřebné slínkové minerály. Slínkové minerály jsou nositeli hydraulických vlastností slínku a z něj připraveného cementu.

Sialitickými složkami jsou většinou jíly, hlíny, různé druhy břidlic, případně vhodné odpadní produkty z průmyslových procesů (strusky, popílky, kaly, odpadní slévárenské písky aj.).

Nejlepší vápenec pro výrobu cementu je takový, který má přirozenou příměs potřebných látek v poměrech, které nevyžadují korekci složení pomocí žádné další složky. Jsou to hlavně vápencové slíny, obsahující dobře promíchané vápencové složky s jemnými hydraulickými podíly (v německé literatuře tzv. "naturcement"). Tato surovina je měkká, snadno těžitelná a dobře palitelná. Dříve se tato surovina nacházela u nás v oblasti Čížkovic, dále v bývalé Jugoslávii u Beočinu, ve Francii a bývalém SSSR. Na rozdíl od výroby vápna je v cementářství velmi nevýhodné zpracovávat čisté vápence, protože jsou většinou hůře melitelné, při výpalu jsou méně reaktivní, hůře slinují a ovlivňují tak negativně náklady na mletí a výpal. Pro výrobu slínku je dáována přednost jemně

krystalickým vápencům (nejlépe s obsahem jistého množství přirozených Si, Al a Fe složek), protože jsou reaktivnější než vápence s velkými krystaly.

SiO₂ ve vápenci se může vyskytovat ve formě křemene nebo jílových minerálů. Velikost zrn křemene má velký význam pro jeho reaktivitu. Reaktivita hrubých zrn křemene je mnohem nižší než reaktivita rovnoměrně rozložených malých zrn.

Vápenec může dále obsahovat malá množství fosforu a fluoru, způsobená možnou příměsí apatitu. Pro výrobu slínku by obsah fluoru v konečném výrobku podle dosavadních zkušeností neměl překročit 0,2 %.

Hořčík se ve vápenci obvykle vyskytuje ve formě dolomitu, v menšině ve formě jílových minerálů. Poměr Ca a Mg může být téměř libovolný a závisí na místních chemických podmínkách v průběhu dolomitizace. Obsah MgO v cementářské surovinové směsi je striktně omezován. Vysoká koncentrace hořčíku ve formě periklasu může totiž způsobit rozpínání (objemovou nestálost) vytvrzených malt a betonů s následkem porušení až havárie příslušné stavební konstrukce. Podle empirických poznatků je obsah MgO limitován na max. 6%.

Významnou roli při hodnocení vápenců jako suroviny z hlediska technologie zpracování a kvality cementu hrají sírany, sulfidy, draslík, sodík, chloridy a organické látky. Nejčastějším zdrojem alkálií jsou jílové minerály. Kromě negativního vlivu alkálií na kvalitu cementu (tvorba výkvětů z rozpustných alkalických solí) mohou při vysokých koncentracích alkálií vznikat také problémy provozní ve výměníku. Může dojít k cirkulaci těkavých alkálií, síranů a chloridů mezi výměníkem a pecí a nalepování tuhé fáze na stěny zařízení. To může vést k úplnému zanesení cyklonů výměníku a kouřovodů. Obecně platí, že vysoké koncentrace sodíku ve vztahu ke kvalitě cementu jsou škodlivější než zvýšené koncentrace draslíku. Kvalita cementu se zvýšeným obsahem alkálií může být zlepšena pečlivým nastavením stupně sulfatizace, což je stechiometrický vztah mezi sírany, draslíkem a sodíkem ve slínku. Celkový obsah alkálií v surovinové směsi bývá limitován v rozmezí 1,0 – 1,2%. Kritická koncentrace chloridů v surovinové směsi je cca 0,01 až 0,015% Cl. Norma ČSN 197-1 „Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití“ povoluje maximální obsah chloridů v cementu pro všechny třídy 0,10% a maximální obsah síranů (včetně síranů pocházejících ze sádrovce přidávaného jako regulátor tuhnutí) podle třídy cementu 3,5% nebo 4,0%.

Organické látky (TOC) jsou ve vápencích přítomny v množstvích obvykle 0,15 až 0,25%. Jílové složky mohou obsahovat 0,8% i více. Obsah do 0,5% v surovinové směsi lze tolerovat. V případě vyšších koncentrací je nutno znát povahu přítomné organické látky.

4. Vápence pro aplikace v ochraně životního prostředí

Se vzrůstající industrializací narůstalo i zatěžování ovzduší, půdy, vodních toků i pitné vody škodlivinami. Vápenec a vápno svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi tyto problémy účinně odstraňují již u zdroje a jsou schopny sanovat i dřívější zatížení. Výhodou jejich použití je jejich dostupnost a přijatelná cena.

4.1. Odsiřování spalin

Pro odsiřování spalin elektráren, tepláren a spaloven je nejvíce používána mokrá vápencová metoda. Pracuje až s 97% účinností a potřebuje jen 5% přebytek teoretického množství vápence. Používají se většinou vápence vyšší čistoty. Produkt odsiřování, dihydrát síranu vápenatého, tzv. energosádrovec, je zčásti využíván pro výrobu sádry a jako regulátor tuhnutí při výrobě cementu.

Polosuchá odsiřovací metoda používá jako sorbent vápenné mléko (popř. smíchané s aktivním uhlím k současnému zachycování toxických látek). Suspenze se vstříkuje proti proudu spalin ve věžovitém reaktoru (v principu jde o rozprašovací sušárnu). Produkt odsiřování je směsí siřičitanu, síranu a uhličitanu vápenatého, jakož i hydroxidu a chloridu vápenatého, s jistým podílem popílku. Pro dosažení požadovaného stupně odsíření je přebytek vápna vysoký.

Pro odsiřování spalin fluidních topenišť lze použít nízkoprocentních vápenců i vápnitých slínů s obsahem 60 % CaCO_3 , hruběji mletých, s optimálním zrnem 0,1 až 1 mm. Sorbent je v průběhu spalovacího procesu v přímém kontaktu s palivem a spalinami, teploty spalování jsou zpravidla nižší než při klasickém spalování. Produktem odsiřování je tzv. fluidní popílek (ložový – z topeniště, filtrový – zachycený úlet při následném mechanickém čištění spalin).

4.2. Čištění odpadních vod, úprava kalů a odpadů

V čistírnách odpadních vod se používá hydroxid vápenatý pro úpravu pH (neutralizace kyselin), při srážení a flokulaci organických koloidů, fosfátů a těžkých kovů a pro potlačení nežádoucích pachů. Další oblastí aplikace je vápenná stabilizace kalů z čistíren odpadních vod. Vlivem vysoké hodnoty pH dochází též k částečné hygienizaci hmoty (snižování počtu patogenních mikroorganismů). Pro některé tyto účely lze použít i vápno horší kvality, např. odpadní vápenné suspenze z výroby acetyleny hydratací karbidu vápenatého.

4.3. Úprava pitné a užitkové vody

Vápno, polovypálený (měkce pálený, PVD) dolomit a vápenec se jako nezbytné přísady používají při čiření vody koagulací, úpravě podzemních vod srážením Fe a Mn, srážením těžkých kovů a toxických prvků, úpravě tvrdosti pitné vody, odstraňování agresivního oxidu uhličitého, změkčování vody, desilikaci vody a v řadě dalších aplikací. Pro účely úpravy pitné vody jsou na vápence kromě chemického složení kladeny požadavky hygienické a toxikologické nezávadnosti.

5. Posuzování vhodnosti nerostných surovin pro jednotlivé oblasti použití

Náš ústav provádí v rámci zkoušení nerostných surovin vedle chemických a mineralogických rozborů též zkoušky technologické, které umožňují získat první orientační údaje o dané surovině. V případě kladného výsledku laboratorních zkoušek jsou prováděny zkoušky modelové a případně poloprovozní.

Pro suroviny jednotlivých odvětví silikátového oboru je vypracován systém klasifikace a kategorizace, který umožňuje získat o jednotlivých surovinách z příslušných ložisek podrobné informace. Tyto údaje potom slouží jako podklady pro projektování nových investic, případně pro zásahy do technologie výroby ve stávajících závodech.

U nás vypracovaná klasifikace surovin pro silikátový průmysl hodnotí suroviny podle pěti hlavních skupin vlastností. Jednotlivé vlastnosti jsou ověřovány soubory zkoušek, které umožňují podle naměřených hodnot posoudit vhodnost suroviny pro příslušné použití.

- První skupina zkoušek zahrnuje vlastnosti, které hodnotí danou surovinu z hlediska chemického a mineralogického složení.
- Druhá skupina zahrnuje vlastnosti, které hodnotí surovinu ve vztahu ke zdrobňování, tj. drcení a mletí (pevnost, melitelnost, drtitelnost apod).
- Třetí skupina zahrnuje vlastnosti, které charakterizují produkty připravované zdrobňováním příslušné horniny (měrný povrch, sítové rozборы mletých vápenců, granulometrie šterků atd.).
- Čtvrtá skupina vlastností charakterizuje suroviny z hlediska použitelnosti pro zamýšlený účel (např. v případě výroby cementu výpočty surovinové skladby).
- Pátá skupina vlastností se týká laboratorně připravených produktů ze zkoušeného vzorku (laboratorními výpaly apod.) a jejich zkoušek.

Jako příklad uvádíme přehled zkoušek pro posouzení vhodnosti vápenců pro účely výroby vápna.

6. Posuzování vlastností vápenců pro výpal vápna

Pro sledování vlastností vápence pro výpal vápna a vlastností výsledného produktu je v současné době na VUSTAH používána řada postupů, a to jednak normových (daných příslušnými ČSN EN i zahraničními normami), jednak nenormových, jejichž metodiky vycházejí z postupů ověřených dlouhodobou praxí. Pro vápenec jsou to zejména:

- Stanovení obsahu CaCO_3 acidimetrickou titrací
- Stanovení vlhkosti (ztráty sušením) podle ČSN 72 1174
- Chemický rozbor vápence podle ČSN EN 459-2
- Stanovení stopových prvků metodou ICP
- Stanovení nasákavosti podle ČSN 72 1174
- Stanovení hustoty (měrné hmotnosti) podle ČSN 72 2113
- Stanovení pevnosti při stažení ve válci podle ČSN 72 1175
- Stanovení melitelnosti vápence metodu VTI a podle Zeisela
- Stanovení abrazivity vápence podle interních postupů VUSTAH

Laboratorní výpal vzorků vápence je prováděn při výchozí frakci vápence 16 – 32 mm v elektrické peci při různých teplotách a dobách a vyhodnocují se vlastnosti takto připravených vzorků vápna:

- Rozpadavost vápna výpalem (podle metodiky VUSTAH)
- Pevnost vápna v tlaku při stažení ve válci (podle metodiky VUSTAH)
- Otěr vápna rotací (podle metodiky VUSTAH)
- Stanovení nedopalu (CaCO_3) ve vápně podle Scheiblera (dřívější ČSN 72 203)
- Stanovení aktivity vápna (podle dřívější ČSN 72 2216)
- Stanovení reaktivity vápna (podle ČSN EN 459-2)

- Stanovení aktivního CaO ve vápně – provádí se acidimetry sacharátovou metodou (původně podle ASTM, nyní též podle ČSN EN 459-2)
- Sedimentační objem po 1 hodině a po 20 hodinách (stanoví se podle zvláštní metodiky nebo podle ASTM)
- Zkoušky viskozity suspenze vyhašeného vápna (stanoví se podle zvláštní metodiky)
- Plasticita vápenné kaše podle Emleye (ASTM C110-76)
- Nehasitelný podíl, vydatnost, vodovápenný součinitel (podle dřívějších ČSN)

Stanovení rozpadavosti vápna při výpalu, pevnosti vápence a vápna v tlaku při stažení ve válci a otěru vápna rotací jsou velmi důležité veličiny umožňující posoudit chování vápence při výpalu v šachtové nebo rotační peci (málo pevné a rozpadavé vápence mohou způsobit technologické problémy při procesu výpalu ucpáváním mezer mezi kusy vápence, což zapříčiňuje poruchy při proudění plynů v šachtové peci a tím nerovnoměrný výpal).

7. Závěr

V případě úspěšnosti laboratorních zkoušek lze podle požadavků objednavatele provést též zkušební výpal štěrkového vápna na modelové rotační peci (výkon cca 2 kg.hod⁻¹) vytápěné zemním plynem nebo výpal štěrkového vápna v poloprovozní rotační peci s výkonem cca 100 kg.hod⁻¹ (také vytápěné zemním plynem). Lze rovněž provádět výpaly jiných hmot, jako např. slínku, polovypáleného dolomitu, vídeňského vápna, keramzitu a dalších. Dále jsou možnosti modelové výroby vápenného nebo dolomitického hydrátu na poloprovozním hydratačním zařízení.

8. Literatura

- 1) Těhník V.: *Studie – Využívání vápenců z významných ložisek*, 1997, Výzkumný ústav stavebních hmot, Brno
- 2) Těhník V.: *Studie – možnosti využití vápenců a vápen pro výrobu hydrosilikátů*, 2002, Výzkumný ústav stavebních hmot, Brno
- 3) Svěrák T., Schwarzerová-Gachová L., Malysz K.: *Calcium hydrate grinding as the part of the nanostructure process technology*. In Chemické listy, Symposia, vol 96. 2nd Meeting on Chemistry & Life, Brno, 2002, p. 218-222.
- 4) Toth A., Bencz I.: *Výskum a vlastnosti tvrdo a mäkko páleného vápna*, sborník CEMENT 2002, Vysoké Tatry Slovensko, str. V6 – V12
- 5) Wolter A., Luger S., Schaefer G. *Zur Kinetik der Hydratation von Branntkalk* ZKG International No 8 2004 (vol.57)
- 6) „Ročenka nerostných surovin 2004“. Česká geologická služba – Geofond. Internetové stránky: http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur_rocenky/rocenkanerudy03/html/vapence.htm

Tento příspěvek vznikl za podpory výzkumného centra MŠMT č.1M06005.
This paper arose by the support of research centre MŠMT No. 1M06005.