



**Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s.**  
Hněvkovského, č.p. 30, or. 65, 617 00 BRNO  
zapsaná v OR u krajského soudu v Brně, oddíl B, vložka 3470

# **Aktivační energie rozkladu vápenců a její souvislost s ostatními vlastnostmi vápenců**

**Ing. Radovan Nečas**  
**Mgr. Miroslav Hroza**

„Vápno, cement, ekologie“  
Hotel Skalský dvůr 17. – 19. 5. 2010

## Sledování rychlosti rozkladu vápence

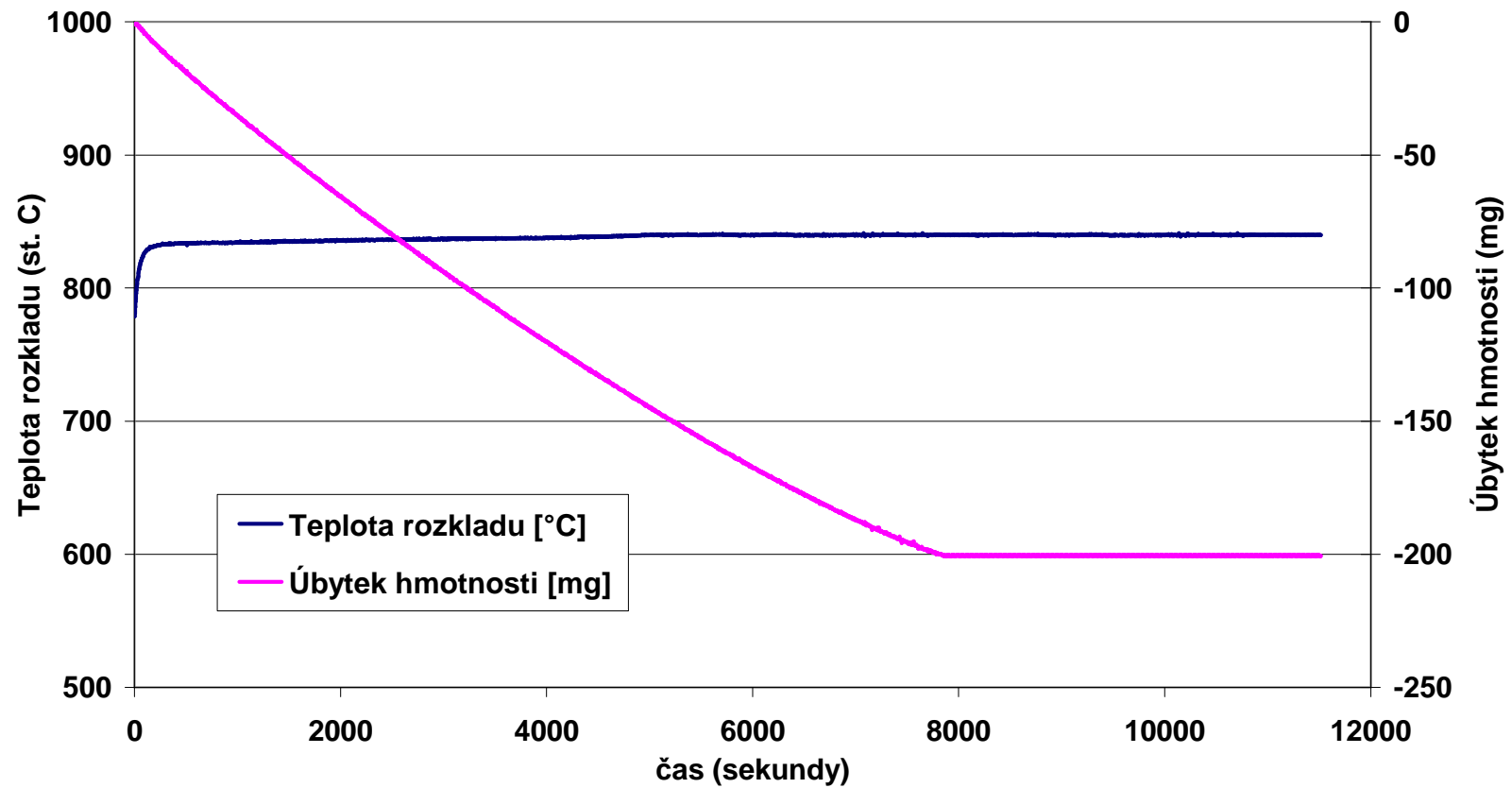
- Rozklad vápence resp. uhličitanu vápenatého v něm obsaženého probíhá podle všeobecně známé rovnice



- Byla sledována rychlost tohoto rozkladu pomocí **DTA**, nebyl však použit klasický postup s lineárním nárůstem teploty, ale teplota byla udržována během rozkladu na konstantní hodnotě – **izotermický ohřev**.
- Byla použita aparatura Netzsch STA 429 v izotermickém režimu při 5 různých teplotách v **teplotní oblasti 800 – 1000°C**. Vzorky byly zdrobněny pod 0,09 mm.
- Byly zkoušeny vzorky vysokoprocenních vápenců z různých lokalit.

# Průběh rozkladu vápence

Vitošov vz. 51 - průběh rozkladu vápence



Úbytek hmotnosti vzorku je **téměř lineární**. Termický rozklad  $\text{CaCO}_3$  lze tedy formálně považovat za **reakci tzv. nultého řádu**. Proces lze popsat diferenciální rovnicí

$$v_{\text{CaCO}_3} = -\frac{dc_{\text{CaCO}_3}}{dt} = k$$

kde  $v_{\text{CaCO}_3}$  je rychlost rozkladu  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{s}^{-1}$ )  
 $c_{\text{CaCO}_3}$  je aktuální koncentrace  $\text{CaCO}_3$  (–)  
 $t$  je čas (s)

$k$  je tzv. rychlostní konstanta reakce. Ve skutečnosti nejde o konstantu, ale o proměnnou závislou na teplotě a na přítomnosti katalyzátorů ( $\text{s}^{-1}$ )

Vyřešením rovnice a dosazením počátečních podmínek jednotkové výchozí koncentrace  $\text{CaCO}_3$  dostaneme vztah pro okamžitou koncentraci  $\text{CaCO}_3$

$$c_{\text{CaCO}_3} = -k \cdot t + c_{\text{CaCO}_3}(0) = 1 - k \cdot t$$

Pro **poločás reakce** (dobu, za kterou klesne koncentrace  $\text{CaCO}_3$  na polovinu) platí z předchozí rovnice vztah

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k}$$

Reakce je ukončena v čase  $2 t_{1/2}$ , kdy koncentrace výchozí látky klesne na nulu.

Závislost rychlostní konstanty  $k$  na teplotě je dána **Arrheniovým vztahem**

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

kde  $A$  je frekvenční (též zvaný předexponenciální) faktor ( $\text{s}^{-1}$ )

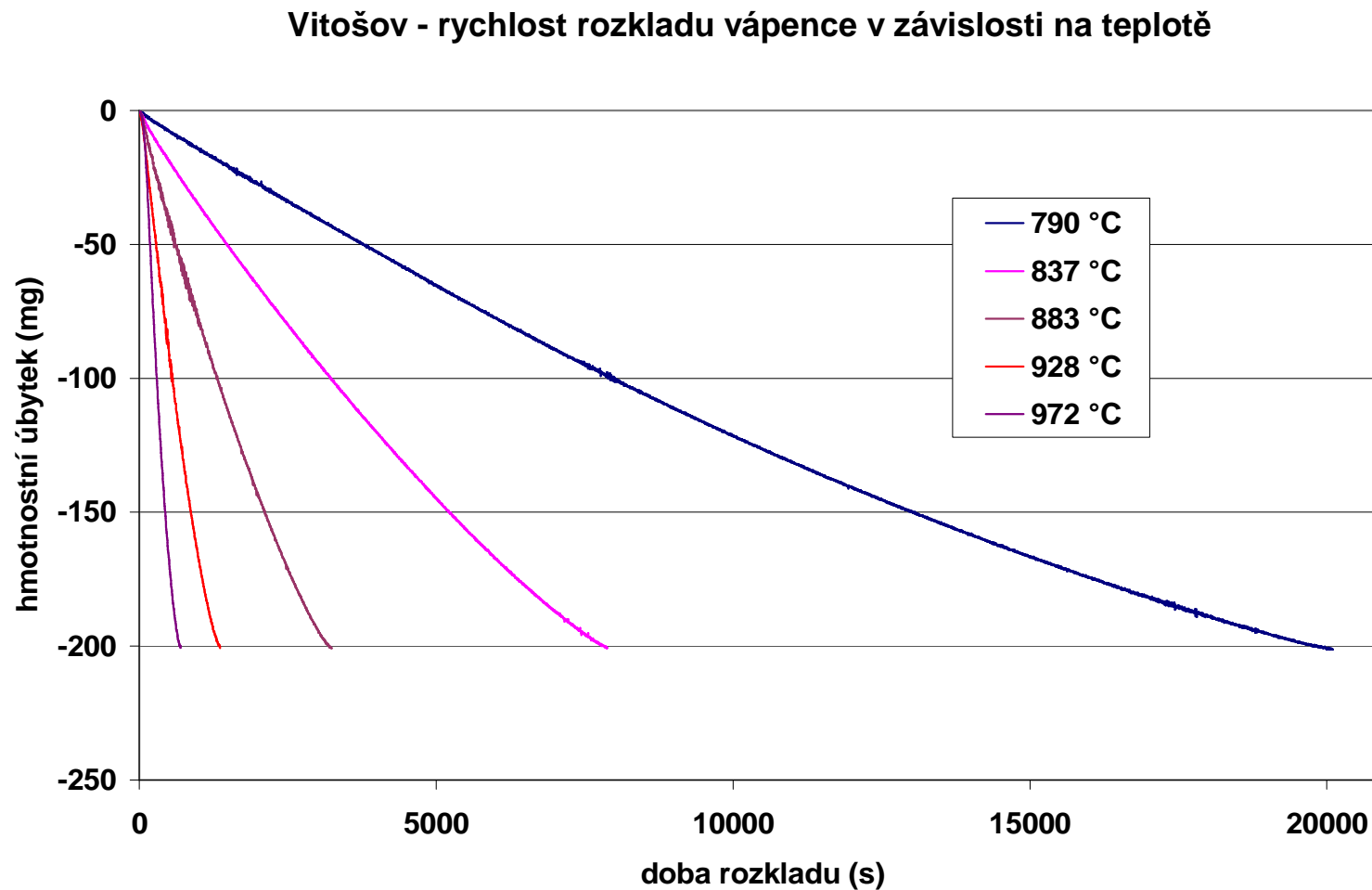
$E_A$  je aktivační energie ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$T$  je absolutní teplota (K)

$R$  je univerzální plynová konstanta ( $8,31433 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

# Experimentální část

Byly sledovány průběhy rozkladů vysokoprocentních vápenců při 5 různých teplotách rozkladu. Stupeň konverze  $\text{CaCO}_3$  na  $\text{CaO}$  byl měřen pomocí DTA z úbytku hmotnosti.



## Stanovení poločasu reakce a aktivační energie

Abychom se vyhnuli přechodové době, kdy teplota vzorku není dosud ustálena, využili jsme **lineárního průběhu konverze** a poločas byl stanoven jako doba, kdy úbytek hmotnosti **klesne z 25% na 75% úbytku maximálního**. Z poločasu reakce pak vypočteme rychlostní konstantu  $k$ .

Logaritmováním Arrheniovy rovnice dostaneme vztah

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

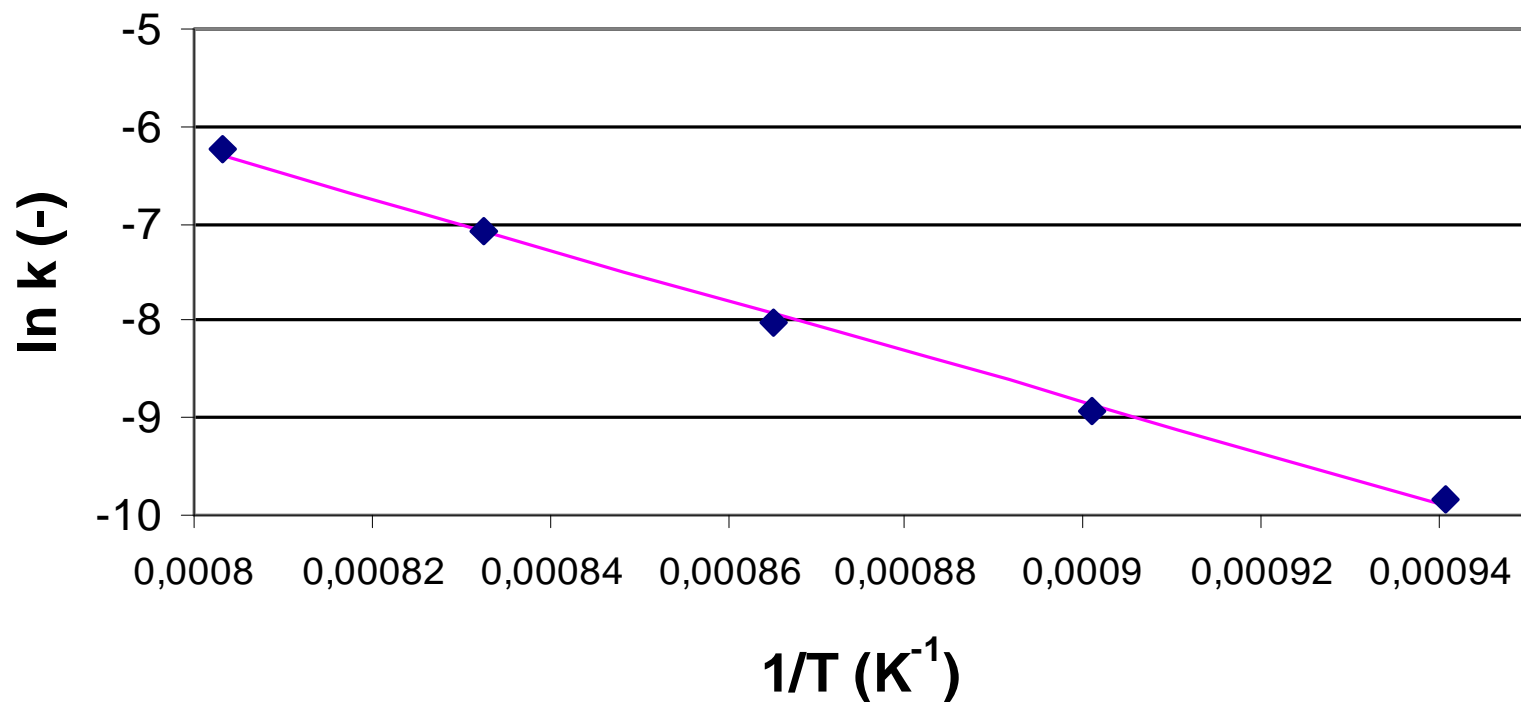
Jde tedy o lineární závislost mezi logaritmem rychlostní konstanty a převrácenou hodnotou absolutní teploty.

Protože známe  $k$  a  $T$  pro 5 různých teplot, můžeme pomocí **lineární regrese** (metodou nejmenších čtverců) sestavit graf (přímku) této závislosti.

Ze směrnice regresní přímky a z jejího absolutního členu pak vypočteme **parametry Arrheniovy rovnice  $A$  a  $E_A$** .

teplota výpalu (°C)	absolutní teplota $T$ (K)	$t_{1/2}$ (s)	$k$ (s <sup>-1</sup> )
790	1063	9300	0,00005376
837	1110	3752	0,0001333
883	1156	1530	0,0003268
928	1201	586	0,0008532
972	1245	256	0,001953

## Vápenec Vitošov 51





# Výsledky stanovení aktivačních energií

Pomocí popsané metodiky bylo proměřeno několik vzorků vysokoprocenních vápenců z různých lokalit v České republice. Bylo stanoveno:

Vzorek	Frekvenční faktor ( $s^{-1}$ )	Aktivační energie (kJ/mol $CaCO_3$ )
Vitošov č. 51	$2,647 \cdot 10^6$	218,3
Vitošov č. 50	$3,063 \cdot 10^6$	219,8
Mokrá	$4,602 \cdot 10^6$	221,8
Líšeň	$6,979 \cdot 10^6$	227,7
Hranice	$15,196 \cdot 10^6$	234,2
Prachovice	$5,284 \cdot 10^6$	225,2
Čertovy schody	$51,702 \cdot 10^6$	246,9

## Souvislost aktivační energie s ostatními vlastnostmi vápenců

V další práci jsme se zabývali otázkou, zda existují nějaké **souvislosti mezi aktivační energií** a frekvenčním faktorem a některými **dalšími vlastnostmi vápenců**. Pro výše uvedené vápence byly stanoveny standardní fyzikálně-mechanické parametry:

- **Hustota** podle ČSN 72 2113 v Le Chatelierově objemoměru v prostředí lakového benzínu
- **Porozita** rtuťovou tlakovou metodou
- **Melitelnost** metodou VTI
- **Nasákavost** za studena podle ČSN 72 1174
- **Pevnost při stlačení ve válci** podle ČSN 72 1175

## Výpočet variačních koeficientů

- Pro jednotlivé parametry byly vypočteny variační koeficienty
- Podmínkou správnosti výpočtu korelací je totiž **co největší hodnota variačních koeficientů**
- Nejnižší variabilitu vykazují hodnoty **hustoty** vápenců. proto **nebyly do výpočtu korelací zahrnuty**.

	hustota (kg/m <sup>3</sup> )	porozita (mm <sup>3</sup> /g)	K <sub>VTI</sub>	Nasákavost (%)	Pevnost ve válci (MPa)	Frekvenč. faktor (s <sup>-1</sup> )	Aktiv. energie (kJ/mol)
Vitošov č. 51	2707	0,0078	1,235	0,105	3,876	2,647.10 <sup>6</sup>	218,3
Mokrá	2710	0,0050	0,823	0,095	5,772	4,602.10 <sup>6</sup>	221,8
Líšeň	2750	0,0071	0,992	0,090	4,158	6,979.10 <sup>6</sup>	227,7
Hranice	2713	0,0063	1,239	0,196	5,257	15,196.10 <sup>6</sup>	234,2
Prachovice	2745	0,0092	1,092	0,121	6,344	5,284.10 <sup>6</sup>	225,2
Čertovy schody	2715	0,0077	1,202	0,040	4,057	51,702.10 <sup>6</sup>	246,9
<b>Variační koef.</b>	<b>0,0064</b>	<b>0,1821</b>	<b>0,1374</b>	<b>0,4323</b>	<b>0,1911</b>	<b>1,1907</b>	<b>0,041</b>

## Výpočet korelačních koeficientů

- Výpočet korelačních koeficientů byl proveden pomocí **software EXCEL**. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

	<i>Porozita</i>	$K_{VTI}$	<i>Nasákavost</i>	<i>Pevnost ve válci</i>	<i>Frekv. faktor</i>	<i>Aktiv. energie</i>
Porozita	1,000					
$K_{VTI}$	<b>-0,919</b>	1,000				
Nasákavost	<b>0,933</b>	<b>-0,830</b>	1,000			
Pevnost ve válci	<b>-0,885</b>	<b>0,744</b>	<b>-0,756</b>	1,000		
Frekv. faktor	-0,300	0,419	-0,444	0,105	1,000	
Aktiv. energie	<b>-0,994</b>	<b>0,934</b>	<b>-0,939</b>	<b>0,867</b>	0,398	1,000

- Vzhledem k velmi **malému rozsahu souboru** sledovaných dat jsou výpočty patrně **zatíženy chybami**. Proto bude nutno provést měření na větším souboru vzorků

## Závěr

- Cílem provedených prací bylo **ověřit metodiku** stanovení aktivační energie rozkladu vzorků vápenců.
- Dosavadní získané výsledky naznačují, že se vápence **z různých lokalit** svou aktivační energií **liší**.
- **Výhodou metody je přesnost** – reakční rychlost se stanovuje pro více teplot a případné chyby měření se zmírní lineární regresí. Nevýhodou je **značná pracnost** tohoto postupu.
- Ukazuje se, že **aktivační energie koreluje** s některými dalšími fyzikálně-mechanickými vlastnostmi.
- Pro dosažení větší přesnosti výpočtů bude nutno opakovat měření na **větším souboru vzorků**.

Tento příspěvek vznikl za podpory  
programu MPO IMPULS č. FI-IM5/027

**Děkujeme za pozornost.**

