

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 15**  
(październik–grudzień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

**Rok VI**

**Warszawa–Opole 2013**

---

WOJCIECH ROSZCZYŃSKI\*  
PIOTR STĘPIEŃ\*\*  
MAREK GAWLICKI\*\*\*

## Wykorzystanie gez wapiennych do wytwarzania spoiw hydraulicznych

**Słowa kluczowe:** geza wapienna, cementy wieloskładnikowe, kamień wapienny

Celem pracy była ocena przydatności gez wapiennych z rejonu Ożarowa jako aktywnego składnika spoiw hydraulicznych, w których podstawowym nośnikiem cech użytkowych jest zmielony klinkier portlandzki. W pracy określono skład chemiczny gez, ich aktywność pucolanową, skład fazowy (XRD, DTA, TG) oraz dokonano obserwacji mikroskopowych (SEM/EDS). Zbadano cechy użytkowe spoiw zawierających gezę wapienną z rejonu Ożarowa, wprowadzoną do spoiwa w ilości 15, 25 i 35% jego masy. Badania cech użytkowych spoiw wykonano w sposób opisany w normach serii PN-EN 196, porównując uzyskane wyniki z rezultatami analogicznych badań cementu portlandzkiego CEM I. Określono również ciepło hydratacji spoiw oraz ich skład ziarnowy i powierzchnię właściwą. Stwierdzono, że spoiwa stanowiące przedmiot badań są hydraulicznymi materiałami wiążącymi o niskim cieple hydratacji i mogą być w użyciu jako zamiennik cementów powszechnego użytku, przede wszystkim CEM II/A-M, CEM II/B-M i CEM IV.

### 1. Wstęp

Nowa edycja PN-EN 197-1:2012 potwierdza niezmiennie od wielu lat stanowisko gremiów ustalających treść i zakres normy, iż składnikami głównymi cementów powszechnego użytku, poza klinkierem portlandzkim, mogą być: granulowany żużel wielkopieczowy, określone rodzaje popiołów lotnych, pył krzemionkowy, łupek palony, wapienie oraz pucolany, wśród których wyróżnione zostały pucolany naturalne i pucolany naturalne wypalane [1]. Definicje składników głównych cementów powszechnego użytku zawarte we wspomnianej normie i sta-

---

\* Mgr. inż., Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, wroszcz@gmail.com

\*\* Mgr inż., Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, piotrstepien4@poczta.onet.pl

\*\*\* Dr hab. inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, m.gawllicki@icimb.pl

wiane im wymagania są skuteczną barierą w wykorzystaniu w produkcji cementów powszechnego użytku materiałów łączących cechy charakterystyczne dla więcej niż jednego składnika głównego, ale niespełniających wymagań stawianych każdemu z tych składników oddzielnie. Interesującym przykładem takiego materiału są gezy wapienne, które z punktu widzenia technologii materiałów wiążących można uznać za naturalne mieszaniny aktywnej pucolanowo krzemionki oraz zdyspergowanego węgla wapnia. Gezy zawierają mniej węgla wapnia niż wynika to z wymagań PN-EN 197-1:2012 stawianych wapieniom ( $> 75\% \text{CaCO}_3$ ). Nie spełniają również wymagań stawianych pucolanom, w których zawartość aktywnego  $\text{SiO}_2$  powinna być większa niż 25% masy pucolany. Formalizm normy uniemożliwia wykorzystanie gezy jako składnika głównego cementów powszechnego użytku. Możliwe jest jednak uzyskanie świadectw zgodności dla materiałów wiążących otrzymanych w wyniku wspólnego zmielenia mieszanin gezy, klinkieru portlandzkiego, gipsu i ewentualnie innych składników głównych cementów powszechnego użytku. Rozwiązanie takie pozwoliłoby na wprowadzenie na polski rynek nowego rodzaju spoiwa o wartościowych cechach użytkowych.

Celem pracy było dokonanie charakterystyki cechy użytkowych gez wapiennych z rejonu Ożarowa oraz określenie ich przydatności jako aktywnego składnika spoiw hydraulicznych.

## 2. Charakterystyka składników użytych do wytwarzania spoiw

Do przygotowania spoiw stanowiących przedmiot badań wykorzystano próbki gezy wapiennej pobrane z odkrywki złoża zalegającego na terenie miejscowości Karsy, położonej w pobliżu Ożarowa w województwie świętokrzyskim. Klinkier portlandzki użyty do badań pochodził z Cementowni „Ożarów”, zaś naturalny gips, spełniający w analizowanym spoiwie funkcję regulator czasu wiązania, był produktem Kopalni Gipsu Leszcze S.A. Badania klinkieru portlandzkiego i gipsu ograniczono do wykonania analiz ich składów chemicznych, uzupełnionych obliczeniami metodą Boge’a zawartości czterech podstawowych faz tworzących klinkier portlandzki. Charakterystyka gezy obejmowała, poza analizą chemiczną, również badania składu fazowego wykonane metodą XRD, badania termiczne (DTA i TG) oraz oznaczenia aktywności pucolanowej przeprowadzone zgodnie z wymaganiami ASTM C379-65 [2]. Dokonano również obserwacji morfologii próbek gezy, wykorzystując do tego celu elektronowy mikroskop skaningowy ze zmienną, obniżoną próżnią E-SEM (SEM-LV).

Skład chemiczny surowców przedstawiono w tabeli 1, zaś obliczony skład fazowy klinkieru portlandzkiego podano w tabeli 2.

Tabela 1

*Skład chemiczny surowców użytych do badań*

Składnik spoiwa	Zawartość [% mas.]							
	strata prażenia	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub>
Geza wapienna	31,1	33,5	1,1	32,1	1,0	1,7	0,2	0,1
Klinkier portlandzki	-	66,8	2,16	21,8	2,2	5,0	0,6	0,7
Gips	19,4	33,8	0,5	3,2	0,1	0,5	42,1	-

Źródło: Opracowanie własne.

Tabela 2

*Skład fazowy klinkieru portlandzkiego*

Faza	Zawartość [% mas.]
C <sub>3</sub> S	69,6
C <sub>2</sub> S	10,2
C <sub>3</sub> A	9,5
C <sub>4</sub> AF	6,7

Źródło: Opracowanie własne.

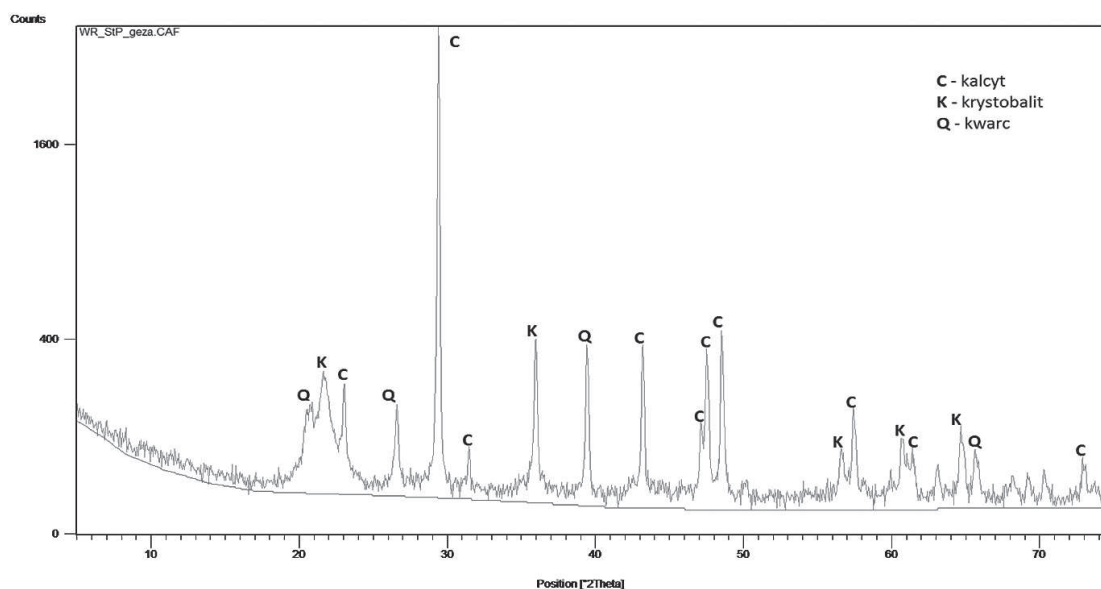
Tabela 3 zawiera wyniki ługowania SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – składników gezy aktywnych w środowisku alkalicznym, wykonanego zgodnie z wymaganiami ASTM C379-65 [2]. Ługowanie prowadzono w temperaturze 80°C, przy ciągłym mieszaniu zawiesiny przez 1,5 godziny. Roztworem ługującym był 1M roztwór NaOH. Suma tlenków krzemu i glinu, które przeszły do roztworu, odniesiona do całkowitej masy próbki użytej do badań, jest równoważna zawartości w pucolanie składników aktywnych w warunkach, w jakich przebiega twardnienie zaczynu cementowego lub wapna w normalnych warunkach. Uzyskany wskaźnik aktywności pucolanowej badanej gezy wynosił nieco ponad 16% i był zbliżony do wskaźnika aktywności dobrej jakości krzemionkowych popiołów lotnych.

T a b e l a 3  
Aktywność pucolanowa gezy wapiennej oznaczona zgodnie  
z ASTM C 379-65 [2]

Składnik wylugowany z gezy	Ilość wylugowanego tlenu [% mas. próbki]
SiO <sub>2</sub>	15,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,34
Σ SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,04

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Skład fazowy gezy określono metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), wykonując pomiary w zakresie kątów ugięcia  $5 \div 75 2\theta \text{ Cu}_{K\alpha}$ . Uzyskany dyfraktogram przedstawiono na rycinie 1.

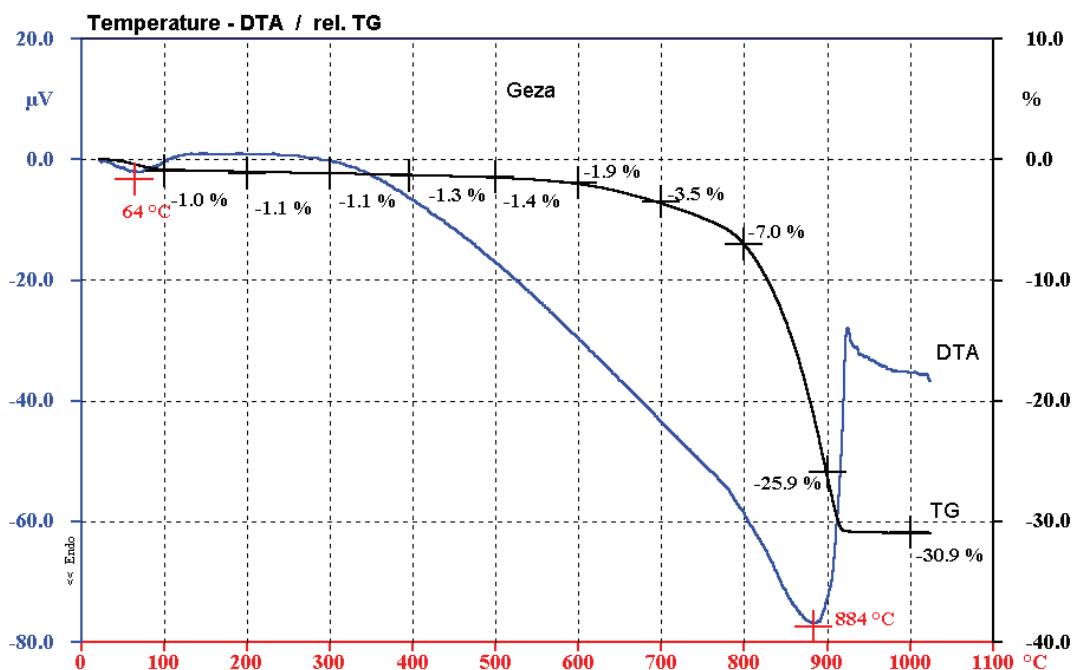


Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Dyfraktogram gezy wapiennej Karsy

Analiza XRD wykazała, że głównymi składnikami krystalicznymi gezy wapiennej Karsy są kalcyt, krystobalit oraz  $\beta$ -kwarc. Zakładając, że całkowita ilość CaO zawarta w badanym materiale związana jest w formie CaCO<sub>3</sub>, udział kalcytu w analizowanej próbce, w oparciu o wyniki analizy chemicznej, należy szacować na ok. 60%. Niewielkie podniesienie tła dyfraktogramu świadczy o obecności w gezie, obok faz krystalicznych, również pewnych ilości substancji o niskim stopniu uporządkowania struktury, którymi może być zarówno bezpostaciowy ditlenek krzemu, zdyspergowana substancja ilasta, jak i obecne w gezie materiały organiczne. Obok analizy dyfraktometrycznej gezy przeprowadzono również badania DTA i TG, które wykonane zostały w zakresie  $20 \div 1020^\circ\text{C}$ . Ich rezultaty przedsta-

wiono na rycinie 2. Próbkę gezy była ogrzewana z szybkością  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  w atmosferze powietrza. Jako substancję odniesienia użyto  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

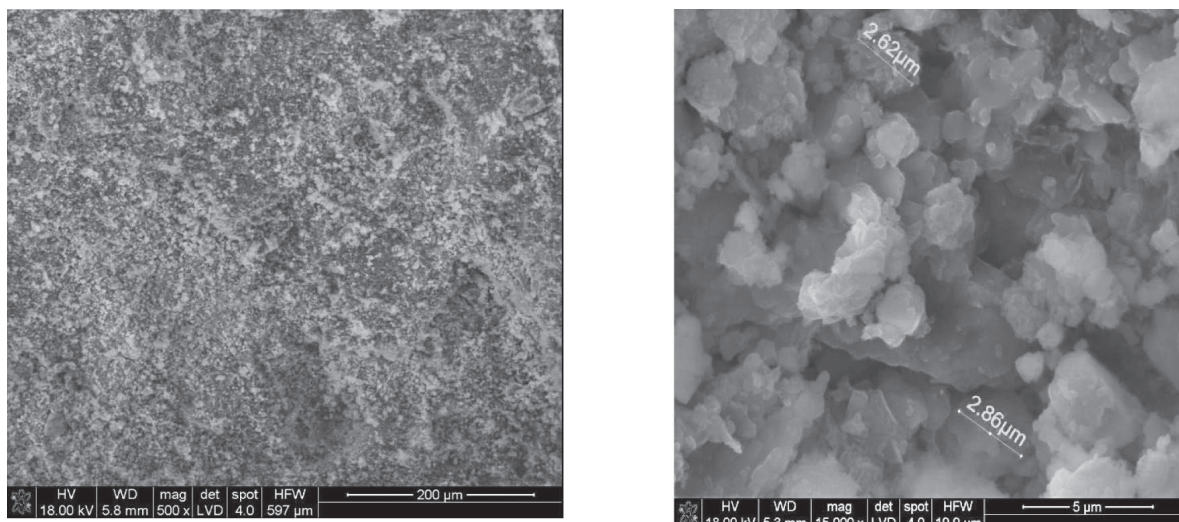


Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Krzywe DTA/TG uzyskane podczas ogrzewania gezy wapiennej od  $20^{\circ}\text{C}$  do  $1020^{\circ}\text{C}$

Na krzywej DTA widoczne są dwa endotermiczne piki o bardzo różnych intensywnościach. Pikom tym odpowiadają ubytki masy próbki rejestrowane na krzywej TG. Maksimum pierwszego z pików zaznacza się w temperaturze  $64^{\circ}\text{C}$ , drugiego zaś w temperaturze  $884^{\circ}\text{C}$ . Pierwszy pik i towarzyszący mu niewielki, ok. 1%, ubytek masy próbki należy przypisać odparowaniu wody zaabsorbowanej na cząstkach gez. Drugi, bardzo rozległy pik, którego początek obserwowany jest już w temperaturze ok.  $300^{\circ}\text{C}$ , jest związany początkowo z rozkładem termicznym niewielkich ilości minerałów ilastych, a następnie dekarbonatyzacją węgla wapnia. Sądząc po kształcie pików, węglanowy składnik gezy jest znacznie zróżnicowany pod względem uporządkowania struktury i obok dobrze wykryształizowanego kalcytu, zawiera również bardzo zdyspergowany węglan wapnia, który ulega dysocjacji termicznej znacznie niższej temperaturze niż kryształiczny kalcyt. Po przekroczeniu  $900^{\circ}\text{C}$  na krzywej DTA zaznacza się efekt egzotermiczny, który można przypisać rekryształizacji składników wchodzących w skład badanego materiału.

Badania mikroskopowe (E-SEM) wykazały dużą jednorodność gezy wapiennej ze złoża Karsy. W analizowanym materiale dominują ziarna o wymiarach mniejszych niż  $3\ \mu\text{m}$ . Na rycinie 3 jako przykład przedstawiono mikrofotografie E-SEM próbek gezy wykonane przy powiększeniach 500 x i 15000 x.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 3. E-SEM. Mikrostruktura gezy wapiennej ze złoża Karsy

### 3. Wyniki badań spoiw zawierających gezę wapienną

Przedmiotem badań były spoiwa zawierające 15, 25 i 35% gezy, oznaczone odpowiednio jako S15, S25 i S35. Spoiwa sporządzono mieląc wspólnie ich składniki w laboratoryjnym młynie kulowym. Parametry pracy młyna były identyczne dla wszystkich przemiałów. Czas mielenia wynosił każdorazowo 50 min. Materiałem odniesienia był cement portlandzki CEM I, oznaczony jako „CEM 0”. Badania wykonano zgodnie z wymaganiami PN-EN 196-1:2006 oraz PN-EN 196-3+A1:2011 [3–4]. Skład badanych spoiw zawiera tabela 4.

T a b e l a 4

*Składy spoiw użytych do badań*

Składnik spoiwa [% mas.]	CEM 0	S 15	S 25	S 35
Klinkier portlandzki	95	80	70	60
Geza wapienna	–	15	25	35
Gips	5	5	5	5

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

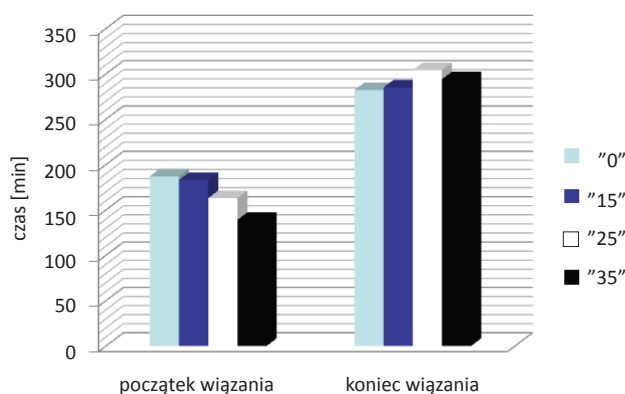
Badania cech fizycznych spoiw obejmowały oznaczenia ich gęstości metodą piknometryczną, powierzchni właściwej według Blaine’a, właściwej ilości wody zarobowej niezbędnej do uzyskania konsystencji normowej zaczynu oraz oznaczenia początku i końca czasów wiązania. Zbadano również skład ziarnowy spoiw. Wyniki badań przedstawiono odpowiednio w tabeli 5 oraz na rycinach 4 i 5.

Tabela 5

## Wyniki oznaczeń właściwości badanych spoiw

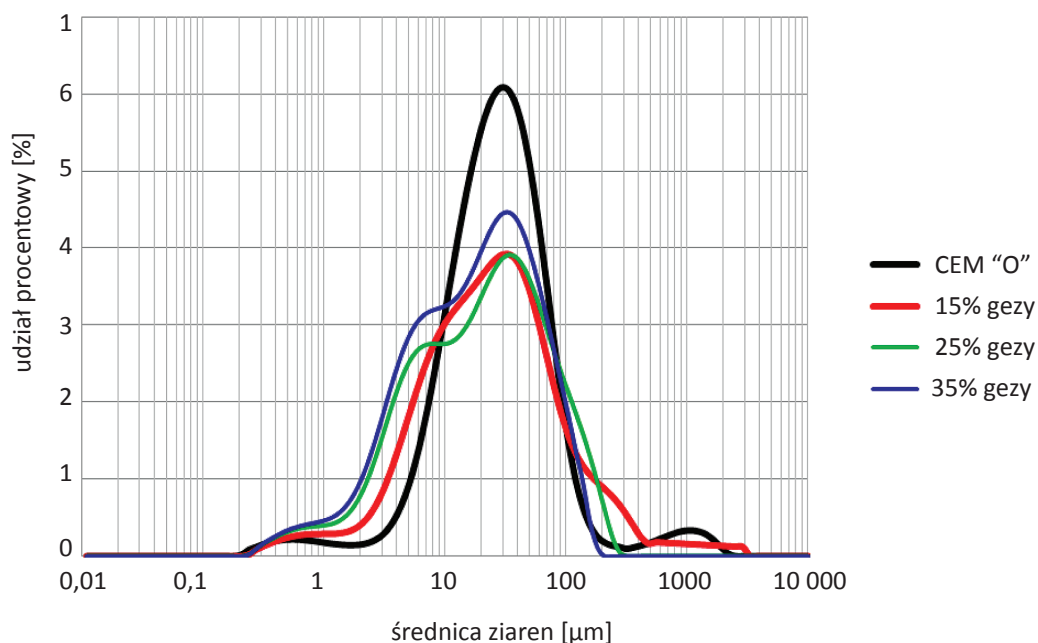
Rodzaj spoiwa	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [g/cm <sup>2</sup> ]	Wskaźnik w/s zaczynu o konsystencji normowej
CEM 0	3,33	3 500	0,26
S 15	3,15	5 150	0,28
S 25	3,07	6 320	0,30
S 35	2,97	7 740	0,32

Źródło: Opracowanie własne.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 4. Czasy wiązania analizowanych spoiw



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 5. Skład ziarnowy badanych spoiw



Badania wytrzymałości spoiw wykonano zgodnie z wymaganiami PN-EN 196-1:2006 na próbkach przechowywanych w wodzie w temperaturze 20°C przez okres: 1, 2, 7, 28 i 90 dni. Uzyskane wyniki podano w tabeli 6.

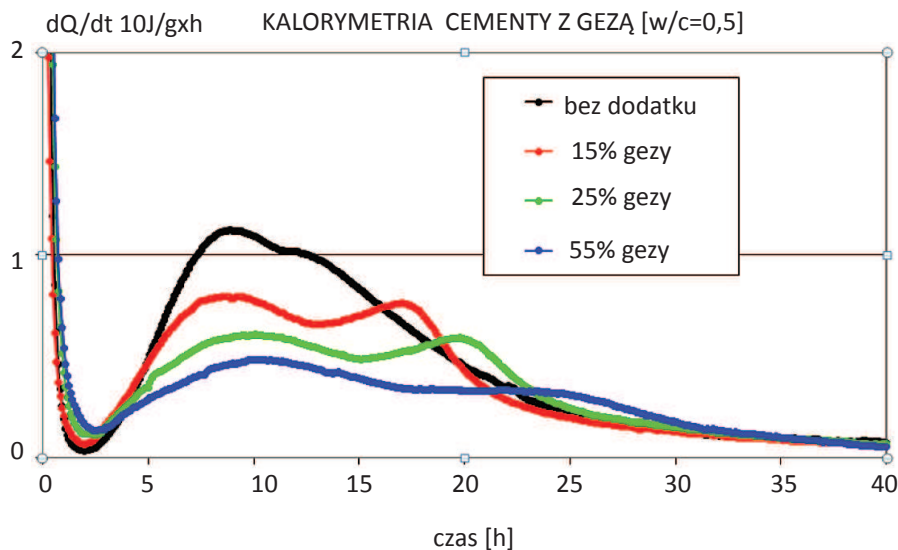
Tabela 6

Wytrzymałości na ściskanie zapraw przygotowanych z badanych spoiw

Czas dojrzewania zapraw	Wytrzymałość zapraw na ściskanie [MPa]			
	CEM 0	S15	S25	S35
1 dzień	16,5	12,8	8,2	5,6
2 dni	28,1	22,4	15,8	11,3
7 dni	41,6	35,9	30,5	23,8
28 dni	53,9	53,2	46,8	43,3
90 dni	61,6	60,8	57,4	52,4

Źródło: Opracowanie własne.

Oznaczenia kinetyki wydzielania ciepła oraz całkowitą ilość ciepła wydzielającego się po 72 godz. hydratacji spoiw wykonano przy użyciu mikrokalorymetru BMR. Wyniki badań przedstawiono odpowiednio na rys. 6 oraz w tabeli 7.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 6. Wpływ zawartości gezy w spoiwie na szybkość wydzielania się ciepła hydratacji

T a b e l a 7

Całkowita ilość ciepła wydzielającego się po 72 godzinach hydratacji  
badanych spoiw

Rodzaj spoiwa	Ilość wydzielonego ciepła po 72 godz. hydratacji [J/g]
CEM 0	230
S15	190
S25	185
S35	175

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

## Omówienie wyników badań

Badania wykazały, że geza wapienna pochodząca ze złoża zalegającego na terenie miejscowości Karsy w pobliżu Ożarowa jest materiałem drobnoziarnistym i morfologicznie jednorodnym. Jej podstawowymi składnikami są obok węgla wapnia, stanowiącego ok. 60% masy gezy, kwarc i krystobalit. Dytlenek krzemu występuje w gezie wapiennej również w postaci amorficznej. Aktywność pucolanowa gezy oznaczona w sposób opisany w ASTM C 379-565 klasyfikuje ją w grupie średnioaktywnych dodatków pucolanowych [5]. Gęstość spoiw maleje wraz ze wzrostem zawartości w nich gezy [6]. Zastąpienie 35% klinkieru portlandzkiego dodatkiem gezy obniża gęstość spoiwa o ponad 10% (tab. 5). Dodatek gezy w znaczący sposób zmienia również czasy wiązania spoiw (ryc. 4). Skrócenie początku czasu wiązania spowodowane jest głównie obecnością w spoiwach bardzo drobnych cząstek węgla wapnia, które stanowią zarodki krystalizacyjne hydratów faz klinkierowych i mogą wchodzić z nimi w reakcje chemiczne [7–8]. Znacznie słabiej zaznacza się wpływ gezy na koniec czasu wiązania spoiw. Niezależnie od zawartości gezy w spoiwie, stwierdzono jedynie nieznaczne, 10-minutowe, wydłużenie końca czasu wiązania. Geza wapienna łatwo się miele. Przy zachowaniu stabilnych warunków mielenia, wraz ze zwiększeniem zawartości gezy w spoiwie, obserwowano znaczny wzrost powierzchni właściwej mielonego spoiwa, ok. 1200 cm<sup>2</sup>/g według Blaine’a na każde 10% dodatku gezy oraz zwiększenie jego współczynnika wodno-spoiwowego (w/s) z 0,26 (cement referencyjny) do 0,32 w spoiwie zawierającym 35% gezy (tab. 5). Łatwość rozdrabniania gezy potwierdziły badania uziarnienia, które wykazały w spoiwach zawierających gezę dwumodalny rozkład ziaren, z tym że jedno z maksimum zaznaczające się na każdej z krzywych: *procentowy udział ziaren = f (średnica ziaren)* odpowiada średnicy ziaren wynoszącej ok. 30 μm i jest zgodne z maksimum na jednomodalnej krzywej ziarnowej cementu referencyjnego.

Wprowadzenie gezy do spoiwa prowadzi do obniżenie wczesnych wytrzymałości. Po siedmiu dniach dojrzewania spoiwo zawierające 15% gezy (S15) uzyskuje wytrzymałość na ściszenie o ok. 10% niższą niż CEM 0, zaś wytrzymałość spoiwa zawierającego 35% gezy (S35) osiąga jedynie 57% wytrzymałości cementu referencyjnego. Po upływie 28 dni wytrzymałość spoiwa S15 jest niemal równa wytrzymałości cementu referencyjnego i przekroczyła 53 MPa, zaś wytrzymałości pozostałych spoiw przekraczają 42,5 MPa. Wydłużenie czasu hydratacji do 90 dni powoduje dalszy wzrost wytrzymałości wszystkich badanych spoiw.

Obecność gezy w spoiwie w widoczny sposób zmienia szybkość wydzielania się ciepła podczas hydratacji (ryc. 6) oraz ogranicza ilość wydzielającego się ciepła (tab. 7). Nie zaobserwowano natomiast widocznego wydłużenia okresu indukcji hydratacji spoiw.

## 5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że geza wapienna, wprowadzona w ilości od 15% do 35% mas. może być wykorzystana jako materiał pucolanowy w spoiwach hydraulicznych, zawierających zmielony klinkier portlandzki i gips. Uzyskane w ten sposób spoiwa są materiałami wiążącymi o niskim cieple hydratacji i mogą być użyte jako zamiennik cementów powszechnego użytku, przede wszystkim CEM II/A-M, CEM II/B-M i CEM IV\*.

## Literatura

- [1] PN-EN 197-1:2012 – Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [2] ASTM C 379-65 – Specification for fly ash for use as a pozzolanic material with lime.
- [3] PN-EN 196-1:2006 – Metody badania cementu. Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
- [4] PN-EN 196-3+A1:2011 – Metody badania cementu. Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości.
- [5] Roszczyński W., *Możliwość wykorzystania materiałów o własnościach pucolanowych w przemyśle cementowym*, „Cement, Wapno, Gips” 1980, nr 8/9.
- [6] Wyrwicka K., Roszczyński W., *Ocena przydatności gezy jako aktywnego dodatku przy produkcji cementu*, „Biuletyn Instytutu Geologicznego” 1986.
- [7] Lothenbach B., Scrivener K., *Influence of limestone on the hydration of Portland cements*, „Cement and Concrete Research” 2008, Vol. 38.
- [8] Tosun-Felekoglu K., *The effect of C<sub>3</sub>A content on sulfate durability of Portland limestone cement mortars*, „Constructions and Buildings Materials” 2012, Vol. 36.

---

\* Praca została sfinansowana z funduszy przeznaczonych na realizację projektu NN506300139 „Opracowanie technologii wykorzystania gezy wapiennych jako aktywnego dodatku do cementu powszechnego użytku i betonów o podwyższonej trwałości i odporności na korozję”.

*WOJCIECH ROSZCZYŃSKI  
PIOTR STĘPIEŃ  
MAREK GAWLICKI*

APPLICATION OF CALCAREOUS GAIZE AS THE RAW MATERIAL  
FOR HYDRAULIC BINDERS MANUFACTURING

**Keywords:** calcareous gaize, limestone, blended cement, hydraulic binder, pozzolanic activity.

The research was made to assess the usefulness of calcareous gaize from the Ożarów region as an active component of hydraulic binders based on Portland clinker. The following characteristics of the mineral were determined: chemical composition, pozzolanic activity, phase composition, and morphology (by the means of XRD, DTA/TG and E-SEM/EDS microscopy techniques). Heat of hydration, grain size distribution and specific surface of calcareous gaize was also determined. Properties of mortars containing 15, 25 and 35% of calcareous gaize from the Ożarów region were determined. The examinations of mortars were carried out in accordance with EN 196 series of standards, using CEM I Portland cement as the reference mortar. It was concluded that examined material can be described as hydraulic binder with low heat of hydration, and could be applied as the replacement of CEM II/A-M, CEM II/B-M or CEM IV OPC.