

Cement romański i jego właściwości

Wrozwoju cywilizacji materiały budowlane od zarania dziejów zajmowały jedno z najbardziej eksponowanych miejsc. Od początku ludzkości były one stosowane do budowy obiektów mieszkalnych, sakralnych oraz inżynieryjnych. Jedno z kluczowych miejsc wśród tych materiałów zajmują materiały wiążące, wśród nich cement, znany jako materiał budowlany od okresu, w którym człowiek zaczął używać ognia.

Historyczne aspekty produkcji i zastosowania cementu romańskiego

Najstarszym rodzajem materiału wiążącego był prawdopodobnie wypalony gips lub wapno palone. Natomiast stosowanie cementu portlandzkiego, jako dominującego wiążącego materiału budowlanego, datuje się – jak wiadomo – dopiero od 200 lat. Jest to okres bardzo krótki w porównaniu z tysiącami lat, w ciągu których ludzkość posiłkowała się w budownictwie mułem rzeczonym, gliną, kamieniem, drewnem, gipsem i cegłą.

W pradawnych czasach rolę materiału budowlanego spełniała glina i muł rzeczny, głównie w suchych strefach klimatycznych, np. w Egipcie i Mezopotamii. Gliny używano do łączenia bloków w piramidzie schodkowej Dżesera w Sakkarze w XVIII w. p.n.e. Z cegły wykonanej z mułu rzecznoego zbudowano przed trzema tysiącami lat Mari (obecnie Tell Hariri w Syrii), starożytne miasto w północnej Mezopotamii, z kilkoma świątyniami i olbrzymim pałacem mającym ponad 300 pomieszczeń. W mniej suchym niż w Egipcie i Mezopotamii klimacie Grecji i państw ościennych, jako spoiwa do budowy używano wyrobów wapiennych.

Posadzkę, którą można byłoby uznać za wyrób z betonu, wykonaną około roku 5600 p.n.e., znaleziono w Lepińskim Wirze w Serbii nad Dunajem. Została ona zbudowana z mieszaniny wapna, kruszywa i piasku. Najprawdopodobniej znacznie wcześniej znane było wytwarzanie wapna – źródła historyczne wspominają o Krecie. Równocześnie Grecy i Rzymianie poznali właściwości pucolanowe niektórych rodzajów osadów wulkanicznych, które zmielone i zmieszane z wapnem oraz piaskiem dawały zaprawy o większej wytrzymałości i odporności na wodę, w tym także morską. Grecy używali do tych celów tufu wulkanicznego z wyspy Santorini, zwanego „ziemią santoryńskimi”. Rzymianie zaś wykorzystywali różne rodzaje osadów wulkanicznych oraz tufy z zatoki neapolitańskiej. W traktacie architekta i inżyniera wojkowego Witruwiusza (Marcus Vitruvius Pollio), *O architekturze*

ksiąg dziesięć” (*De architectura libri decem*), napisanego w latach ok. 27-13 p.n.e. i zdedykowanego cesarzowi Augustowi, czytamy: „Est etiam genus pulveris quod efficit naturaliter res amirandas” – „Jest taki (szary) proszek, który dzięki swej naturze daje znakomite rezultaty”. I dalej: „proszek ten zmieszany z wapnem i tłuczniem twardnieje równie dobrze pod wodą jak i w zwykłych budowlach”. Proszek ów, znaleziony w sąsiedztwie Wezuwiusza w Puteoli (obecnie Pozzuoli), nazywa Witruwiusz „pulveris puteolanis” (pucolana).

Spoiva wapienno-pucolanowe zostały wykorzystane w wielu budowlach, między innymi w systemie fortyfikacji tzw. Murów Hadriana, Koloseum, Panteonu oraz do wykonania szeregu mostów, dróg i akweduktów (między innymi dobrze zachowanego do dnia dzisiejszego akweduktu w Nimes, we Francji).

Cement w pojęciu ogólnym oznacza spoiwo lub lepiszcze. Rzymianie mianem „caementum” określali kamień łamany. Łacińskie „caementitiae structurae” oznaczało mur z kamienia tłuczonego na zaprawie wapiennej z dodatkiem pucolany, ziemi santoryńskiej lub trasu, jako dodatku hydraulicznego.

Po upadku Imperium Rzymskiego zanika sztuka wyrobu dobrych spoiw wiążących. Od IX wieku n.e. stosowano wapno w formie wyprażonych (nie zawsze dobrze) brył, bez dodatku materiałów pucolanowych. Jakość wapna uległa poprawie w okresie od XII do XIV wieku, zaczęto także wytwarzać z niego dobrej jakości zaprawy. Wszystkie materiały wiążące stosowane w budownictwie od zamierzonych czasów aż po wiek XIX były pochodzenia naturalnego, a używane do ich wyrobu surowce poddawano dość prymitywnemu prażeniu i mieleniu.

Historia powstania i rozwoju cementu romańskiego

Dzięki Johnowi Smeatonowi, nazywanemu ojcem inżynierii cywilnej w Anglii, nastąpiła w 1776 roku rewolucja w dziedzinie wytwarzania spoiw hydraulicznych.

John Smeaton, poszukując odpowiedniej zaprawy do budowy urządzeń portowych i latarni morskiej w Eddystone Rock, przekonał się, że lepsze właściwości mają zaprawy z wapna wypalonego z surowca bogatego w substancję ilastą. Równocześnie w roku 1796 Joseph Parker stwierdził, że wypalone bryły wapienia marglistego ze zbocza góry Kent dają znakomity cement hydrauliczny. Kilka lat później cement ten nazwano romańskim (nosił także nazwę cementu Parkera, który opatentował go w roku 1796), gdyż miał podobny kolor jak stare cementy rzymskie, stanowiące mieszaninę wapna i pucolany. Cement ten był dobrej jakości i stanowił wzorzec do naśladowania. Należy tutaj także wspomnieć, że (według Znaczko-Jaworskiego, rosyjskiego chemika polskiego pochodzenia) ten rodzaj cementu był wytwarzany na terenie Rosji carskiej już w I połowie XVIII wieku. Niestety dostępne źródła historyczne nie pozwalają na zweryfikowanie tej informacji.

Próby wypalenia sztucznej mieszaniny kredy z gliną i otrzymania zaprawy twardniejącej pod wodą podejmował na początku XIX wieku francuski chemik J. Vicat. W opublikowanych w 1818 roku wynikach swych prac wykazał, że jeżeli w wapieniu brak jest substancji ilastej, to tej samej jakości wapno hydrauliczne można otrzymać przez sztuczne zmieszanie wapienia z gliną. Jeżeli materiał zawierał dużo Al_2O_3 i SiO_2 , wypalony materiał nie gasił się, lecz posiadał znaczne właściwości hydrauliczne. Produkt ów nazwano cementem naturalnym. Oprócz składu chemicznego znaczny wpływ na własności tego cementu wywierała struktura zastosowanego surowca, charakter domieszek i równomierność ich rozłożenia oraz wymiary ziaren kwarcu. Innymi słowy, proces prażenia czy mielenia surowców nigdy nie gwarantował otrzymanemu produktowi jednakowej jakości.

Z czasopismo Towarzystwa Technicznego Krakowskiego z 15.09.1890 roku podaje następującą definicję cementu romańskiego: „Romacementy są to wyroby z gliniastych margli wapiennych, otrzymane przez wypalenie w temperaturze poniżej temperatury zeszklenia, które przez zwilżenie nie gaszą się, zatem dopiero przez mechaniczne rozdrobnienie muszą być na mączkę zamienione”. Odpowiednie margle stosowane przy produkcji cementów romańskich można było znaleźć w różnych formacjach geologicznych; najbardziej znane angielskie cementy romańskie produkowano z tzw. septari – marglowych konglomeratów w glinach eoceńskich Londynu lub z surowca z formacji kredowych czy jurajskich eksploatowanych wzdłuż wybrzeża. Na kontynencie złoże margli eksploatowano we Francji (znana fabryka cementu naturalnego w Boulogne sur Mer), głównie w jurajskich obszarach Burgundii i z formacji kredowej w okolicach Grenoble. Margle eksploatowane w Alpach Wschodnich pochodziły z formacji jurajskich, kredowych lub trzeciorzędowych (np. rejon Bergamo, Tyrol, rejon Salzburga i Wiednia). Duże i ważne ośrodki produkcji cementów romańskich znajdowały się w Szwajcarii, południowych Niemczech, Czechach i dawnej Galicji, w południowo-wschodniej Polsce. W 1853 roku Rzecznik Stanu Jan Ciechanowski, człowiek wielce zasłużony dla rozwoju cementownictwa na ziemiach polskich (właściciel pierwszej na ziemiach polskich, a piątej w świecie fabryki cementu portlandzkiego, uruchomionej w 1857 roku w Grodźcu), w osadzie Kozioł pod Sławkowem uruchomił fabrykę cementu naturalnego zwanego

„Roman-cementem Ciechanowskiego”. Wypalano go w piecu szybowym z miejscowego margla dolomitowego i przemiałano w młynie żarnowym. Cement ten miał kolor brunatny, twardniał bardzo wolno tak na powietrzu jak i w wodzie. Wykorzystywano go głównie do tynkowania ścian narażonych na wilgoć. Po raz pierwszy owego krajowego cementu użyto do zapraw przy wznoszeniu budynku Ziemińskiego Towarzystwa Kredytowego w Warszawie, po uprzednim dokonaniu całego szeregu badań wytrzymałościowych. Używano go także do produkcji betonów niskich marek.



Rys. 1. Przykładowy piec szybowy

Oprócz wymienionej fabryki powstawały i inne (np. w okolicach Lwowa), wykorzystujące miejscowe zasoby surowcowe, które zaopatrywały w cement romański okoliczne warsztaty rzemieślnicze, produkujące seryjnie różnorakie detale architektoniczne. W procesie wytwarzania cementu romańskiego margle pokruszone na duże kawałki wypalano prawie wyłącznie w piecach szybowych, mimo że można było do tego celu wykorzystywać także piece komorowe, kręgowo-rotacyjne. Stosowano piec szybowy przesypkowy (warstwa margla, warstwa paliwa, warstwa margla itd.) lub z zewnętrznymi paleniskami. Szczegóły konstrukcyjne i wielkość tych pieców była różna (rys. 1).

Piec opalano węglem, koksem, drzewem oraz torfem. Wypał prowadzono w temperaturze poniżej temperatury zeszklenia, czyli 800-1200°C, w zależności od składu chemicznego surowca. Kontrola procesu wypału w tych urządzeniach była z oczywistych względów bardzo utrudniona. W okolicach, gdzie nie było złóż margli o odpowiednim składzie, można było produkować cement romański ze sztucznie zestawionej mieszaniny surowców, składającej się z wapienia lub wapienia marglistego i gliny. W tym przypadku mieszaninę zestawiano się przez zmieszanie i zmielenie surowców, a następnie formowanie brykietów, które ładowano do pieca szybowego. Koszt cementu romańskiego otrzymywanego omawianym sposobem był oczywiście odpowiednio wyższy i w tym czasie stanowił wystarczającą barierę dla rozwoju tej produkcji.

Cement romański nie gasił się w kontakcie z wodą, dlatego też wyprodukowany klinkier mielono na drobny

Fot. 1. Krakowska szkoła miejska z lat 1879-1914



Fot. 2. Krakowska szkoła miejska z lat 1879-1914



kilogramowe worki jutowe. Wraz z rozwojem produkcji cementu romańskiego opracowano także normy, w których zawarte były wymagania co do jego jakości (między innymi: czasu wiązania, stałości objętości, stopnia rozdrobnienia, itp.). Ujednolicono także sposób jego pakowania, przechowywania i transportu. Cementy romańskie posiadające ciepły kolor – zmieniający się od żółtego do brązowego, w zależności od domieszek – urzeczywistniły marzenia architektów i budowniczych przełomu wieków. Były one podstawowymi i kluczowymi materiałami budowlanymi używanymi do masowej i taniej prefabrykacji elementów ornamentowych (woluty i gzymsy, głowy lwów i kariatydy, obramienia okien i bonia) oraz do pokrywania fasad elewacji budynków z okresu europejskiego historyzmu i Art Nouveau (XIX/pocz. XX w.). Był to czas gwałtownego rozwoju urbanistycznego i wciąż odgrywa zasadniczą rolę w estetycznym wyglądzie centralnych obszarów większości miast europejskich.

Podobnie działo się w naszym Królewskim Mieście Krakowie. Spacerując jego ulicami na każdym kroku widzimy kamienice i budowle użyteczności publicznej pokryte tynkami i ozdobione elementami ornamentowymi wykonanymi z cementu romańskiego. Wystarczy wymienić monumentalny gmach Teatru Miejskiego (im. Juliusza Słowackiego), szkoły miejskie Krakowa powstałe w latach 1879-1914 (fot. 1 i 2) (głównie wg. projektów Jana Zawiejskiego), dawną Akademię Handlową przy ulicy Kapucyńskiej, dom „Pod Pajakiem” przy ulicy Karmelickiej (wg. projektu Teodora Talowskiego), budynek byłej Komunalnej Kasy Oszczędności Miasta Krakowa przy ul. Szpitalnej (wg. projektu Karola Borkowskiego) i wiele, wiele innych. Przepiękne sgraffita, które zdobią niektóre krakowskie kamienice, w większości przypadków wykonane zostały na tynkach romańskich.

Ówczesne odlewy produkowane były w elastycznych formach wykonywanych z kleju zwierzęcego. Formy te były bardzo wrażliwe na działanie wilgoci. Szybkie wiązanie, które stanowi charakterystyczną właściwość cementu romańskiego, pozwalało na wyjmowanie od-

lewów w krótkim czasie po zalaniu formy, umożliwiając wielokrotne jej użycie. W celu ograniczenia ciężaru odlewy były zazwyczaj puste. Do muru przytwierdzano je za pomocą kotew z kutego żelaza. Elementów z cementu romańskiego do około 1900 roku nie malowano. W późniejszym okresie elementy dekoracyjne były malowane zgodnie z koncepcją kolorystyczną elewacji. Wyprawy romańskie miały przewagę wyższej trwałości w ekspozycji zewnętrznej niż sztukaterie gipsowe, będąc jednocześnie znacznie tańszymi niż terakota lub blacha cynkowa. Drobne rysy na powierzchniach, tworzące nieregularną sieć, są charakterystyczną cechą wszystkich tynków i odlewów wykonanych z cementu romańskiego. Wynikają one ze zwykłego skurczu w czasie wysychania i generalnie nie prowadzą do zniszczeń.

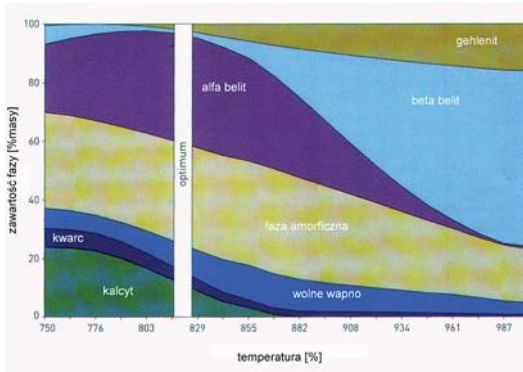
Po ponadstuletniej ekspozycji zewnętrznej dekoracje elewacyjne są zazwyczaj zachowane w dobrym stanie, co powinno być wystarczającym powodem dla środowisk konserwatorskich do zwrócenia szczególnej uwagi na omawiany materiał. Nie ma bowiem wielu zabytkowych materiałów, które byłyby tak bardzo niedoceniane i niewłaściwie restaurowane jak sztukaterie romańskie.

Współczesna technologia wytwarzania cementu romańskiego

W części pierwszej artykułu opisano rozwiązania wytwarzania cementu romańskiego w okresie rozwoju produkcji i stosowania tego spoiwa na przełomie XIX i XX wieku, w okresie europejskiego historyzmu i Art Nouveau. Technologie uwzględniały, w zależności od rozwiązań technicznych i surowcowych, produkcję cementu romańskiego przy wykorzystaniu pieców szybowych, tunelowych lub obrotowych. W zależności od możliwości surowcowych cement produkowano z naturalnych margli wypalanych w postaci brył, a następnie mielonych w młynach żarnowych. W przypadku braku surowca pełnego, tj. margla naturalnego niewymagającego korekcyj skład, uwzględniano technologię korekcyj skład margli ilastych odpowiednim dodatkiem surowca glinonośnego, zapewniającym korzystną proporcję tlenków w cemencie i dobre jego właściwości.

Wbrew podanym pozornie prostym założeniom technologii produkcji cementu romańskiego, proces wytwarzania dobrego jakościowo cementu romańskiego jest skomplikowany. Z jednej strony z uwagi na doskonałe geochemiczne wymieszanie tlenków w naturalnym surowcu „pełnym”, proces syntezy zachodzi z dużą szybkością poniżej temperatury spiekania, bez udziału fazy ciekłej. W czasie wypału margli następuje rozkład kalcytu do wapna, odwodnienie i rozkład minerałów ilastych oraz reakcje produktów tych procesów z utworzeniem amorficznych połączeń glinianów i żelazianów wapniowych oraz krzemianu dwuwapniowego głównie jako reaktywnego α - C_2S . Jak wynika z rysunku 2 istnieje bardzo wąski przedział temperatur, dla których uzyskuje się produkt o optymalnym stopniu przereagowania surowca i najkorzystniejszej aktywności hydraulicznej. Zbyt wysoka temperatura wypału prowadzi do „przepalenia” surowca z utworzeniem niereaktywnego gehlenitu i słabo reaktywnego belitu β - C_2S . Zbyt niska temperatura nie zapewnia pełnego stopnia syntezy materiału. Ponadto wydajność procesu prażenia określa czas wypału. Historyczne zalecenia, odnoszące

się do produkcji cementów romańskich podkreślają, że dobre cementy powinny zawierać pewne ilości kalcytu, a przepalony materiał z dużą ilością wolnego wapna daje gorszy produkt. Optimum procesu prażenia margli w produkcji cementów romańskich może zmieniać się w zależności od składu mineralnego surowca, temperaturowych warunków prażenia oraz sposobu przygotowania materiału do pieca. Rozwiązania tych problemów i wyznaczenie optymalnych warunków prażenia margli ilastych jest więc zagadnieniem bardzo złożonym.



Rys. 2. Zmiany składu fazowego margla w procesie wypalania

W okresie wspomnianego rozkwitu produkcji cementu romańskiego dominowały rozwiązania z zastosowaniem pieców szybowych z wykorzystaniem margli „zupełnych” kawałkowych. Była to technologia stosunkowo kosztowna i w krótkim czasie przy gwałtownym rozwoju technologii produkcji klinkieru portlandzkiego z wykorzystaniem pieców obrotowych taka technologia produkcji klinkieru stawała się nieopłacalna, a rynek został zdominowany przez cement portlandzki.

Obecne plany powrotu do produkcji i stosowania cementu romańskiego w budownictwie architektonicznym muszą uwzględniać sposób i koszty wytwarzania takiego spoiwa. Podjęcie tradycyjnej XIX-wiecznej technologii produkcji cementu romańskiego z naturalnych margli prażonych w piecach okresowych szybowych jest zagadnieniem bardzo trudnym. Brak jest literatury i opisu doświadczeń procesu wypalania w piecach szybowych kawałkowego surowca marglistego do produkcji cementu romańskiego. Próby realizacji takiego przedsięwzięcia zrealizowane w ramach europejskiego projektu badawczego „ROCEM”, potwierdziły skalę trudności odtworzenia takiej technologii. Sprawę komplikuje wysoki koszt procesu prażenia.



Fot. 3. Granulat margla polskiego do wypalania klinkieru romańskiego

Analizując możliwości produkcji cementu romańskiego w celu pokrycia zapotrzebowania rynku krajowego i europejskiego, tańszego produktu o odpowiedniej jakości, uwzględniono wykorzystanie wydajnego i efektywniejszego pieca obrotowego. Potwierdzono to

produkując cement romański w piecach obrotowych, w Zakładzie Doświadczalnym OMMB w Krakowie. Uruchomienie produkcji tego cementu w naszym Instytucie poprzedziły wieloletnie prace badawcze, prowadzone we współpracy w ramach wspomnianego europejskiego projektu badawczego „ROCEM”. Obecnie zdolność produkcyjna cementu romańskiego w OMMB przewidzianego dla odbiorców polskich i zagranicznych wynosi do 1000 ton rocznie cementu.

Rozwiązania technologiczne produkcji cementu romańskiego w OMMB w Krakowie

Podstawą technologii produkcji cementu romańskiego w OMMB w Krakowie jest prażenie (kalcynacja) naturalnego surowca zupełnego w postaci margli ilastych. Charakterystykę chemiczną stosowanego surowca, margla krajowego zamieszczono w tabeli 1. W tabeli tej podano także dla porównania, skład chemiczny margla austriackiego, stosowanego do produkcji cementu romańskiego w OMMB dla potrzeb odbiorców austriackich.

Właściwość	Margiel polski	Margiel austriacki
	Zawartość margla % masy	
Strata prażenia	29,97	29,85
SiO ₂	25,78	22,89
Al ₂ O ₃	5,34	6,90
Fe ₂ O ₃	1,68	2,83
CaO	34,62	33,07
MgO	1,18	2,15
SO ₃	0,12	0,06
Na ₂ O	0,11	0,45
K ₂ O	1,05	1,54
Cl	0,002	0,007

Tab. 1. Przeciętne składy chemiczne margli naturalnych do produkcji cementu romańskiego

Sposób produkcji cementu romańskiego z margla, obejmował wypalanie surowca kawałkowego o granulacji od 3 do 20 mm lub materiału zmielonego i zgranulowanego przed procesem prażenia w piecu.

Produkcja cementu romańskiego z surowca kawałkowego	Produkcja cementu romańskiego z granulatu
1. Kruszenie i odsiewanie frakcji ziarn 3-20 mm	1. Suszenie drobnej frakcji do 3 mm
2. Suszenie	2. Mielenie
3. Dozowanie do pieca	3. Granulowanie
4. Prażenie w piecu obrotowym	4. Suszenie granulatu
5. Mielenie	5. Dozowanie do pieca
	6. Prażenie w piecu obrotowym
	7. Mielenie

Tab. 2. Etapy produkcji cementu romańskiego

Sposób ten pozwala na wykorzystanie do produkcji bardzo drobnych frakcji margla, które z uwagi na wyższą zawartość minerałów ilastych dały lepszy produkt. Takie rozwiązanie produkcji umożliwia również na życzenie odbiorców, korekcie składu chemicznego margla w kierunku zmiany charakterystyki produktu, w zakresie cech wytrzymałości, urabialności koloru. Etapy produkcji cementu romańskiego z wykorzystaniem surowca kawałkowego i granulatu podano w tabeli 2.

Zdjęcia materiałów przygotowanych do prażenia pokazano na fotografiach 3 i 4.

Według schematu produkcji cementu romańskiego (tab. 2), proces prażenia margli realizowany jest w dwóch pie-

Fot. 4. Polski, naturalny margiel kawałkowy do wypalania klinkieru romańskiego



Fot. 7 „Duży” piec do wypalania klinkieru romańskiego

Mały piec
<ul style="list-style-type: none"> • Typ pieca: piec obrotowy, bez zewnętrznego wymiennika ciepła z krótką strefą chłodzenia • Wymiary: 0,39/0,54 x 7 m • Wydajność: 50 – 60 kg/h materiału • Obroty pieca: 0,5 - 1,5 obr/min • Paliwo: olej opałowy • Temperatura wypalania: ok. 860°C
Duży piec
<ul style="list-style-type: none"> • Typ pieca: piec obrotowy, bez zewnętrznego wymiennika ciepła z chłodnikiem obrotowym. • Wymiary: 1,25 x 16 m • Wydajność: 500 – 600 kg/h materiału • Obroty pieca: 0,5 - 1,5 obr/min • Paliwo: olej opałowy • Temperatura wypalania: ok. 860°C



Fot. 8 „Duży” piec do wypalania klinkieru romańskiego – strefa spiekania; pomiar temperatury



Fot. 9 „Mały” piec do wypalania klinkieru romańskiego - materiał w strefie spiekania



Fot. 10 „Mały” piec do wypalania klinkieru romańskiego - materiał przy wylocie z pieca

Tab. 3. Parametry techniczne pieców obrotowych oraz warunki wypalania cementu romańskiego



Fot. 5 „Mały” piec do wypalania klinkieru romańskiego



Fot. 6 „Mały” piec do wypalania klinkieru romańskiego – strefa spiekania; pomiar temperatury

ch obrotowych, których parametry techniczne zestawiono w tabeli 3 i pokazano na fotografiach 5 – 10. „Mały” piec o wydajności ok. 35-40 kg/h wykorzystywany jest do prac badawczych nad doskonaleniem technologii produkcji cementu romańskiego oraz do produkcji mniejszych ilości cementu romańskiego, tj. do ok. 200 kg. Natomiast duży piec o wydajności ok. 350-400 kg/h stosowany jest do produkcji większych partii cementu.

W numerze 2/08 magazynu ukaze się II część artykułu. W niej m.in. o właściwościach polskiego cementu romańskiego oraz dzień dzisiejszy i przyszłość cementu romańskiego.