

Wykorzystanie odpadów i ubocznych produktów przemysłowych a możliwości zmniejszenia emisji CO₂ w przemyśle cementowym – badania przemysłowe

The use of waste and industrial by-products and possibilities of reducing CO₂ emission in the cement industry – industrial trials

Tomasz Baran

Łukasiewicz Research Network, Institute of Ceramics and Building Materials, Division of Glass and Building Materials in Krakow

e-mail: t.baran@icimb.pl

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było przedstawienie możliwości znacznego zmniejszenia emisji dwutlenku węgla w procesie produkcji cementów wieloskładnikowych, poprzez stosowanie w ich składzie dużych ilości ubocznych produktów przemysłowych. Równocześnie przedstawiono możliwości ograniczenia emisji CO₂ w produkcji klinkieru portlandzkiego, w wyniku stosowania surowców zawierających związki wapnia, inne niż węglanowe. Ponadto przedstawiono wykorzystanie do produkcji klinkieru paliw alternatywnych, zawierających biomasę, której spalania nie wlicza się do emisji CO₂. Zastąpienie 1% masy CaO w zestawie surowcowym w formie węglanu, powoduje zmniejszenie emisji o 8 kg CO₂ na Mg klinkieru. Zmniejszenie emisji CO₂ sprawdzono i potwierdzono w warunkach produkcji przemysłowej klinkieru, dla zestawów surowcowych zawierających wapno pokarbidowe, lub popiół lotny wapienny. Przeprowadzone próby przemysłowe wykazały, że stosowanie 2÷5% dodatku popiołu lotnego wapiennego z Bełchatowa w składzie zestawu surowcowego, pozwala na ograniczenie emisji CO₂ o 4,0÷10,3 kg CO₂ na Mg klinkieru. Zastosowanie dodatku 2÷5% wapna pokarbidowego w składzie zestawu surowcowego zmniejsza emisję CO₂ o 9,5÷23,9 kg CO₂ na Mg klinkieru. Rozwój produkcji cementów wieloskładnikowych, z dużą ilością ubocznych produktów przemysłowych, wydaje się zasadniczym rozwiązaniem na najbliższe lata. Pozwala to na znaczne zmniejszenie emisji CO₂ w przemyśle cementowym oraz w produkcji betonu.

Słowa kluczowe: emisja CO₂, uboczne produkty przemysłowe, cement wieloskładnikowy, paliwa alternatywne, popiół lotny wapienny, wapno pokarbidowe, próba przemysłowa

Summary

This article aims to present the possibility of reducing CO₂ emission in the composite cement production, by using large amounts of industrial by-products and to present the possibility of reducing CO₂ emission in the process of Portland clinker synthesis. The last one will be the result of using raw materials containing calcium compounds other than carbonates and the use of alternative fuels containing biomass for the synthesis of clinker, the combustion of which is not included in the CO₂ emission balance. Replacing one mass % of CaO in the raw mix as limestone, reduces the emission by 8 kg CO₂ per Mg of clinker. The reduction of CO₂ emissions was evaluated and confirmed by industrial production trial. Clinker was produced using raw materials containing carbide lime or limestone fly ash. The results of the trial showed, that the use of 2%÷5% of Bełchatów calcareous fly ash in the composition of the raw mix, allows of reducing the emission by 4.0÷10.3 kg of CO₂ per Mg of Portland clinker. The use of 2%÷5% of carbide lime in the composition of the raw mix leads to emission reduction by 9.5÷23.9 kg of CO₂ per Mg of Portland clinker. On the other hand, the development of composite cement production with a large amount of industrial by-products, seems to be the basic solution for the coming years, allowing a significant reduction of CO₂ emission in the cement industry and in the concrete production.

Keywords: CO₂ emission, industrial by-products, composite cement, alternative fuel, calcareous fly ash, carbide lime, industrial trials

1. Wprowadzenie

Zmniejszenie emisji gazów i pyłu oraz ilości odpadów z przemysłowych procesów technologicznych jest podstawowym celem strategii zrównoważonego rozwoju. Uzasadnia to skala oddziaływania wymienionych czynników na środowisko i rozwój warunków cywilizacyjnych człowieka. Problem dotyczy rozwoju technologii w powiązaniu z warunkami oddziaływania procesów produkcyjnych na środowisko. W związku z tym ten rozwój ma zintegrowany wymiar gospodarczy i społeczny.

Przez pojęcie strategii zrównoważonego rozwoju należy rozumieć rozwój gospodarczy, z równoczesnym zachowaniem lub nawet re-witalizacją stanu środowiska naturalnego. Korzystna ekologicznie relacja pomiędzy procesami wytwórczymi, a stanem środowiska naturalnego musi być związana z ograniczeniem i ścisłą kontrolą emisji składników szkodliwych z procesów produkcyjnych oraz, co należy podkreślić, z wyrobów.

Skala emisji składników szkodliwych powstających w procesach produkcyjnych obejmuje powstawanie odpadów oraz emisję gazów i pyłu do atmosfery, a ścieków do gleby i wód. Oddziaływanie wyrobów związane jest z emisją składników szkodliwych oraz właściwościami wyrobu, kształtującymi jego trwałość i bezpieczeństwo użytkowania.

Wymienione szkodliwe oddziaływania procesów produkcji i wyrobów na człowieka i środowisko można skutecznie kształtować poprzez rozwój nowoczesnych, ekologicznych technologii oraz kontrolę cech użytkowych wyrobów związanych z oddziaływaniem na środowisko.

W zakresie emisji gazów i pyłu funkcjonują już dokumenty dotyczące ograniczeń tego rodzaju emisji (1,2). Reguluje się również w skali regionalnej, dla warunków krajowych problem składowania i gospodarczego wykorzystania odpadów. Dla wyrobów uwzględnia się w normach i dokumentach technicznych nowe wymagania dotyczące bezpiecznego użytkowania, w tym oddziaływania składników szkodliwych, co jest podstawą zharmonizowanych norm dla wyrobów wolnorynkowych ze znakiem CE.

W niniejszej pracy przedstawiono zintegrowane działania, związane ze zmniejszaniem szkodliwego oddziaływania przemysłu cementowego na środowisko i człowieka. Omówiono emisję gazów i pyłu do atmosfery, w ciągu ostatnich 17 lat. Przedstawiono także możliwości wykorzystania ubocznych produktów przemysłowych, w procesie produkcji klinkieru portlandzkiego i cementu. Uwzględniono równoczesne zmniejszenie emisji dwutlenku węgla do atmosfery.

2. Emisja gazów i pyłu w procesie produkcji cementu

Przemysł cementowy zaliczany jest do gałęzi gospodarczych o dużym zużyciu energii, na jednostkę produkcji i co z tym się wiąże, o potencjalnie dużym wskaźniku emisji gazów: NO_x , SO_2 , CO_2 , CO

1. Introduction

The reduction of gas and dust emissions, as well as the amount of wastes from industrial technological processes, is the basic goal of the sustainable development strategy. This justifies the scale of the impact of these factors on the environment and conditions for the development of human civilization. The problem concerns the development of technology in connection with the impact conditions of production processes on the environment. Therefore, this development has an integrated economic and social meaning.

The concept of sustainable development strategy should be understood as economic development with simultaneous maintenance or even revitalization of the natural environment. The ecologically beneficial relationship between the manufacturing processes and the state of the natural environment must be associated with the limitation and strict control of the harmful components emission from the production processes and, which should be emphasized, from products.

The scale of the emission of harmful components from production processes includes waste generation as well as the emission of gases and dust into the atmosphere, and sewage introduction into soil and water. The impact of products is related to the emission of harmful components and properties of the product shaping its durability and safety of use.

The aforementioned harmful effects of production processes and products on human beings and the environment can be effectively shaped by the development of modern, ecological technologies and the control of product performance related to the impact on the environment.

In terms of gas and dust emissions, there are already restrictive documents concerning the required limitations (1,2). The problem of storage and waste management is also determined on a regional scale, in line with the national conditions. For products, the standards and technical documents take into account new requirements for the safety of use, including the impact of harmful components, which is the basis of harmonized standards for market products with the CE mark.

This paper presents the integrated activities related to the reduction of harmful effects of the cement industry on the environment and human bodies. The emission of gases and dust into the atmosphere in Poland during the last 17 years was discussed. The possibilities of the usage of industrial by-products in the production of Portland clinker and cement, with simultaneous reduction of CO_2 emission into the atmosphere, will be also presented.

2. Emission of gases and dust in the cement production process

The cement industry is classified as an industrial sector with high energy consumption per production unit and therefore with a potentially high rate of gas emissions: NO_x , SO_2 , CO_2 , CO as

oraz pyłów i metali ciężkich, do atmosfery (3-5). Wprowadzone są ograniczenia z tytułu emisji składników szkodliwych do atmosfery (1,2). Zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych w procesie produkcji cementu, jest jednym z najważniejszych zadań przemysłu cementowego. Problem jest szczególnie ważny w przypadku emisji CO₂, co do którego, wprowadzane są coraz ostrzejsze limity emisji i groźba wysokich opłat z tytułu ich przekroczenia.

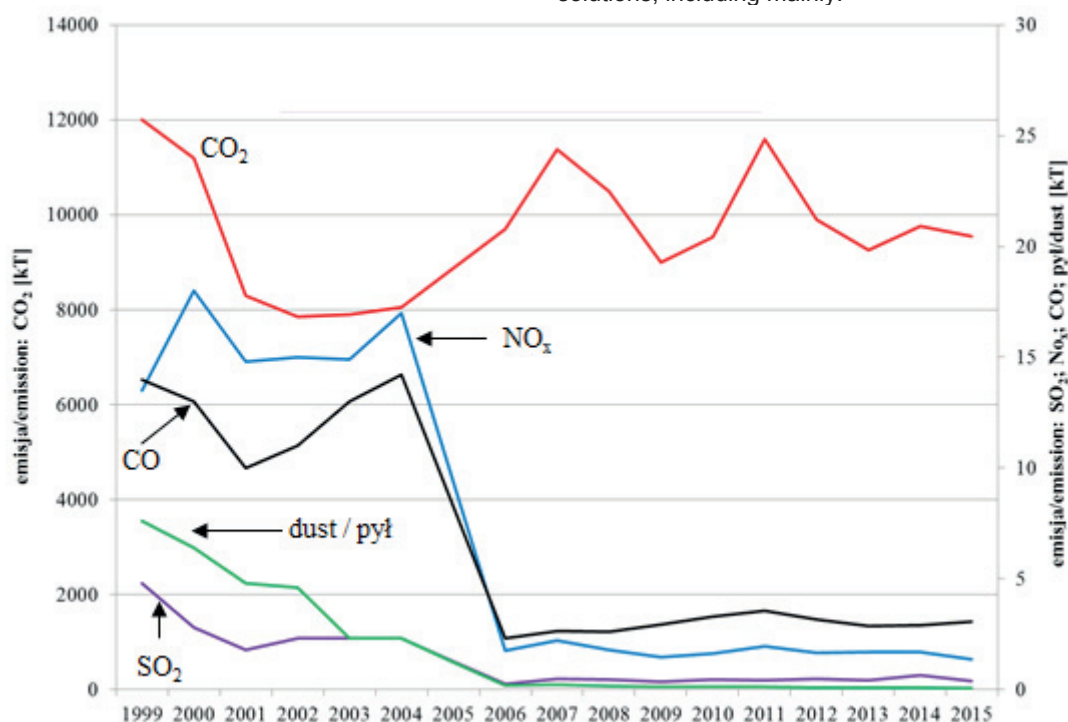
Emisję gazów i pyłów w polskim przemyśle cementowych w ostatnich siedemnastu latach, przedstawiono na rysunku 1. Pokazane na rys. 1 krzywe obrazują dużą efektywność przemysłu cementowego, w zakresie zmniejszenia emisji NO_x, SO₂, CO oraz pyłów. Monitorowane poziomy emisji tych gazów i pyłów, spełniają z dużą rezerwą bardzo ostre wymagania Dyrektyw Europejskich (1,2). Natomiast emisja CO₂ – rysunek 1, zmienia się w bardzo małym zakresie i wynosi w ostatnich latach około 11 milionów ton rocznie, przyjmując wielkość około 800 kg CO₂, na tonę klinkieru – rysunek 2. Tak duża emisja CO₂ zmusza do wdrażania rozwiązań w produkcji klinkieru portlandzkiego i cementu, ograniczających ten poziom. Na rysunku 2 przedstawiono emisję CO₂ w Polsce, w ostatnich 12 latach, przypadającą na jednostkę wyprodukowanego klinkieru portlandzkiego. Na rysunku 3 emisję CO₂ przeliczono na jednostkę wyprodukowanego cementu.

Analizując poziomy emisji, pokazane na rysunkach 2 i 3, można stwierdzić, że emisja CO₂, przypadająca na tonę cementu w Polsce, jest mniejsza o około 200 kg, w porównaniu do klinkieru portlandzkiego. Taki stopień zmniejszenia emisji CO₂ na jednostkę wyprodukowanego cementu, wynika z obniżenia emisji CO₂ w procesie wypalania klinkieru portlandzkiego oraz z obniżenia udziału klinkieru portlandzkiego, w składzie cementu. Jest to głównie spowodowane produkcją cementów wieloskładnikowych CEM

well as dust and heavy metals into the atmosphere (3-5). Limits for the emission of harmful components into the atmosphere are introduced (1,2). Reduction of the greenhouse gas emissions in the cement production process is one of the most important tasks of the cement industry. The problem is particularly important in the case of CO₂ emission, where increasingly stricter emission limits and high charges for exceeding them are introduced.

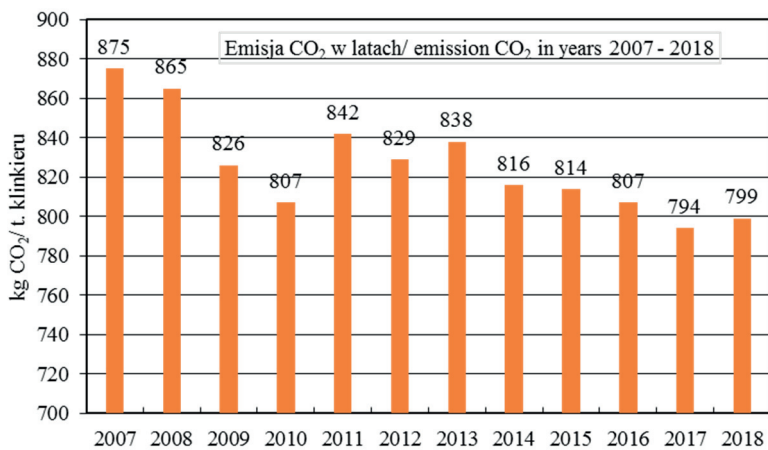
Gas and dust emissions in the Polish cement industry in the last seventeen years are shown in Fig. 1. The graphs presented in Fig. 1 show the efficiency of the cement industry in the reduction of NO_x, SO₂, CO and dust emissions. The monitored emission levels of these gases and dust meet, with great reserve, the very strict requirements of the European Directives (1,2). On the other hand, CO₂ emission – Fig. 1, changes to a very small extent and in the recent years, amounts to approx. 11 million tonnes per year, assuming the quantity of approx. 800 kg CO₂ per ton of clinker – Fig. 2. Such a high level of CO₂ emission forces to implement solutions in the production of Portland clinker and cement which will limit this level. Fig. 2 shows CO₂ emission in Poland in the last 12 years, per tonne of produced Portland clinker. Fig. 3 shows CO₂ emission per tonne of cement produced.

Analyzing the emission levels shown in Figs. 2 and 3, it can be concluded that CO₂ emission per tonne of cement in Poland is lower by approx. 200 kg, compared to the Portland clinker. This level of CO₂ reduction per unit of cement is related to the decrease of Portland clinker content in the cement composition, mainly through the production of linked with low-emission CEM II + CEM V cements with additives (7). Integrated actions of the cement industry towards CO₂ emission reduction, concerns the range of solutions, including mainly:



Rys. 1. Emisja gazów i pyłów w krajowym przemyśle cementowym (6)

Fig. 1. Gas and dust emissions in the domestic cement industry (6)



Rys. 2. Emisja CO₂ z procesu produkcji klinkieru portlandzkiego w Polsce w latach 2007-2018 (6)

Fig. 2. CO₂ emission from the Portland clinker production process in Poland in 2007-2018 (6)

II+CEM V, związanych z małą emisją (7). Zintegrowane działania przemysłu cementowego w kierunku obniżenia emisji CO₂ uwzględniają szereg rozwiązań, w tym głównie:

- ograniczenie zawartości w cemencie klinkieru portlandzkiego związanego z dużą emisją i jego zastąpienie ubocznymi produktami przemysłowymi, do których przede wszystkim należą popioły lotne, granulowany żużel wielkopiecowy i mielony wapień. Jest to związane z rozwojem produkcji cementów wieloskładnikowych CEM II+CEM V,
- stosowanie paliw zastępczych, zwanych alternatywnymi, zawierających w swoim składzie biopaliwa, o zerowej emisji CO₂,
- rozwój technologii energooszczędnych, o małej zasadowości klinkierów: belitowych, siarczonożelazianowych, glinowych, które mają mały wskaźnik emisji CO₂ na jednostkę produktu.

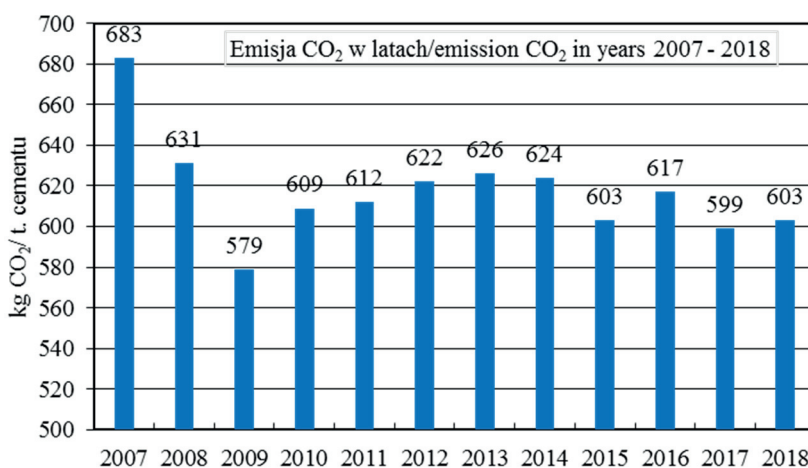
Szczególnie obiecującymi są rozwiązania związane z wykorzystaniem do produkcji cementu paliw alternatywnych i ubocznych produktów przemysłowych (7,8).

Rozwiązania te łączą efekty związane z ograniczeniem emisji CO₂ oraz NO_x do atmosfery, a także efekty gospodarczo-społeczne wynikające z odzysku surowców odpadowych z innych gałęzi gospodarki.

Produkcja cementów wieloskładnikowych CEM II+CEM V stwarza możliwości znacznego zmniejszenia emisji CO₂ do atmosfery, z równoczesną poprawą efektywności ekonomicznej produkcji cementów. W przeważającej ilości są to cenne surowce odpadowe, których wykorzystanie w procesie produkcji cementu przynosi znaczne korzyści gospodarcze, związane ze zmniejszeniem kosztów składowania i ochrony zasobów naturalnych surowców i paliw kopalnych.

- limiting the content of high-emission Portland clinker in cement and replacing it with industrial by-products – fly ash, granulated blast furnace slag and ground limestone – development of the production of cements of the series CEM II ÷ CEM V,
- the use of alternative fuels containing biofuels with zero CO₂ emission,
- development of energy-saving low-alkaline clinker technologies: belite, sulphoaluminate, brownmillerite with a low CO₂ emission rate per product unit.

Solutions related to the use of alternative fuels and industrial by-products for cement production are particularly promising (7,8). These solutions combine the effects related to the reduction of CO₂ and NO_x emissions into the atmosphere, as well as economic and social effects resulting from the recovery of waste materials from other industries.



Rys. 3. Emisja CO₂ z procesu produkcji cementu w Polsce w latach 2007-2018 (6)

Fig. 3. CO₂ emission from the cement production process in Poland in 2007-2018 (6)

The production of the series CEM II ÷ CEM V cements creates the possibility of a significant reduction of CO₂ emission to the atmosphere, while improving the economic efficiency of cement production. Most of them are valuable waste materials, the use of which in the cement production generates the measurable economic effects, related to the cost reduction of storage and protection of natural resources and fuels.

In the strategy of the cement industry, concerning the reduction of CO₂ emission, a special role is assigned to alternative fuels, produced from combustible parts of municipal and industrial waste. The process conditions in rotary kiln for Portland clinker production allow for the safe combustion, with the use of calorific value, of municipal, animal and industrial waste, with the provision of extremely low levels of gas and dust emissions.

W strategii przemysłu cementowego, w zmniejszeniu emisji CO₂ szczególną rolę przypisuje się paliwom alternatywnym, otrzymanych ze zmieszania palnych odpadów komunalnych i przemysłowych. Warunki procesowe w piecu do produkcji klinkieru portlandzkiego pozwalają na ich bezpieczne spalanie, z wykorzystaniem wartości opałowej i zapewnieniem bardzo małych poziomów emisji gazów i pyłów.

3. Wykorzystanie surowców odpadowych w przemyśle cementowym

Rozwiązania technologiczne produkcji klinkieru cementowego i cementu pozwalają na efektywne i gospodarcze wykorzystanie dużych ilości ubocznych produktów przemysłowych, z innych gałęzi gospodarki, w tym odpadów niebezpiecznych. W procesie produkcji klinkieru portlandzkiego wykorzystuje się odpadowe surowce i paliwa alternatywne, natomiast w procesie produkcji cementu stosuje się uboczne produkty przemysłowe, jako składniki główne cementów powszechnego użytku, spełniających wymagania normy PN-EN 197-1:2012 (9).

3.1. Rodzaje i zużycie składników nieklinkierowych w cemencie w Polsce

Rozwój produkcji cementów wieloskładnikowych CEM II=CEM V z małą zawartością klinkieru cementowego, wydaje się podstawowym rozwiązaniem na najbliższe lata. Technologia ta pozwala na znaczne zmniejszenie emisji CO₂ w przemyśle cementowym. Możliwość szybkiego rozwoju cementów wieloskładnikowych należy wiązać z szeregiem czynników:

- efektami wynikającymi ze zmniejszenia kosztów produkcji tego rodzaju cementów,
- efektami ekologicznymi związanymi z ograniczeniem emisji CO₂ i korzystnym wykorzystaniem surowców odpadowych,

Tablica 1 / Table 1

ZUŻYCIE NIEKLINKIEROWYCH SKŁADNIKÓW W PRODUKCJI CEMENTU

USE OF NON-CLINKER COMPONENTS IN CEMENT PRODUCTION

Rok/ Year	Produkcja cementu Cement production	Żużel granulowany Blastfurnace slag S	Popiół lotny Fly ash V	Wapień Limestone LL	Zużycie dodatków Use of additions	Udział dodatków w produkcji cementu Part of additives in cement production
	tys. ton / thousands of tonnes					%
2005	11853	1210	838	338	2 386	20.13
2006	14617	1591	955	399	2 945	20.15
2007	16654	1861	1264	527	3652	21.93
2008	16973	1833	1465	635	3933	23.17
2009	15197	1264	1463	819	3546	23.33
2010	15572	1287	1530	688	3505	22.51
2011	18667	1547	1716	736	3999	21.42
2012	15643	1344	1397	590	3331	21.29
2013	14456	1185	1182	567	2934	20.30
2014	15447	1387	1040	588	3015	19.52
2015	15665	1612	943	615	3170	20.24
2016	15720	1518	953	599	3070	19.53

3. The use of waste materials in the cement industry

Technological solutions for the Portland clinker and cement production allow for the effective and economic use of the large quantity of industrial by-products from other industries, including hazardous waste. In the production process of Portland clinker, waste raw materials and alternative fuels are used, while the cement production process uses industrial by-products as main components – additives, of common cements, meeting the requirements of EN 197-1: 2012 (9).

3.1. Types and quantity of non-clinker cement components in Poland

The development of the production of the series CEM II=CEM V cements, with a reduced content of cement clinker seems to be the basic solution for the coming years, allowing for a significant reduction of CO₂ emission, in the cement industry. The possibility of rapid development of cements with additives should be associated with a number of factors:

- effects resulting from the lower production costs of this type of cements,
- ecological effects related to the reduction of CO₂ emission and the economic utilization of waste materials,
- introduction of the European standard [pr EN 197-1: 2020-01-07], which allows for the production of new types of cements: CEM II/C and CEM VI, with a high content of non-clinker components (10),
- increasing use of cements with mineral additives in concrete technology.

In Poland, mainly granulated blast furnace slag S, siliceous fly ash V and, to an increasing extent, LL limestone are used as non-

- wprowadzeniem normy europejskiej – pr EN 197-1:2020-01-07], która dopuszcza do produkcji nowe rodzaje cementów: CEM II/C i CEM VI, z dużą zawartością składników nieklinierowych (10),
- coraz większym stosowaniem cementów z dodatkami w technologii betonu.

W Polsce, jako składniki nieklinierowe w składzie cementu, stosowane są głównie: granulowany żużel wielkopiecowy S, popiół lotny krzemionkowy V oraz w coraz większym stopniu wapień LL. Ilościowe zużycie wymienionych składników do produkcji cementów w Polsce w latach 2005 ÷ 2016, zestawiono w tablicy 1. Natomiast na rysunku 4 przedstawiono procentowe zużycie tych dodatków do cementu, tych w latach (6).

W latach 2005-2008 zużycie granulowanego żużla wielkopiecowego do produkcji cementów z dodatkami, było większe w porównaniu z popiołem lotnym krzemionkowym – rysunek 4. W latach 2009-2012 udział popiołu lotnego krzemionkowego w produkcji cementów z dodatkami był większy, w porównaniu z żużlem wielkopiecowym. Wynikało to z trudności pozyskiwania żużla granulowanego na świecie i w kraju – rysunek 4. W latach 2013-2016 znowu udział żużla wielkopiecowego był większy, co należy wiązać z importem tego składnika z zagranicy – rysunek 4 (11). W przypadku popiołu lotnego krzemionkowego od 2007 roku jego udział w cemencie zwiększał się z maksimum w 2010 roku, a następnie ulegał zmniejszeniu, do 2016 roku. Wynikać to może z dodawania popiołu lotnego także do betonu, w celu poprawy właściwości mieszanki betonowej – pompowalność i stwardniałego betonu – trwałość (7,12,13).

Analizując możliwości zwiększenia wykorzystania tych składników cementu i betonu, należy mieć na uwadze zasoby popiołów lotnych i żużla w kraju. Ilości popiołów lotnych krzemionkowych V, spełniających wymagania normy cementowej PN-EN 197-1, są ograniczone (9). Wysokiej jakości popioły pochodzą głównie z dużych zakładów energetyki zawodowej czyli z elektrowni. W mniejszych zakładach energetycznych powstają najczęściej popioły lotne o zbyt dużej zawartości części palnych. Wykorzystanie tych materiałów, jako składnika cementu można zakładać po ich „uzdatnianiu”, poprzez zmniejszenie zawartości części palnych, separację drobniejszych frakcji oraz klasyfikację. Rozwiązania takie, pomimo że kosztowne, są stosowane na świecie, w celu uzyskiwania do produkcji cementu i betonu popiołów o dobrej jakości.

-clinker components in cement manufacturing. The quantitative consumption of the above-mentioned components for the cements production in Poland in 2005÷2016 is summarized in Table 1. Fig. 4 shows the percentage consumption of these cementitious supplementary materials in the recent years (6).

In the years 2005-2008 one can notice a higher percentage consumption of granulated blast furnace slag for the production of blended cements, compared to siliceous fly ash – Fig. 4. In 2009-2012, a greater share of fly ash in the production of cements with additives, compared to the blastfurnace slag, can be observed. This was due to the shortages in granulated blast furnace slag [Fig. 4]. Then, in 2013-2016, again a higher share of granulated blastfurnace slag in cement production was used in Poland, which was associated with the import of slag – Fig. 4 (11). Since 2007, an increase in the share of siliceous fly ash in cement from its maximum in 2010 and then a decrease in its share in cements until 2016 was observed. This may be due to the use of fly ash which is also added directly to the concrete, to improve the properties of the concrete mix – pumpability and hardened concrete – durability (7,12,13).

Analyzing the possibility to increase the use of these cements and concrete components, the resources of fly ash and blast furnace slag in Poland should be considered. The quantity of siliceous fly ashes that meet the requirements of the EN 197-1 cement standard, is limited (9). High-quality ashes are mainly obtained from large power plants. In smaller power plants, fly ash with too high carbon – combustible parts, content is usually produced. The use of these fly ashes as a cement component can be assumed after their „treatment”, by reducing the content of combustible parts, separation of finer fractions and classification. Such solutions, although they are expensive, are implemented around the world, to obtain high-quality ashes for cement and concrete production.

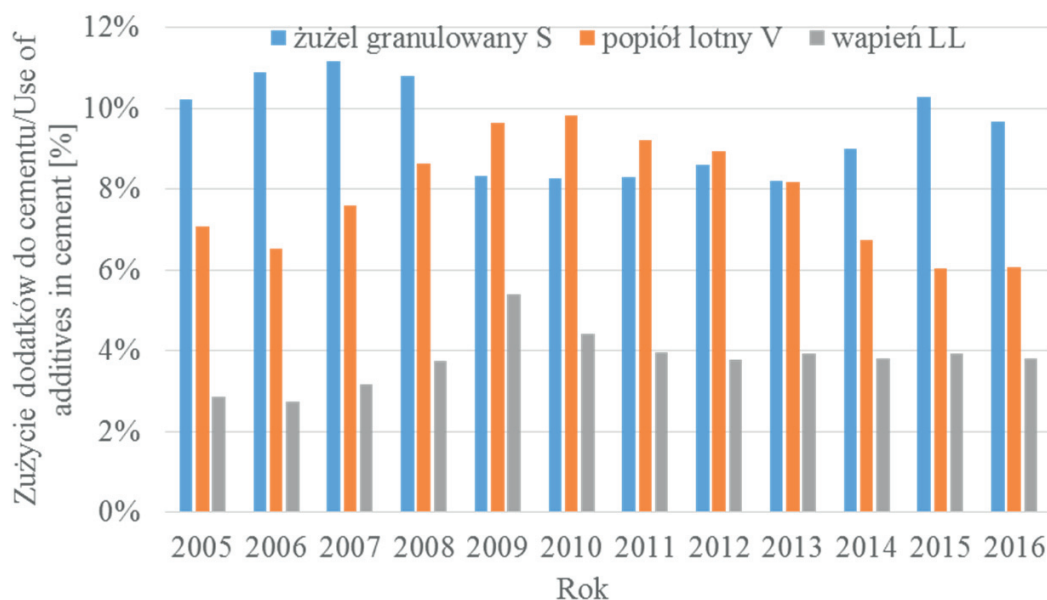


Fig. 4. The use of mineral additives in cement production in Poland (6)

Rys. 4. Zużycie dodatków mineralnych w produkcji cementów w Polsce (6)

Przedmiotem zainteresowania przemysłu cementowego mogą być również bardzo duże ilości mieszanin żużlowo-popiołowych, zdeponowanych „na mokro” na składowiskach zakładów energetyki zawodowej. Surowiec ten, po uzdatnieniu poprzez selektywną eksploatację i separację frakcji żużlowej, może spełniać wymagania stawiane w normie PN-EN 197-1 dla popiołu lotnego krzemionkowego V, jako głównego składnika cementu.

Dostępność popiołów lotnych krzemionkowych ogranicza również przechodzenie na nowe technologie spalania węgla, w paleniskach fluidalnych. Produkty spalania w takich kotłach nie są dopuszczone przez normy PN-EN 197-1 (9) i PN-EN 450-1 (14) do stosowania, jako składnik cementu i betonu.

Duże możliwości rozszerzenia źródeł popiołów lotnych, jako składnika cementu, stwarzają popioły lotne wapienne W, powstające ze spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych (15). Norma PN-EN 197-1 wymienia ten rodzaj popiołu, jako składnik pucolanowo-hydrauliczny cementu. W perspektywie, przy wzrastającym deficycie popiołów lotnych krzemionkowych V, można zakładać wzrost zainteresowania przemysłu cementowego tym rodzajem popiołu lotnego. Należy podkreślić bardzo dużą dostępność tego surowca, szacowaną na około 4,5 mln ton rocznie.

Możliwości pozyskiwania wyraźnie zwiększonych ilości granulowanego żużla wielkopieczowego w Polsce stają się również problematyczne. Wykorzystanie w 2007 roku 1,86 mln ton granulowanego żużla wielkopieczowego, wiązało się już ze znacznym importem tego odpadu (11). Duże ilości tego surowca występują natomiast w Indiach (16).

Ograniczona dostępność popiołu lotnego krzemionkowego V granulowanego żużla wielkopieczowego S może rozwiązać wykorzystanie wapienia do wytwarzania cementów. W kraju i na świecie istnieją bardzo duże zasoby tego surowca. W większości cementowni wapień wydobywany są we własnych kopalniach odkrywkowych, dla potrzeb produkcji klinkieru portlandzkiego, jako tak zwany surowiec wapienny „wysoki”. Wapień takie najczęściej spełniają wymagania normy cementowej PN-EN 197-1, dla odmiany wapienia LL, jako składnika głównego cementu.

3.1.1. Ograniczenie emisji CO₂ w przypadku cementów wieloskładnikowych CEM II÷CEM VI

Maksymalny udział składnika nieklinkierowego pozwala na znaczne obniżenie CO₂ na jednostkę = Mg produkowanego cementu. Zmniejszenie emisji CO₂, związane z produkcją cementów wieloskładnikowych CEM II÷CEM VI, w porównaniu do cementu portlandzkiego CEM I, zestawiono w tablicy 2. W tablicy wyróżniono – zacięniowane nowe odmiany cementów, według projektu normy pr EN 197-1:2020-01-07 (10). Głównym założeniem do obliczeń jest przyjęta, średnia emisja CO₂, wynosząca około 900 kg CO₂ na Mg wyprodukowanego klinkieru portlandzkiego, przy wykorzystaniu jako paliwa węgla kamiennego (8,17).

Zastąpienie 1% klinkieru portlandzkiego w cemencie, popiołem lub żużlem, zmniejsza emisję CO₂ o 9,0 kg/Mg cementu. Maksymalny

The cement industry may also be interested in very large amounts of ash-slag mixes, “wet” deposited on landfills of power plants. These raw materials, after treatment by selective exploitation and separation of the slag fraction, can meet the requirements of EN 197-1 standard for the siliceous fly ash as the main component of cement.

The availability of siliceous fly ash is also limited due to the transition to new coal combustion technologies, in fluidized bed boilers. Combustion products from fluidized bed boilers are not permitted by the EN 197-1 (9) and EN 450-1 (14) standards for use as components of cement nor concrete.

Calcareous fly ash from the combustion of brown coal may be used as a component of the common cements (15). The EN 197-1 standard mentions this type of ash as the pozzolan-hydraulic component of cement. In the long run, with the growing deficit of siliceous fly ash, it can be seen that interest in this type of fly ash is growing in the cement industry. It should be emphasized that the availability of this raw material is very high, estimated at about 4.5 million tonnes annually.

The possibilities of obtaining significantly increased amounts of granulated blastfurnace slag are also becoming problematic in Poland. The use of 1.86 million tonnes of granulated blastfurnace slag in 2007 year was associated with the significant import of this material (11). Large quantities of slag are available in India (16).

The use of limestone in cement production may solve the limited availability of siliceous fly ash and granulated blastfurnace slag. There are huge resources of this raw material in Poland and in the world. In most cement plants, limestone is obtained from their excavations for the production of Portland clinker, as the so-called “high” limestone raw material. Such limestones most often meet the requirements of the EN 197-1 cement standard for the LL type of limestone, as the main component of cement.

3.1.1. Rate of CO₂ emission reduction for the series CEM II ÷ CEM VI cements

The maximum share of the non-clinker component allows the significant reduction of CO₂ per unit [Mg] of cement. The reduction of CO₂ emission related to the production of CEM II ÷ CEM VI cements with additives compared to Portland cement CEM I is summarized in Table 2. This table distinguishes new varieties of cements – shaded according to the draft standard per EN 197-1: 2020-01-07 (10). The main assumption for the calculations is the assumed average CO₂ emission, approx. 900 kg CO₂ per Mg of Portland clinker produced, and using hard coal as fuel (8,17).

The replacement of 1% of Portland clinker in cement by fly ash or granulated blastfurnace slag, reduces the CO₂ emission by 9.0 kg CO₂ / Mg of cement. The maximum content of the non-clinker component, allows for a significant reduction of CO₂ per unit of cement. The production of CEM II/A cement with the addition of 18% and CEM II/B with the addition of 33% of fly ash or the granulated blastfurnace slag, reduces the CO₂ emission by 162 kg

Tablica 2 / Table 2

EMISJA CO₂ PRZYPADAJĄCA NA Mg PRODUKOWANEGO CEMENTU, Z MAKSYMALNYM NORMOWYM UDZIAŁEM DODATKU

CO₂ EMISSION PER Mg OF CEMENT PRODUCED, WITH THE MAXIMUM STANDARD CONTENT OF THE ADDITIVE

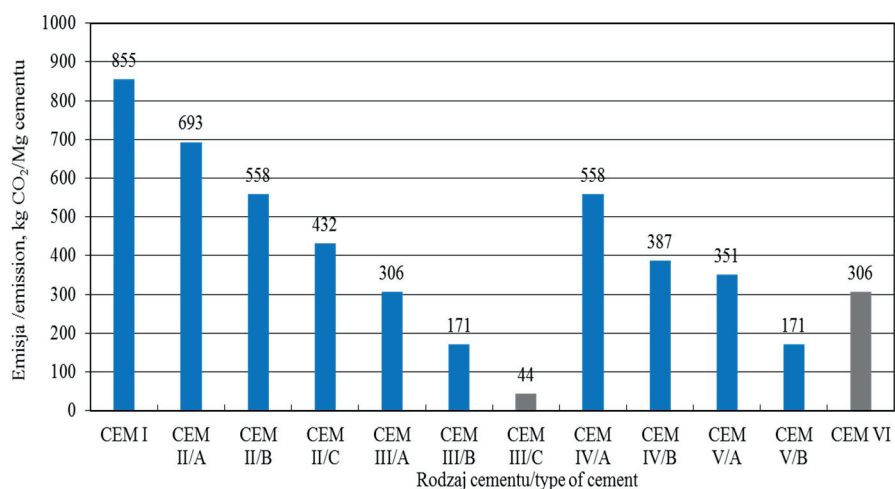
Rodzaj cementu wg Type of cement according to PN-EN 197-1	Skład cementu, % masy / Cement composition, % of mass				Emisja CO ₂ /CO ₂ emission, kg/Mg cementu	Względna emisji CO ₂ Relative CO ₂ emission %
	Klinkier Clinker	Popiół lotny Fly ash	Żużel Blastfurnace slag	Gips Gypsum		
CEM I	95.0	-	-	5.0	855	100
CEM II/A-S	77.0	-	18.0	5.0	693	81
CEM II/A-V	77.0	18.0	-	5.0	693	81
CEM II/B-S	62.0	-	33.0	5.0	558	65
CEM II/B-V	62.0	33.0	-	5.0	558	65
CEM II/B-M (S-V)	62.0	16.5	16.5	5.0	558	65
CEM II/C*	48.0	47.0		5.0	432	51
CEM III/A	34.0	-	61.0	5.0	306	36
CEM III/B	19.0	-	76.0	5.0	171	20
CEM III/C	5.0	-	90.0	5.0	44	5
CEM IV/A	62.0	33.0	-	5.0	558	65
CEM IV/B	43.0	52.0	-	5.0	387	45
CEM V/A (S-V)	39.0	28.0	28.0	5.0	351	41
CEM V/B (S-V)	19.0	38.0	38.0	5.0	171	20
CEM VI*	34.0	46.0	15.0	5.0	306	36

* - wg projektu normy/according to the draft standard prEN 197-1 [pr EN 197-1:2020].

udział składnika nie klinkierowego, pozwala na znaczne obniżenie CO₂ na jednostkę produkowanego cementu. Produkcja cementów portlandzkich CEM II/A z dodatkiem 18% i CEM II/B z dodatkiem 33% żużla lub popiołu, obniża emisję CO₂ odpowiednio o 162 kg i 297 kg, na Mg danego cementu, w porównaniu z cementem portlandzkim CEM I – tabela 2. Produkcja cementów hutniczych: CEM III/A zawierającego do 61% żużla, CEM III/B o maksymalnej zawartości 76% żużla oraz CEM III/C zawierającego 90% żużla, pozwala na zmniejszenie emisji CO₂ odpowiednio o 549 kg, 684 kg i 810 kg na Mg tych cementów, w porównaniu z cementem portlandzkim CEM I. Cementy pucolanowe CEM IV/A i CEM IV/B, zawierające maksymalnie 33 i 52 % dodatków pucolanowych, zmniejszają emisję CO₂ odpowiednio o 297 kg i 468 kg na Mg cementu, w porównaniu z cementem portlandzkim CEM I. Natomiast produkcja cementów wieloskładnikowych CEM V/A (S-V) i CEM V/B (S-V) zawierających 56% i 76% dodatków, zmniejszają emisję CO₂ odpowiednio o 504 kg i 684 kg na Mg cementu, w porównaniu z cementem portlandzkim CEM I – tabela 2.

Trzeba jednak uwzględnić koszty pozyskiwania powszechnie stosowanych w Polsce: popiołu lotnego krzemionkowego V i granulowanego żużla wielopieczowego S, które rosną i dorównują kosztowi produkcji klinkieru portlandzkiego. Efekty ekonomiczne z tytułu zastąpienia klinkieru tymi składnikami w produkcji cementów wieloskładnikowych popiołowych i żużlowych, są w związku z tym coraz

and 297 kg per Mg of a given cement, respectively, as compared to Portland cement CEM I [Tab. 2]. Production of slag cements: CEM III/A containing 61% of slag, CEM III/B containing 76% of slag and CEM III/C containing 90% of slag, allows the reduction of CO₂ emission by 549 kg, 684 kg and 810 kg per Mg of a given cement, respectively, compared to Portland cement CEM I. CEM IV/A and CEM IV/B pozzolanic cements containing 33% and 52% pozzolanic additives reduce CO₂ emission by 297 kg and 468 kg per Mg of cement, respectively, compared to Portland cement CEM I. Composite cements CEM V/A (S-V) and CEM V/B (S-V) containing 56% and 76% additives reduce CO₂ emission by 504 kg and 684 kg per Mg of cement, respectively, compared to Portland cement CEM I – table 2.



Rys. 5. Wielkość emisji CO₂ podczas produkcji określonego rodzaju cementu

Fig. 5. The CO₂ emission connected with the specific type of cement production

mniejsze. Elementem wpływającym w decydującym stopniu na efektywność produkcji cementów z żużlem i z popiołem, są więc efekty ekologiczne związane ze zmniejszeniem emisji CO₂, co obrazuje zestawienie na rysunku 5.

Należy także uwzględnić projekt normy prEN 197-1 (10), zgodnie z którym ma być 8 nowych rodzajów cementów portlandzkich wieloskładnikowy CEM II/C. Będą one mogły zawierać do 50% składników nieklinkierowych oraz 4 nowe cementy wieloskładnikowe CEM VI, które mogą zawierać do 65% dodatków. Produkcja cementów z udziałem składników głównych, innych niż klinkier portlandzki, jest obecnie podstawowym kierunkiem strategii ograniczenia emisji CO₂, w przemyśle cementowym.

3.2. Paliwa alternatywne

Paliwa alternatywne, czasem zwane wtórnymi, to odpowiednio oddzielone i przetworzone odpady zawierające części palne (6). Paliwa alternatywne uzyskuje się z przetworzonych odpadów przemysłowych i komunalnych. Składnikami tych paliw mogą być odpady gumowe, drzewne, papier, tkaniny, tworzywa sztuczne, zużyte oleje, rozpuszczalniki, farby, wysuszone osady ściekowe, a także mączki mięsno-kostne. Paliwem alternatywnym może być także pojedynczy odpad z długiej listy odpadów, na przykład zużyte opony samochodowe (6)

Paliwa alternatywne wytwarzane z odpadów, są znacznie tańsze od paliw konwencyjnych i z tego powodu są one chętnie wykorzystywane w energochłonnych gałęziach przemysłu. Wzrost zainteresowania paliwami alternatywnymi stymuluje także wprowadzony w ostatnim okresie system handlu uprawnieniami do emisji CO₂. Stosowanie paliw alternatywnych w procesach współspalania przyczynia się do zmniejszenia emisji CO₂, powstającego w wyniku spalania paliw kopalnych i pozwala oszczędzać ich zasoby. Stosowanie paliw alternatywnych pozwala również zmniejszyć emisję gazów cieplarnianych – głównie metanu – CH₄, ze składowisk odpadów, zawierających frakcje biodegradowalne, tak zwany węgiel biogeny lub biomasa (18). Udział frakcji biodegradowalnej w paliwach alternatywnych, może nieraz przekraczać 50% masowych. W niektórych krajach Unii Europejskiej, w tym w Polsce, frakcje odpadów ulegające biodegradacji uznano, zarówno jako nośniki energii odnawialnej, jak i składnik neutralny wobec CO₂, to znaczy z tytułu spalania frakcji biodegradowalnej powstający CO₂ nie wlicza się do bilansu emisji CO₂ (18). Stosowanie stałych paliw alternatywnych jest szansą na wykorzystanie energii zawartej w odpadach, nie tylko w instalacjach specjalnie do tego celu przeznaczonych, lecz także w takich gałęziach przemysłu, jak produkcja cementu i energetyka. Potencjalne wykorzystanie stałych paliw wtórnych wykracza jednak daleko poza te sektory, obejmując między innymi metalurgię, przemysł chemiczny oraz przemysł materiałów budowlanych. Obecnie, zarówno w kraju, jak i poza

However, it should be taken into account that the costs of obtaining the siliceous fly ash and the granulated blastfurnace slag in Poland are increasing and tend to be equal to the cost of the Portland clinker. The economic benefits of replacing clinker with these components in the production of cements with these additives, are decreasing. The element significantly influencing the efficiency of the production of cement with these additives are the ecological effects related to the reduction of CO₂ emission, as shown in Fig. 5. Taking into account the draft standard prEN 197-1 (10), according to which there are to be 8 new types of Portland composite cements CEM II/C, which may contain up to 50% of non-clinker components and 4 new composite cements CEM VI which may contain up to 65% of additives, cement production with the participation of the main components other than Portland clinker is now the basic direction of the strategy to reduce CO₂ emission, in the cement industry.

3.2. Alternative fuels

Alternative fuels, sometimes called secondary fuels, are properly sorted and processed energy-containing waste i.e. combustible parts (6). Alternative fuels are obtained from the processed industrial and municipal wastes. The components of these fuels can be rubber and wood waste, paper, fabrics, plastics, used oils, solvents, paints, dried sewage sludge, meat and bone meal. An alternative fuel can also be a single waste from a long list of waste, e.g. used car tires (6). Alternative fuels made from wastes are much cheaper than conventional fuels and for this reason, they are readily used, in energy-intensive industries. The increased interest in alternative fuels has also been stimulated by the recently introduced trade in CO₂ emission allowances. The use of alternative fuels in co-firing processes contributes to the reduction of CO₂ emission resulting from the combustion of the fossil fuels and saves their resources. The use of alternative fuels also allows the reduction of greenhouse gas emission, mainly methane - CH₄, from the landfill of waste containing biodegradable fractions – the so-called biogenic coal or biomass (18). The share of the biodegradable fraction in the

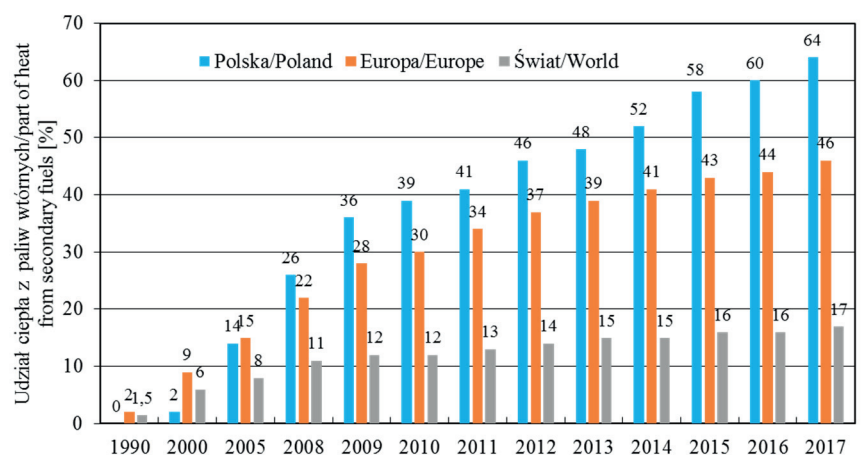


Fig. 6. The average heat from the combustion of secondary fuels, used in the cement industry in Poland, Europe and in the World. In the 2016 and 2017 – the values are estimated for the world (6).

Rys. 6. Średnie ciepło ze spalania paliw wtórnych, wykorzystywane w przemyśle cementowym w Polsce, w Europie i na Świecie Lata 2016 i 2017 – dane szacunkowe dla świata (6)

Tablica 3 / Table 3

RODZAJE ODPADÓW STOSOWANYCH W PRZEMYSŁE CEMENTOWYM JAKO SKŁADNIKÓW PALIW WTÓRNYCH (22)

TYPE OF WASTE MATERIALS USED IN THE CEMENT INDUSTRY AS SECONDARY FUEL (22)

Rodzaj składnika paliwa wtórnego / Type of secondary fuel component	Wartość opałowa/ Calorific value, [MJ/kg]
Zużyte opony / Waste tires	29.2
Tworzywa sztuczne / Plastics	40÷46
Makulatura / Wastepaper	~11
Zużyte drewno / Used wood	~18
Zużyte rozpuszczalniki / Waste solvents	25
Zużyte gumy/ Waste rubbers	30
Zużyte oleje/ Waste oils	40
Odpady komunalne / Municipal waste	7.0÷10,.
Emulsje wodne skondensowanych węglowodorów pochodzenia pierwotnego lub po przeróbce Water emulsions of condensed hydrocarbons of primary origin or after treatment	12÷17
Smoly porafinacyjne, zużyte ziemie wybielające olejów transformatorowych, parafin i wazelin technicznych Post-refining tars, used bleaching earths of transformer oils, paraffin and technical vaseline	21
Węglowodory chlorowane / Chlorinated hydrocarbons	27
Łupki węglowe / Coal shales	12÷18
Muły węglowe / Coal Mules	12÷18
Emulsje wodne zneutralizowanych smół rafinacyjnych / Water emulsions of neutralized refining tars	16.7
Olejowe zawiesiny ziem wybielających oraz zużytych smarów Oily suspensions of bleaching earth and used lubricants	27.2
Pozaklasowe zużyte oleje i ich mieszaniny z zużytymi smarami Out-of-class used oils and their mixtures with used lubricants	33.5

jego granicami, głównym odbiorcą stałych paliw wtórnych jest energochłonny przemysł cementowy. W ciągu ostatnich 18 lat, wykorzystanie ciepła ze spalania stałych paliw wtórnych w przemyśle cementowym w Polsce, wzrosło z poziomu 2% w 2000 roku do 64% w 2017 roku i do około 70% w 2018 roku, ekwiwalentu zużycia ciepła w Polsce, przy zawartości węgla biogenego 30-50%, w stosowanych paliwach wtórnych – rysunek 6 (6,19).

W przypadku stosowania 70% ekwiwalentu ciepła, ze spalania stałych paliw wtórnych w 2018 roku i średniej zawartości składnika biogenego na poziomie 40%, wskaźnik redukcji emisji CO₂ z tytułu spalania mieszaniny pyłu węglowego i paliwa wtórnego, wynosił około 98 kg CO₂/Mg klinkieru. Stanowi to około 11% całkowitej emisji, przypadającej na prażenie klinkieru portlandzkiego.

Przemysł cementowy w Polsce wykorzystuje różne rodzaje odpadów, jako paliwa wtórne, wymienianych jako przydatne do stosowania – tabela 3 (11,20-22). Duże zróżnicowanie jakości paliw wtórnych oraz wzrastający stopień zastępowania paliwa technologicznego, wpływa na proces klinkierowania i jakość klinkieru. Literatura przedmiotu oraz doświadczenia przemysłowe, wymieniają szereg czynników pozytywnych, jak i negatywnych, wynikających ze stosowania paliw wtórnych w przemyśle cementowym (20-23).

alternative fuels may sometimes exceed 50%, by mass. In some countries of the European Union, including Poland, biodegradable waste fractions have been recognized as both renewable energy carriers and a CO₂-neutral component, i.e. due to the combustion of the biodegradable fraction, the resulting CO₂ is not included in the CO₂ emission balance (18). The use of alternative solid fuels is an opportunity to use the energy contained in waste, not only in installations especially designed for this purpose, but also in the such sectors as the cement industry and the power engineering. The potential use of solid recovered fuels, however, goes well beyond these sectors to include: metallurgy, chemical industry and building materials industry.

Currently, both in Poland and abroad, the energy-intensive cement industry is the main recipient of the solid recovered fuels. Over the past of 18 years, the use of heat from the combustion of the solid recovered fuels in the cement industry in Poland, has increased from 2% in 2000 to 64% in 2017 and approximately 70% in 2018, of the equivalent heat consumption in Poland, with a biogenic carbon content of 30-50% in the secondary fuels used – Fig. 6, (6, 19).

In the case of using 70% of the heat equivalent from the combustion of solid recovered fuels in 2018 and the average biogenic carbon content of approx. 40%, the CO₂ emission reduction ratio, due to the combustion of the mixture of coal dust and secondary fuel, was approx. 98 kg CO₂ / Mg of Portland clinker. It is approx. 11 % of the total emission of Portland clinker production.

Tablica 4 / Table 4

SKŁADY CHEMICZNE SUROWCÓW ODPADOWYCH

CHEMICAL COMPOSITIONS OF WASTE RAW MATERIALS

Surowiec / Raw material	Składnik / Component									
	Strata prażenia Loss on ignition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO*	CaO**	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
	% masy / % by mass,									
Popiół lotny wapienny El. Bełchatów Calcareous fly ash Bełchatów Power Station	2.12	44.9	19.0	4.25	26.6	25.9	1.73	0.13	0.14	3.94
Granulowany żużel wielkopiecowy Blastfurnace slag	+0.50	39.6	6.5	0.49	42.3	42.3	8.03	0.42	0.84	0.08
Wapno pokarbidowe / Carbide lime	27.1	2.47	1.34	0.23	66.9	60.2	0.68	0.00	0.00	0.76

Uwagi: * całkowita zawartość, ** w postaci innej niż CaCO₃

Remarks: * total content, ** in the non-carbonate form

3.3. Surowce odpadowe stosowane do produkcji klinkieru portlandzkiego

Skutecznym rozwiązaniem obniżenia emisji CO₂ jest wykorzystanie, w zestawie surowcowym do produkcji klinkieru portlandzkiego surowców zawierających związki wapnia inne niż węglanowe. W porównaniu do zestawu z udziałem węglanu wapnia, analiza rozwiązań zestawów surowcowych zawierających związki wapnia w postaci niewęglanowej zakłada, że wprowadzenie 1% masy CaO do zestawu surowcowego powoduje zmniejszenie emisji o ok. 8 kg CO₂ na Mg klinkieru portlandzkiego (4,7). Do produkcji klinkieru portlandzkiego dla warunków krajowych, należy rozważyć surowce odpadowe przemysłu chemicznego, energetycznego, hutniczo-metalurgicznego zawierające znaczny udział związków wapnia innych niż węglanowych.

W niniejszej pracy przedstawiono możliwość zastosowania następujących surowców odpadowych do produkcji klinkierów portlandzkich:

- popiołu lotnego wapiennego El. Bełchatów – pozostałość po procesie spalania węgla brunatnego w kotle pyłowym,
- granulowanego żużla wielkopiecowego – odpad z procesu produkcji surowki w wielkim piecu,
- wapna pokarbidowego – odpad ze składowiska w Oświęcimiu, z procesu produkcji karbidu.

Składy chemiczne wymienionych surowców odpadowych zamieszczono w tablicy 4. Zawartość CaO w wymienionych surowcach waha się od 25 do 60%

Składy zestawów surowcowych do badań laboratoryjnych oraz prób przemysłowych, z wymienionymi surowcami odpadowymi, zostały obliczone i zestawione dla założeń składu fazowego, przeciętnego klinkieru portlandzkiego:

- surowce: kreda, margiel, glina, pył żelazonośny, popiół lotny krzemionkowy,
- moduły klinkieru portlandzkiego (24):
- moduł nasycenia wapnem MN - 92,

The cement industry in Poland uses various types of waste as secondary fuels, listed as useful – Table 3 (11, 20-22).

Large variation in the quality of secondary fuels and the increasing degree of substitution of technological fuel affect the clinkerization process and the quality of clinker. The literature on the subject and industrial experience mention several positive and negative factors, resulting from the use of secondary fuels in the cement industry (20-23).

4. Waste raw materials used for Portland clinker production

4.1. Materials and method of testing

An effective solution for the reduction of CO₂ emission is the use of raw materials containing non-carbonate calcium compounds, for the production of Portland clinker. Compared to the raw mix containing calcium carbonate, the analysis of the solutions of raw mix containing calcareous compounds in the non-carbonate form, assumes that the introduction of 1% of CaO mass into the raw material batch results in a reduction of emission by approx. 8 kg CO₂ per Mg of Portland clinker (4,7). For the production of Portland clinker in Polish conditions, waste raw materials of the chemical, energy, metallurgical industries, containing a significant share of calcium compounds other than carbonates, should be considered.

This paper presents the possibility of the use of the following waste materials for the Portland clinker production:

- calcareous fly ash from Bełchatów Power Station - residue from the process of lignite combustion,
- granulated blastfurnace slag - the waste from the pig iron production process,
- carbide lime – the waste from the carbide production process.

The chemical compositions of these waste materials are given in Table 4. The CaO content in the aforementioned raw materials ranges from 25% to 60%.

Tablica 5 / Table 5

MAKSYMALNA REDUKCJA EMISJI CO₂ DLA BADANYCH SUROWCÓW ODPADOWYCH

MAXIMUM REDUCTION OF CO₂ EMISSION FOR TESTED WASTE RAW MATERIALS

Moduły klinkieru portlandzkiego Portland clinker modules	Zawartość surowca odpadowego w zestawach, % masy / The content of waste raw material in raw mix, % mass		
	Popiół lotny wapienny El. Bełchatów Calcareous fly ash Bełchatów Power Station	Wapno pokarbidow Carbide lime	Granulowany żużel wielkopiecowy Blast furnace slag
MN-92	12	77	26
MK-2,6	Zmniejszenie emisji CO ₂ , kg CO ₂ /Mg klinkieru portlandzkiego Reduction of CO ₂ emission, kg CO ₂ /Mg of Portland clinker		
MG-1,6	24.4	364.2	86.4

- moduł krzemowy MK - 2,6,
- moduł glinowy MG - 1,6.

Obliczenia maksymalnej ilości surowca odpadowego w zestawie, która zapewnia założone moduły klinkieru portlandzkiego oraz wyliczone maksymalne zmniejszenie emisji CO₂ przy stosowaniu w procesie produkcji klinkieru analizowanych surowców odpadowych, przedstawiono w tablicy 5.

Maksymalne zastąpienie surowca wysokiego, czyli wapienia, w zestawie surowcowym popiołem lotnym wapiennym z Elektrowni Bełchatów, granulowanym żużlem wielkopiecowym lub wapnem pokarbidowym, może zmniejszyć emisję CO₂ odpowiednio o 24, 86 lub 364 kg/Mg klinkieru – tabela 5. Należy zaznaczyć, że wszystkie obliczenia wykonano tylko w oparciu o zamianę tlenku wapnia z naturalnych surowców węglanowych, tlenkiem wapnia z surowców odpadowych. W całkowitym bilansie emisji CO₂, w produkcji klinkieru portlandzkiego z wykorzystaniem surowców odpadowych, należy uwzględnić inne czynniki wpływające na emisję CO₂. Przy stosowaniu wapna pokarbidowego należy uwzględnić odparowywanie wody, ale nie ma procesu dekarbonatyzacji mąki piecowej. Z uwagi na mniejszą temperaturę dehydratacji wodorotlenku wapnia, w porównaniu z dekarbonatyzacją węglanu wapnia, emisja CO₂ tego procesu będzie nieznacznie mniejsza. W przypadku stosowania granulowanego żużla wielkopiecowego nie ma procesu

The compositions of raw mixes for laboratory tests and industrial trials, with the listed waste materials, were calculated and compiled assuming the average phase composition of the Portland clinker produced in Poland:

- raw materials: chalk, marl, clay, iron-bearing dust, siliceous fly ash,
- Portland clinker modules (24):
- lime saturation factor MN - 92
- silicate modulus MK - 2.6
- aluminum modulus MG - 1.6

The calculations of the maximum content of waste material in the raw mix, which ensures the assumed Portland clinker modules and the calculated maximum reduction of CO₂ emission, when using the analyzed waste materials in the clinker production process, are presented in Table 5.

Maximum replacement of the natural calcareous material i.e. limestone in the raw mix with calcareous fly ash from Bełchatów Power Station, granulated blastfurnace slag or carbide lime can reduce the CO₂ emission by 24 kg/Mg of clinker, 86 kg/Mg of clinker or 364 kg/Mg of clinker, respectively – Table 5.

It should be noted that all calculations were made only based on the replacing of the calcium oxide from natural carbonate raw materials with calcium oxide from waste raw materials. The total balance of

Tablica 6 / Table 6

OBLICZENIA ZMNIEJSZENIA EMISJI CO₂

CALCULATIONS OF CO₂ EMISSION REDUCTION

Ilość dodatku surowca w zestawie surowcowym % masy The amount of raw material in raw mix, mass %	Rodzaj surowca w zestawie surowcowym / Type of raw material in the raw mix		
	Popiół lotny wapienny El. Bełchatów Calcareous fly ash Bełchatów Power Station	Wapno pokarbidow Carbide lime	Granulowany żużel wielkopiecowy Blastfurnace slag
	Redukcja emisji CO ₂ , kg CO ₂ /Mg klinkieru portlandzkiego Reduction of CO ₂ emission, kg CO ₂ /Mg of Portland clinker		
2	4.1	9.5	6.6
4	8.1	18.9	13.3
6	12.2	28.4	19.9
8	16.3	37.8	26.6
10	20.3	47.3	33.2
12	24.4	56.8	39.9

Tablica 7 / Table 7

EMISJI CO₂ DLA KLINKIERÓW PRZEMYSŁOWYCHREDUCTION OF CO₂ EMISSION FOR INDUSTRIAL CLINKERS

Ilość dodatku surowca w zestawie surowcowym, % masy The amount of raw material in raw mix, mass %	Zestaw surowcowy z popiołem lotnym wapiennym El. Bełchatów Raw mix with calcareous fly ash Bełchatów Power Station		Zestaw surowcowy z wapnem pokarbidowym/ Raw mix with carbide lime	
	Obliczona / Calculated	Oznaczona / Tested*	Obliczona / Calculated	Oznaczona / Tested*
	Redukcja emisji CO ₂ , kg CO ₂ /Mg klinkieru portlandzkiego Reduction of CO ₂ emission, kg CO ₂ / Mg of Portland clinker			
2	4.1	4.0	9.5	9.5
3	6.1	6.2	14.2	14.4
4	8.1	8.3	18.9	19.1
5	10.2	10.3	23.6	23.9

Uwaga:* Na podstawie zawartości węgla całkowitego oznaczonego metodą elementarnej analizy w podczerwienu

Remark:* Based on total carbon content determined by elemental infrared analysis

dehydratacji i dekarbonatyzacji, natomiast konieczna będzie zwiększona energia z uwagi na przemiał mąki surowcowej, z udziałem granulowanego żużla wielkopieczowego, w porównaniu do mąki surowcowej, zestawianej z naturalnych surowców węglanowych.

Obliczone zmniejszenie emisji dwutlenku węgla, związane ze spiekaniem zestawów zawierających surowce odpadowe – tabela 4, w ilości 2, 4, 6, 8, 10 i 12% w skali laboratoryjnej, przedstawiono w tablicy 6. Zastosowanie 10% popiołu lotnego wapiennego z Elektrowni Bełchatów, zawierającego 25,9% CaO, powoduje zmniejszenie emisji CO₂ o 20,3 kg na Mg wyprodukowanego klinkieru portlandzkiego. Stosując 10% wapna pokarbidowego lub żużla wielkopieczowego, zawierających odpowiednio 60,2% i 42,3% CaO, można zmniejszyć emisję CO₂ odpowiednio o 47,3 kg i 33,2 kg CO₂ na Mg klinkieru portlandzkiego, tabela 6.

Zmniejszenie emisji CO₂ sprawdzono w warunkach przemysłowej produkcji klinkieru, z zestawów surowcowych zawierających wapno pokarbidowe, lub popiół lotny wapienny. Próby produkcji klinkieru w skali przemysłowej zostały przeprowadzone w Cementowni Chełm – Cemex Polska, w nowoczesnym piecu o wydajności 5000 ton klinkieru na dobę, z wymiennikiem cyklonowym i wstępnym dekarbonizatorem. Zakres prac uwzględniał zestawy surowcowe zawierające 2÷5 % wapna pokarbidowego lub popiołu lotnego wapiennego. Zmniejszenie emisji CO₂ podano w tablicy 7.

Wyniki z prób przemysłowych potwierdziły wyniki uzyskane w skali laboratoryjnej, podane w tablicy 6, a dotyczące obniżenia emisji CO₂ w funkcji ilości dodatku surowca zawierającego związek wapnia, w postaci niewęglanowej. Stosowanie 2÷5% dodatku popiołu lotnego wapiennego z Bełchatowa w składzie zestawu surowcowego, pozwala na zmniejszenie emisji CO₂ o 4,0÷10,3 kg CO₂, na Mg klinkieru. Zastosowanie dodatku 2÷5% wapna pokarbidowego w składzie zestawu surowcowego, zmniejsza emisję CO₂ o 9,5÷23,9 kg CO₂ na Mg klinkieru – tabela 7.

W przypadku przemysłowych zestawów surowcowych do produkcji klinkieru portlandzkiego, zawierających popiół lotny wa-

CO₂ emission for the production of Portland cement using waste materials, should take into account other factors affecting the CO₂ emission. When using carbide lime, water evaporation should be taken into account, but there is no decarbonization process. Due to the lower temperature of calcium hydroxide dehydration, compared to calcium carbonate decarbonization, the CO₂ emission of the process will be slightly lower. In the case of using granulated blastfurnace slag, there is no dehydration and decarbonization process, however, increased energy will be required due to the grinding of raw mix with granulated blastfurnace slag, compared to raw mix composed of the natural carbonate raw materials.

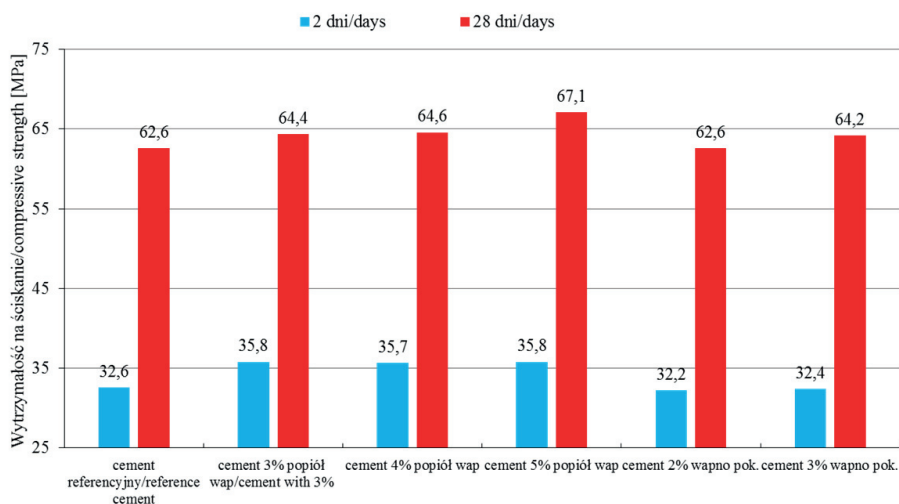
The reduction of CO₂ emission during the sintering of raw mixes incorporating waste materials [Table 4] in the content of 2%, 4%, 6%, 8%, 10% and 12%, on a laboratory scale is presented in Table 6. The use of 10% of calcareous fly ash from Bełchatów Power Station, containing 25.9% of CaO, reduces the CO₂ emission by 20.3 kg per Mg of Portland clinker. By using 10% of carbide lime or blastfurnace slag, containing respectively 60.2% and 42.3% of CaO, it is possible to reduce emission by 47.3 kg or 33.2 kg of CO₂ per Mg of Portland clinker – Table 6.

The reduction of CO₂ emission for the raw mixes containing 2% ÷ 5% of carbide lime or calcareous fly ash, from the period of industrial production of Portland clinker, is presented in Table 7.

The reduction of CO₂ emissions connected with the incorporation of the waste raw materials: carbide lime or calcareous fly ash was verified on the industrial scale in the cement plant. Tests of clinker production on an industrial scale were carried out at the Cementownia Chełm – Cemex Polska, in a modern furnace with a capacity of 5000 tons of clinker per day, with the cyclones heat exchanger and a precalciner. The scope of work included raw materials containing 2 ÷ 5% of the carbide lime or the calcareous fly ash. The results of the CO₂ emissions measurements, are given in Table 7.

The results from the industrial trials confirmed the results obtained on a laboratory scale, given in Table 6, regarding the reduction of

Opis zestawu surowcowego Description of the raw mix	Ilość dodatku w zestawie surowcowym, % masy/ The amount of additive in the raw mix, % mass	Siekalność wg Musikasa współczynnik (25) Sinterability ratio according to Musikas (25)
Wzorcowy / Reference	0	2.8 – umiarkowany/moderate
Popiół lotny wapienny El. Bełchatów Calcareous fly ash / Bełchatów Power Station	3	3.3 – dobry/good
	4	3.4 - dobry/good
	5	3.7- dobry/good
Wapno pokarbidowe / Carbide lime	2	3.4 - dobry/good
	3	3.6 - dobry/good



Rys. 7. Wytrzymałości na ściskanie cementów wyprodukowanych z klinkierów przemysłowych

Fig. 7. Compressive strength of cements produced from industrial clinkers

pienny z Elektrowni Bełchatów i wapno pokarbidowe, oznaczono siekalność metodą Musikasa (25). Zestawy zawierające wapno pokarbidowe i popiół lotny wapienny Bełchatów, wykazują wyraźniej lepsze współczynniki siekalności – tabela 8 (4). Wiąże się to z mniejszym zużyciem energii w procesie wypalania klinkieru portlandzkiego i ograniczeniem zużycia paliwa, co zapewnia dodatkowe zmniejszenie emisji CO₂.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie cementów, wykonanych z klinkierów przemysłowych wykazały, że w porównaniu do klinkieru referencyjnego, stosowanie popiołu lotnego wapiennego z Elektrowni Bełchatów, jako składnika zestawów surowcowych, polepsza aktywność klinkieru, a wapno pokarbidowe go nie zmienia – rysunek 7.

4. Wnioski

Problematyka przedstawiona w niniejszej pracy pozwala na postawienie następujących wniosków końcowych.

1. Działalność przemysłu cementowego w Polsce jest przykładem szczególnie dobrze realizowanej strategii zrównoważonego

CO₂ emission as a function of the raw materials containing non-carbonate lime. The use of 2%÷5% of Bełchatów calcareous fly ash in the composition of the raw mix, allows the emission reduction by 4.0÷10.3 kg of CO₂ per Mg of Portland clinker. The use of 2%÷5% of carbide lime in the composition of the raw mix leads to emission reduction by 9.5÷23.9 kg of CO₂ per Mg of Portland clinker – Table 7.

Sinterability of industrial Portland clinker raw mixes containing the limestone calcareous fly ash from Bełchatów Power Station and carbide lime, were determined by the Musikas method (25). Raw mixes with calcareous fly ash and carbide lime show the better sinterability coefficients – Table 8 (4). This is associated with the lower energy

consumption in the Portland clinker production and the reduced fuel consumption, which provides an additional reduction in CO₂ emission.

The results of the compressive strength tests of cements prepared from industrial clinkers, were showing that the use of calcareous fly ash, as a component of raw mix, improves the activity of Portland clinker, while carbide lime does not change it, compared to the reference Portland clinker – Fig. 7.

5. Conclusions

The issues presented in this paper and the industrial trials results obtained, allow to drawing the following conclusions:

1. The activity of the cement industry in Poland is an example of a particularly well-implemented the sustainable development strategy. Cement production is a waste-free process that uses large quantity of the waste materials, from other industrial sectors.
2. The production of CEM I÷ CEM VI cements with additives, with the high content of industrial by-products, replacing the high-emission of the Portland clinker in the cement, creates the

rozwoju. Produkcja cementu jest procesem bezodpadowym, wykorzystującym duże ilości materiałów odpadowych z innych gałęzi gospodarki.

2. Możliwość dużego ograniczenia emisji CO₂ w przemyśle cementowym stwarza produkcja cementów wieloskładnikowych CEM II+CEM VI, z dużą ilością ubocznych produktów przemysłowych, zastępujących w cemencie klinkier portlandzki, odpowiedzialny za dużą emisję CO₂. Rozwiązanie to łączy efekty ekonomiczne u producenta cementu i efekty gospodarczo-społeczne, związane z kosztami składowania i odzysku odpadów.
3. Ważnym kierunkiem ograniczenia emisji CO₂ w przemyśle cementowym jest wykorzystanie odpadowych paliw alternatywnych, zawierających biomasę, której spalanie nie wlicza się do emisji CO₂.
4. Obniżenie emisji CO₂ jest możliwe poprzez wykorzystanie w zestawie surowcowym do syntezy klinkieru portlandzkiego, surowców zawierających związki wapnia inne niż węglanowe. Zastąpienie 1% masy CaO w zestawie surowcowym powoduje zmniejszenie emisji o 8 kg CO₂ na Mg klinkieru.
5. Wyniki prób przemysłowych wykazały, że zastąpienie 2-5% tlenku wapnia z surowców naturalnych, tlenkiem wapnia z wapiennych nie-węglanowych surowców odpadowych, pozwoliło na zmniejszenie emisji dwutlenku węgla aż o 23,9 kg CO₂ na Mg klinkieru.

possibility of a high reduction of CO₂ emission in the cement industry. This solution combines the economic benefits for the cement producer and the economic and social effects, related to the costs of storage and recovery of the waste.

3. An important direction in the reduction of CO₂ emission in the cement industry is the use of alternative waste fuels containing biomass, the combustion of which does not account for CO₂ emission.
4. The reduction of the CO₂ emission is possible through the use of raw materials, containing non-carbonate lime in the raw mix for the synthesis of Portland clinker. Replacing 1% by mass of CaO in the raw mix, reduces the emission by 8 kg of CO₂ per Mg of clinker.
5. Results of industrial trials showed, that replacement of 2-5% of calcium oxide from natural raw materials, by calcium oxide from the calcareous non-carbonate waste raw materials, allowed to reduce the emission of carbon dioxide by up to 23.9 kg CO₂ per Mg of clinker.

Literatura / References

1. Directive 2006/12 /EC of the European Parliament and of the Council of 5 April 2006 on waste.
2. Commission Decision of 29/01/2004; establishing guidelines for the monitoring of greenhouse gas emission pursuant to Directive 2003/87/EC of the European Parliament and of the Council [Text with EEA relevance].
3. A. Garbacik, T. Baran, Produkcja cementów z dużą ilością dodatków mineralnych szansą ograniczenia emisji CO₂ w przemyśle cementowym. IV Międzynarodowa Konferencja Naukowa Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych, Karpacz, 2008, p. 209.
4. T. Baran, M. Ostrowski, H. Radelczuk, P. Francuz, The methods of Portland cement clinker production assuring low CO₂ emission. *Cem. Wapno Beton*, **21**(6) 389-395.
5. T. Baran, Ograniczenie emisji gazów i pyłów związane z wykorzystaniem odpadów w przemyśle cementowym. *Materiały Budowlane* **12/2019**, 4-7 (2019).
6. Information Brochures - Informatory Stowarzyszenia Producentów Cementu za lata 1999-2020.
7. Z. Giergiczny, Fly ash and slag. *Cem. Concr. Res.* **124**, 105826 (2019).
8. T. Baran, P. Pichniarczyk, M. Gawlicki, Properties of fly ashes from co-combustion of hard coal and secondary fuel. *Cem. Wapno Beton*, **15**(5) 284-294 (2015).

9. EN 197-1:2012 - Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.
10. pr EN 197-1:2020-01-07 - Projekt. Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.
11. T. Baran, P. Francuz, Properties of cements with addition of granulated blastfurnace slag with different glass content. *Cem. Wapno Beton*, **20**(6) 375-382 (2015).
12. Z. Giergiczny, J. Małolepszy, J. Szwabowski, J. Śliwiński, Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji. Wydawnictwo Górażdże Cement HeidelbergerCement-Group, Opole 2002.
13. M. Batog, A. Golda, Z. Giergiczny, Popiół lotny składnikiem betonu masywnego na fundamenty nowych bloków energetycznych. XXIII Międzynarodowa Konferencja Popioły z Energetyki, Zakopane 2016, p. 127.
14. EN 450-1:2012. Fly ash for concrete - Part 1: Definition, specifications and conformity criteria
15. T. Baran, W. Drożdż, P. Pichniarczyk, The use of calcareous fly ash in cement and concrete manufacture. *Cem. Wapno Beton*, **17**(1), 50-56 (2012).
16. M. Velumani, K. Nirmal K., Effect of copper slag on mechanical and durability aspects for different strength concretes *Cement Wapno Beton*, **26**(2) (2021), 156-166. <https://doi.org/10.32047/CWB.2021.26.2.10>
17. M. Wzorek, T. Baran, M. Ostrowski, The influence of fly ash absorption from secondary fuels combustion on clinkering process and hydraulic activity of Portland cement clinker. *Cem. Wapno Beton*, **18**(4), 207-215 (2013).
18. R. Wasielewski, A. Sobolewski, Stałe paliwa wtórne - jako element systemu odzysku energii z odpadów. *Nowa Energia - dodatek tematyczny nr 1(2)/2009. Termiczne Przekształcanie Odpadów Komunalnych*, 2009, p.24.
19. Research cards OSiMB 2010-2017, with test results for biogenic carbon content in secondary fuels. Research commissioned by an external entity.
20. Paliwa alternatywne w systemie gospodarki odpadami, IX Seminarium, Warszawa, Wydawnictwo SPC, Współspalania paliw alternatywnych w przemyśle cementowym, 2011.
21. Reference Document on Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries. 2010 -
22. K. Czajka, E. Mokrzycki, A. Uliasz-Bocheńczyk, Paliwa alternatywne jako niekonwencjonalne źródła energii. XIII Konferencja z cyklu: Zagadnienia surowców energetycznych w gospodarce krajowej, pt. Funkcjonowanie kompleksu paliwowo-energetycznego w świetle Prawa Energetycznego oraz nowych przepisów ochrony środowiska, Zakopane, 1999.
23. CEMBUREAU. Sustainable cement production: Co-processing of Alternative Fuels and Raw Materials in the Cement Industry, 2009.
24. W. Kurdowski, *Chemistry of cement and concrete*, Springer, Dodrecht, 2014.
25. A. Garbacik, E. Pałka, H. Szelaąg, Zdolność do klinkeryzacji mieszanin surowcowych z dużym udziałem piasku. *Cement Wapno Beton*, **12**(2), 93 (2007).