

Pozostałość po ekstrakcji potasu i chloru z pyłu by-pass nowym surowcem do syntezy niskoemisyjnego klinkieru portlandzkiego

Residue after the extraction of potassium and chlorine from by-pass dust as a new raw material for the synthesis of low-emission Portland clinker

Tomasz Baran^{1,*}, Mikołaj Ostrowski¹, Paweł Pichniarczyk¹, Magdalena Kosmal¹

¹Łukasiewicz Research Network - Institute of Ceramics and Building Materials in Krakow

*Corresponding author: T. Baran, e-mail: tomasz.baran@icimb.lukasiewicz.gov.pl

Streszczenie

Pyły by-pass, są odpadami powstającymi w procesie produkcji klinkieru portlandzkiego. Ze względu na duże ilości chloru w pyłach by-pass nie mogą one być ponownie wykorzystywane w procesie produkcji cementu. Producenci nawozów mineralnych dysponują technologią odzyskiwania potasu z pyłu by-pass, podczas której następuje równoczesna ekstrakcja z niego niepożądanego chloru. Z uwagi na dużą zawartość CaO niewęglanowego w pozostałości po ekstrakcji potasu i chloru z pyłu by-pass, materiał ten może być bardzo cennym składnikiem w produkcji klinkieru portlandzkiego. Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie możliwości produkcji niskoemisyjnego klinkieru portlandzkiego z wykorzystaniem pozostałości po ekstrakcji potasu i chloru z pyłu by-pass. Zastosowanie maksymalnej ilości pozostałości po ekstrakcji do namiarów surowcowych [zestawów surowcowych], z których produkuje się klinkier portlandzki, zmniejszyło emisję o 407,6 kg CO₂ na Mg klinkieru portlandzkiego, w porównaniu do klinkieru portlandzkiego wyprodukowanego z naturalnych surowców węglanowych. Ponadto cementy wykonane z klinkierów wyprażonych z udziałem pozostałości po ekstrakcji wykazały lepsze przyrosty wytrzymałości po 2, 7, 28 i 90 dniach twardnienia, w porównaniu do cementu odniesienia, wykonanego z klinkieru portlandzkiego wyprażonego z udziałem naturalnych surowców węglanowych.

Słowa kluczowe: pył by-pass, pozostałość po ekstrakcji, emisja CO₂, klinkier portlandzki, zestaw surowcowy

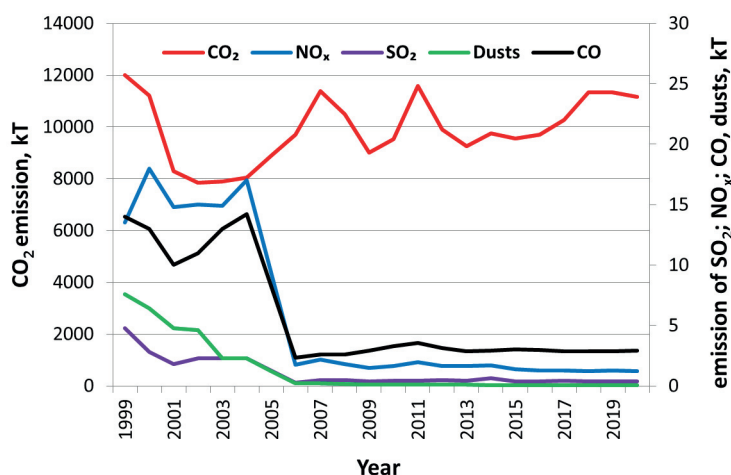
Summary

By-pass dusts are waste products formed during the production of Portland clinker. Due to the high amounts of chlorine in by-pass dust, they cannot be reused in cement production. Mineral fertilizer producers have the technology to recover potassium from by-pass dust, during which unwanted chlorine is simultaneously extracted. Due to the high content of non-carbonated CaO in the residue after extracting potassium and chlorine from by-pass dust, this material can be a very valuable ingredient in the production of Portland clinker. This paper aims to present the possibility of producing low-emission Portland clinker using the residue after extracting potassium and chlorine from by-pass dust. Using the maximum amount of extraction residue in the raw material sets from which Portland clinker is produced reduced emissions by 407.6 kg CO₂ per Mg of Portland clinker, compared to Portland clinker produced from natural carbonate raw materials. Additionally, cements made from clinkers calcined with extraction residue showed better strength increases after 2, 7, 28, and 90 days of curing compared to reference cement made from Portland clinker calcined with natural carbonate raw materials.

Keywords: by-pass dust, residue after extraction, CO₂ emission, Portland clinker, raw material set

1. Wprowadzenie

Przemysł cementowy zaliczany jest do gałęzi gospodarczych o dużym zużyciu energii na jednostkę produkcji i o potencjalnie wysokim wskaźniku emisji gazów: NO_x, SO₂, CO₂, CO oraz pyłów i metali ciężkich do atmosfery (1-3). Zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych w procesie produkcji cementu jest jednym z najważniejszych zadań przemysłu cementowego. Problem jest szczególnie istotny w przypadku emisji CO₂ gdzie wprowadzane są coraz ostrzejsze limity emisji i groźba wysokich opłat z tytułu ich przekroczenia.



Rys. 1. Emisja gazów i pyłów w krajowym przemyśle cementowym w Polsce w latach 2007-2020 (6)

Fig. 1. Emission of gases and dusts in the national cement industry in Poland in the years 2007-2020 (6)

Emisję gazów i pyłów w polskim przemyśle cementowych w ostatnich 22 latach przedstawiono na rys. 1. Przedstawione na rys. 1 wykresy pokazują 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 (4-6). Natomiast emisja CO₂ - rys. 1 zmienia się w bardzo małym zakresie i kształtuje się w ostatnich 3 latach na poziomie ok. 11 milionów ton rocznie, przyjmując wielkość ok 800 kg CO₂ na tonę klinkieru - rys. 2. Na rys. 2 przedstawiono emisję CO₂ w Polsce w ostatnich 14 latach, przypadającą na jednostkę wyprodukowanego klinkieru portlandzkiego w danym roku. Na rysunku 3 pokazano emisję CO₂ przeliczoną na jednostkę wyprodukowanego w danym roku cementu.

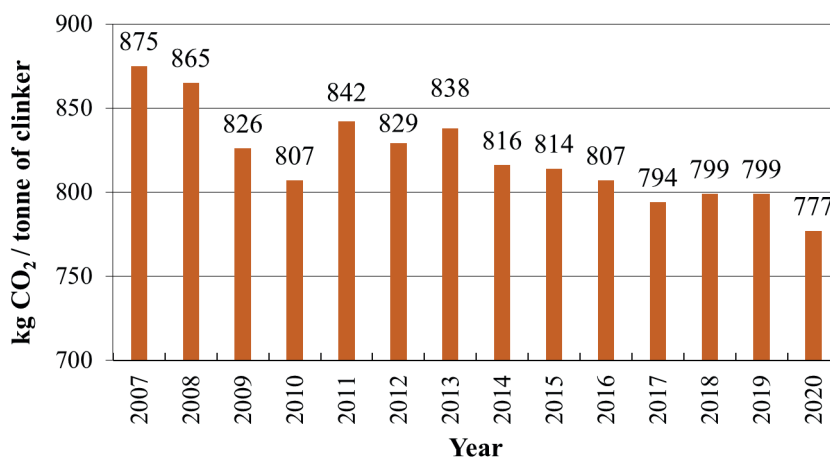
Analizując poziomy emisji zamieszczone na rysunkach 2 i 3 można stwierdzić, że emisja CO₂ przypadająca na tonę cementu w Polsce jest mniejsza o ok. 200 kg w porównaniu do emisji związanej z produkcją klinkieru portlandzkiego. Taki stopień ograniczenia emisji CO₂ na jednostkę

1. Introduction

The cement industry is considered a high energy-consuming sector per unit of production, and it has a potentially high emission rate of gases: NO_x, SO₂, CO₂, CO as well as dusts and heavy metals into the atmosphere (1-3). Reducing greenhouse gas emissions in cement production is one of the most important tasks of the cement industry. The issue is especially significant for CO₂ emissions, where increasingly emission limits are being introduced, along with the threat of high fees for exceeding them.

Emissions of gases and dusts in the Polish cement industry over the past 22 years are presented in Fig. 1. Charts shown in Fig. 1 demonstrate the high efficiency of the cement industry in reducing emissions of NO_x, SO₂, CO and dusts. Monitored emission levels of these gases and dusts meet the stringent requirements of European Directives by a wide margin (4-6). However, CO₂ emission [Fig. 1] has changed very little, and over the past 3 years, it has been around 11 million tons annually, assuming a quantity of about 800 kg CO₂ per tonne of clinker - Fig. 2. Fig. 2 presents CO₂ emissions in Poland over the last 14 years per unit of Portland clinker produced that year. Fig. 3 shows CO₂ emissions per unit of cement produced in that year.

Analyzing the emission levels shown in Figs. 2 and 3, it can be concluded that the CO₂ emissions per tonne of cement in Poland are about 200 kg lower than those associated with the production of Portland clinker. This degree of CO₂ emission reduction per unit of cement results from a decrease in the clinker ratio and a decrease in CO₂ emissions during the actual Portland clinker production process, mainly through the use of alternative fuels. The cement industry is implementing solutions in the production of Portland clinker and cement to reduce the level of CO₂ emissions into the atmosphere. Currently, the most important directions for reducing CO₂ emissions in the cement industry include the following solutions (7-18):



Rys. 2. Emisja CO₂ z procesu produkcji klinkieru portlandzkiego w Polsce w latach 2007-2020 (6)

Fig. 2. CO₂ emissions from the production of Portland clinker in Poland in the years 2007-2020 (6)

cementu wynika ze zmniejszenia wskaźnika klinkierowego, a także z obniżenia emisji CO₂ w samym procesie wypalania klinkieru portlandzkiego, głównie przez stosowanie paliw alternatywnych. Przemysł cementowy wdraża rozwiązania w produkcji klinkieru portlandzkiego i cementu zmniejszające poziom emisji CO₂ do atmosfery. Najważniejszymi obecnie kierunkami obniżenia emisji CO₂ w przemyśle cementowym są następujące rozwiązania (7-18):

- rozwój produkcji cementów wieloskładnikowych CEM II+CEM VI - ograniczenie zawartości w cemencie wysokoemisyjnego klinkieru portlandzkiego i zastąpienie go ubocznymi produktami przemysłowymi [popioły lotne, granulowany żużel wielkopiecowy i mielony wapień] (7-14),
- stosowanie paliw alternatywnych, zawierających w swoim składzie węgiel w formie biomasy, tzw. węgiel biogeny, którego nie wlicza się do emisji CO₂ (14-17),
- stosowanie surowców odpadowych zawierających związki wapnia inne niż węglanowe do produkcji klinkieru portlandzkiego (2,3,14).

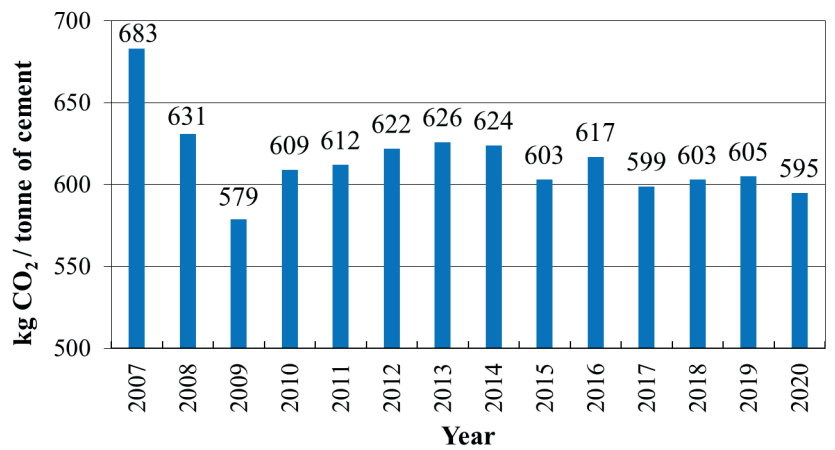
Wszystkie wymienione rozwiązania łączą efekty ekologiczne związane z ograniczeniem emisji CO₂ oraz NO_x do atmosfery, a także efekty gospodarczo-społeczne wynikające z odzysku surowców odpadowych z innych gałęzi gospodarki.

Szczególnie obiecującym rozwiązaniem, podjętym w niniejszej pracy, jest stosowanie odpadowych związków wapnia w postaci innej niż węglanowej do produkcji klinkieru portlandzkiego. W niniejszym artykule przedstawiono rozwiązanie, polegające na wykorzystaniu odpadowego pyłu by-pass po usunięciu z tego materiału w procesie ekstrakcji praktycznie całego chloru i potasu jako składnika namiarów surowcowych [zestawów surowcowych], z których produkuje się klinkier portlandzki,.

2. Udział składników nieklinkierowych w produkcji cementu w Polsce

W Polsce jako składniki nieklinkierowe w składzie cementu, stosowane są głównie granulowany żużel wielkopiecowy S, popiół lotny krzemionkowy V oraz w coraz większym stopniu wapień LL. Udział tych składników w produkcji cementów powszechnego użytku w Polsce w latach 2005 ÷ 2019 przedstawiono na rys. 4.

Nie analizując ograniczonej obecnie dostępności surowców, głównie granulowanego żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego krzemionkowego, stopień zastąpienia klinkieru portlandzkiego jest nadal w Polsce niski. Produkcja cementu portlandzkiego CEM I w 2019 roku w Polsce była na poziomie ponad 40% całości asortymentu i była prawie dwukrotnie większa, w porównaniu z krajami CEMBUREAU [rys. 5]. Należy zakładać na najbliższe lata większy udział i rozwój produkcji cementów wieloskładnikowych CEM II+CEM VI w Polsce, czyli w konsekwencji zmniejszenie produkcji cementu portlandzkiego CEM I.



Rys. 3. Emisja CO₂ z procesu produkcji cementu w Polsce w latach 2007-2020 (6)

Fig. 3. CO₂ emissions from cement production in Poland in the years 2007-2020 (6)

- development of multi-component cement production CEM II+CEM VI – 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] (7-14),
- using alternative fuels containing carbon in the form of biomass [so-called biogenic carbon], which is not included in CO₂ emissions (14-17),
- using waste raw materials containing calcium compounds other than carbonates for the production of Portland clinker (2,3,14).

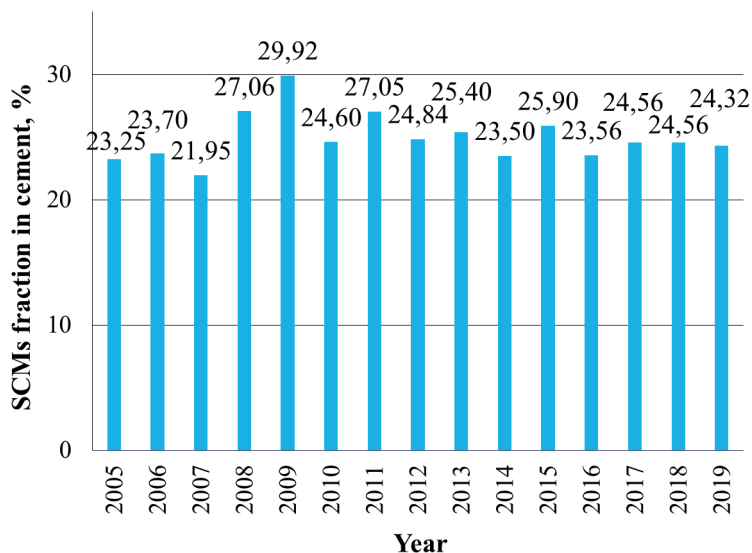
All the mentioned solutions combine ecological effects related to the reduction of CO₂ and NO_x emissions into the atmosphere, as well as economic and social effects resulting from the recovery of waste materials from other sectors of the economy.

A particularly promising solution, adopted in this study, is the use of waste calcium compounds in a form other than carbonate for the production of Portland clinker. This paper presents a solution that involves the use of waste by-pass dust after virtually all chlorine and potassium have been removed from this material in the extraction process as the component of raw material mixes, from which Portland clinker is produced.

2. Participation of non-clinker components in cement production in Poland

In Poland, the non-clinker components in cement composition are mainly granulated blast furnace slag S, siliceous fly ash V, and to an increasing extent limestone LL. The participation of these components in the production of common cement in Poland in the years 2005-2019 is shown in Fig. 4.

Without analyzing the currently limited availability of raw materials, mainly granulated blast furnace slag and siliceous fly ash, the degree of replacement of Portland clinker is still low in Poland. The production of Portland cement CEM I in 2019 in Poland accounted for over 40% of the entire assortment and was almost twice as high compared to CEMBUREAU countries [Fig. 5]. It is appropriate to assume a greater share and development of the



Rys. 4. Zużycie składników nieklinkierowych w produkcji cementów w Polsce w latach 2005-2019 (6).

Fig. 4. Consumption of non-clinker components in cement production in Poland in the years 2005-2019 (6).

3. Paliwa alternatywne w przemyśle cementowym

Ważne znaczenie w ograniczaniu emisji CO₂ ma stosowanie paliw alternatywnych [wtórnych] w przemyśle cementowym, głównie do produkcji klinkieru portlandzkiego. Paliwo alternatywne to odpowiednio wysortowane i przetworzone odpady zawierające części palne (6,14-18).

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, mączki mięsno-kostne. Paliwem alternatywnym może być także pojedynczy odpad z długiej listy odpadów, np. zużyte opony samochodowe (6,14-18).

W niektórych krajach Unii Europejskiej, w tym w Polsce, frakcje odpadów ulegające biodegradacji uznano zarówno jako nośniki energii odnawialnej, jak i materiał neutralny wobec CO₂, tzn. z tytułu spalania frakcji biodegradowalnej [tzw. węgiel biogeny lub biomasa] powstający CO₂ nie jest wliczany do bilansu emisji CO₂ (18).

W ciągu ostatnich 19 lat wykorzystanie ciepła ze spalania stałych paliw wtórnych w przemyśle cementowym w Polsce wzrosło z poziomu 2% w 2000 roku do 65% w 2018 roku i około 70% w 2019 roku ekwiwalentu zużycia ciepła w Polsce, przy zawartości węgla biogenego 30-50% w stosowanych paliwach wtórnych - rys. 6 (19).

W przypadku stosowania 70% ekwiwalentu ciepła ze spalania stałych paliw wtórnych w 2019 roku i średniej zawartości składnika biogenego na poziomie 40% redukcja emisji CO₂ z tytułu spalania mieszaniny pyłu węglowego i paliwa wtórnego wynosi ok. 98 kg CO₂/Mg klinkieru.

production of CEM II+CEM VI multicomponent cements in Poland in the coming years, that is, a consequent reduction in the production of Portland cement CEM I.

3. Alternative fuels in the cement industry

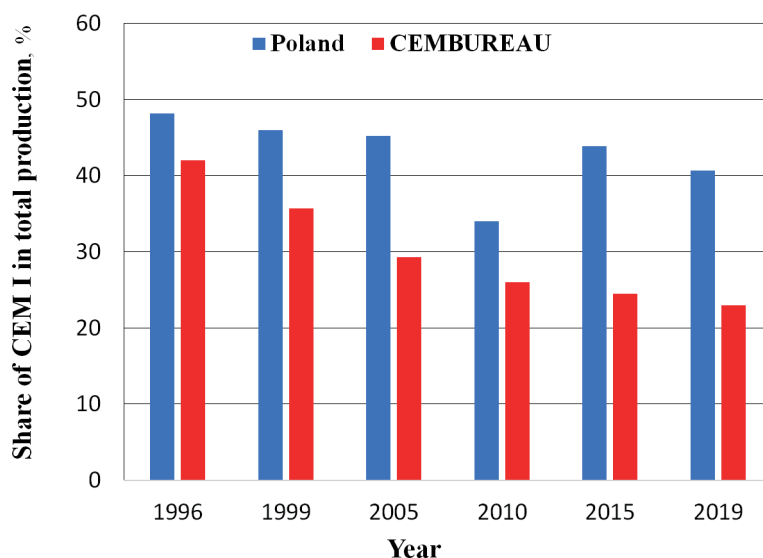
An important role in reducing CO₂ emissions is the use of alternative [secondary] fuels in the cement industry, mainly for the production of Portland clinker. An alternative fuel is properly sorted and processed waste containing combustible parts (6,14-18).

Alternative fuels are obtained from processed industrial and municipal waste. The components of these fuels can be rubber, wood, paper waste, textiles, 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 (6,14-18).

In some European Union countries, including Poland, biodegradable waste fractions have been recognized both as carriers of renewable energy and as a material neutral to CO₂, i.e., CO₂ resulting from the combustion of the biodegradable fraction [so-called biogenic carbon or biomass] is not included in the CO₂ emission balance (18).

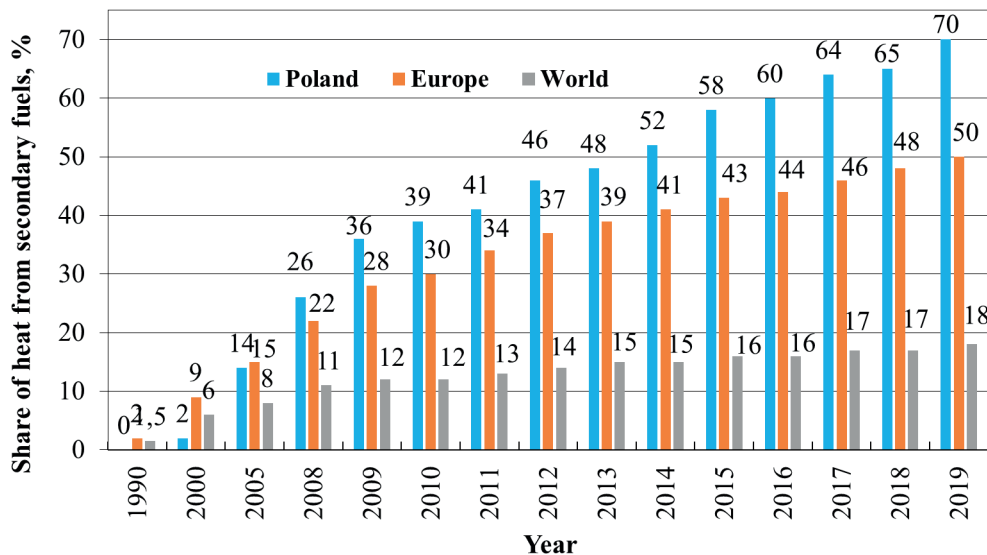
Over the last 19 years, the use of heat from the combustion of solid secondary fuels in the cement industry in Poland has increased from 2% in 2000 to 65% in 2018 and about 70% in 2019 of the heat consumption equivalent in Poland, with a biogenic carbon content of 30-50% in the used secondary fuels - Fig. 6 (19).

When using 70% of the heat equivalent from the combustion of solid secondary fuels in 2019 and an average content of the biogenic component at 40%, the reduction of CO₂ emissions from



Rys. 5. Produkcja cementu portlandzkiego w Polsce i CEMBUREAU w latach 1996-2019 (6)

Fig. 5. Portland cement production in Poland and CEMBUREAU in the years 1996-2019 (6)



Rys. 6. Średnie ciepło ze spalania paliw wtórnych, generowane w przemyśle cementowym w Polsce, w Europie i na świecie [2018 rok – szacunek na świecie, 2019 rok - szacunek] (6)

Fig. 6. Average heat from the combustion of secondary fuels, generated in the cement industry in Poland, Europe, and the world [2018 estimate worldwide, 2019 estimate] (6)

Należy podkreślić, duży udział ciepła ze spalania paliw alternatywnych w Polsce w przemyśle cementowym, w porównaniu do Europy i świata - rys. 6.

Duże zróżnicowanie jakości paliw wtórnych oraz wzrastający stopień zastępowania paliwa technologicznego wpływa na proces klinkeryzacji i jakość klinkieru. Literatura przedmiotu oraz doświadczenia przemysłowe wymieniają szereg czynników pozytywnych, jak i negatywnych wynikających ze stosowania paliw wtórnych w przemyśle cementowym (13-15).

4. Niewęglanowe surowce odpadowe stosowane do produkcji klinkieru portlandzkiego

Skutecznym rozwiązaniem zmniejszenia 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 (14). Do produkcji klinkieru portlandzkiego w warunkach krajowych, stosowane są następujące surowce odpadowe zawierające związki wapnia inne niż węglanowe:

- popiół lotny wapienny – pozostałość po procesie spalania węgla brunatnego w kotle pyłowym,
- granulowany żużel wielkopieczowy – odpad z procesu produkcji surówki w wielkim piecu,
- wapno pokarbidowe – odpad ze składowiska w Oświęcimiu, z procesu produkcji karbidu.

the combustion of a mixture of coal dust and secondary fuel is approx. 98 kg CO₂/Mg of clinker.

The large share of heat from the combustion of alternative fuels in Poland in the cement industry, compared to Europe and the world should be emphasized - Fig. 6.

The significant variation in the quality of secondary fuels and the increasing degree of technological fuel replacement affect the clinkerization process and the quality of the clinker. Source literature and industrial experience list a number of positive and negative factors resulting from the use of secondary fuels in the cement industry (13-15).

4. Non-carbonate waste materials used in the production of Portland cement clinker

An effective solution to reduce CO₂ emissions is the use, in the raw material mix for Portland clinker production, of raw materials containing calcium compounds other than carbonate. Compared to the regular carbonate raw mix, the analysis of solutions of raw material mixes containing calcium compounds in non-carbonate form assumes that the introduction of 1% CaO by mass into the raw material mix results in a decrease of CO₂ emission by approximately 8 kg per tonne of Portland clinker (14). For the production of Portland cement clinker in domestic conditions, the following waste materials containing calcium compounds other than carbonates are used:

- calcareous fly ash from – a residue from the process of burning lignite in a pulverized coal-fired boiler,
- granulated blast furnace slag – waste from the production of pig iron in a blast furnace,
- carbide lime – waste from the landfill in Oświęcim from the carbide production process.

Laboratory tests showed that replacing the high calcium limestone in the raw material mix with 12% fly ash from the Bełchatów power plant or granulated blast furnace slag, or carbide lime can reduce CO₂ emissions by 24, 40, or 57 kg/Mg clinker respectively [Tab. 1] (2,3,14).

Industrial tests conducted in a modern furnace with a capacity of 5000 tons of clinker per day, with cyclone exchangers and a pre-calciner, confirmed the laboratory-scale results presented in Table 1, regarding the reduction of CO₂ emissions depending on the amount of additive raw material containing calcium compounds in the non-carbonate form (2,3,14). Using 2-5% addition of Bełchatów calcareous fly ash in the raw material composition allows

Tablica 1 / Table 1

OBLICZENIA OGRANICZENIA EMISJI CO₂ (2, 3, 14)

CALCULATIONS OF CO₂ EMISSION DECREASE (2, 3, 14)

Ilość dodatku surowca w zestawie surowcowym Amount of addition in raw mix	Rodzaj surowca odpadowego w zestawie surowcowym / Type of waste material in raw mix		
	Popiół lotny wapienny El. Bełchatów Calcareous fly ash from Bełchatów power plant	Wapno pokarbidowe Carbide lime	Granulowany żużel wielkopieczowy Ground granulated blast furnace slag
	Ograniczenie emisji CO ₂ , kg CO ₂ /Mg klinkieru portlandzkiego Reduction of CO ₂ emissions, 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

Badania laboratoryjne wykazały, że zastąpienie wysokiego [wapienia] w zestawie surowcowym 12% popiołem lotnym wapiennym El. Bełchatów lub granulowanym żużlem wielkopieczowym, lub wapnem pokarbidowym może obniżyć emisję CO₂ odpowiednio o 24, 40 lub 57 kg/Mg klinkieru [tab. 1] (2, 3, 14).

Próby przemysłowe przeprowadzone w nowoczesnym piecu o wydajności 5000 ton klinkieru na dobę, z wymiennikami cyklo-nowymi i prekalcyntorem potwierdziły wyniki uzyskane w skali laboratoryjnej, podane w tablicy 1, dotyczące obniżenia emisji CO₂ w funkcji ilości dodatku surowca zawierającego związki wapnia w postaci niewęglanowej (2, 3, 14). Stosowanie 2÷5% dodatku popiołu lotnego wapiennego Bełchatów w składzie zestawu surowcowego pozwala na ograniczenie emisji CO₂ o 4,0÷10,3 kg CO₂ na Mg klinkieru [tab.2]. Zastosowanie dodatku 2÷5% wapna pokarbidowego w składzie zestawu surowcowego obniża emisję CO₂ o 9,5÷23,9 kg CO₂ na Mg klinkieru [tab. 2] (2, 3, 14).

4.1. Nowy niewęglanowy surowiec odpadowy do produkcji klinkieru portlandzkiego

Kolejnym, niestosowanym do tej pory surowcem niewęglanowym do produkcji klinkieru portlandzkiego może być osad po ekstrakcji

Tablica 2 / Table 2

OGRANICZENIE EMISJI CO₂ W KLINKIERACH PRZEMYSŁOWYCH (2, 3, 14)

REDUCTION OF CO₂ EMISSIONS FOR INDUSTRIAL CLINKERS (2, 3, 14)

Ilość dodatku surowca w zestawie surowcowym Amount of addition in raw mix	Zestaw surowcowy z popiołem lotnym wapiennym Bełchatów Raw mix with Bełchatów calcareous fly ash		Zestaw surowcowy z wapnem pokarbidowym Raw mix with carbide lime	
	Obliczona / Calculated	Oznaczona* / Determined*	Obliczona / Calculated	Oznaczona* / Determined*
	Ograniczenie emisji CO ₂ , kg CO ₂ /Mg klinkieru portlandzkiego Reduction of CO ₂ emissions, 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

*Na podstawie zawartości węgla całkowitego oznaczonego metodą elementarnej analizy w podczerwieni

*Based on total carbon content determined by elemental infrared analysis

potasu i chloru z pyłu by-pass. Pyły by-pass są odpadami powstającym w procesie produkcji klinkieru portlandzkiego. Ze względu na duże ilości chloru w pyłach by-pass nie są one ponownie wykorzystywane w procesie produkcji cementu, z uwagi na limit zawartości chloru w cementach. Chlor w pyłach by-pass występuje najczęściej w połączeniu z potasem tworząc sól - chlorek potasu KCl [sylwin]. Do produkcji potasowych nawozów mineralnych w Polsce sprowadza się z zagranicy drogi surowiec jakim jest sylwin. Pyły z bocznikowania gazów mogą więc być źródłem sprowadzanego z zagranicy sylwinu. Producenci nawozów mineralnych stosują technologię odzyskiwania potasu z pyłów by-pass i co należy podkreślić, ta technologia usuwa jednocześnie chlor z odpadu. Pozostający po procesie ekstrakcji potasu i chloru materiał może być ponownie wykorzystany jako składnik zestawu surowcowego do produkcji klinkieru portlandzkiego.

Przeciętne składy chemiczne pyłów by-pass od 3 różnych producentów klinkieru portlandzkiego przedstawiono w tablicy 3.

Do dalszych badań wykorzystano pył by-pass 3, który z uwagi na największą ilość potasu w składzie, jest najbardziej atrakcyjnym materiałem do wykorzystania w przemyśle nawozowym. Dyfraktogram pyłu by-pass 3 przedstawiono na rys. 7. Oprócz sylwinu główną fazą mineralną odpadu jest wolne wapno CaO, czyli związek nie zawierający grupy węglanowej, który podczas prażenia nie wydziela dwutlenku węgla.

W procesie ekstrakcji potasu z pyłu by-pass równocześnie, jak wspomniano, ekstrahowany jest chlor, który jest bardzo niepożądanym składnikiem z punktu widzenia wykorzystania w przemyśle cementowym. Ponadto jak można zauważyć z uwagi na skład i wzrasta zawartość wszystkich składników, oprócz oczywiście tych wyekstrahowanych [tab. 4].

Szczególnie cenna w materiale po ekstrakcji jest duża zawartość tzw. wapna niewęglanowego, wynosząca ok. 60% masy CaO [tab. 4]. Stosowane do produkcji klinkieru portlandzkiego naturalne surowce wapienne generują 65% całkowitej emisji CO₂ procesu. Zastosowanie pozostałości po ekstrakcji może przyczynić się więc do znacznej redukcji emisji CO₂ w procesie syntezy klinkieru portlandzkiego (14).

Duża z kolei zawartość strat prażenia w pozostałości po ekstrakcji jest związana z występowaniem dużych ilości portlandytu, który powstał w procesie ekstrakcji w wyniku uwodnienia tlenku wapnia [rys. 8]. Ponadto, w porównaniu do dyfraktogramu materiału przed ekstrakcją [rys. 7], na dyfraktogramie po ekstrakcji [rys. 8] nie ma refleksów kalcytu, czyli pozostałość po ekstrakcji potasu i chloru nie będzie generować dodatkowej emisji CO₂ podczas syntezy klinkieru portlandzkiego.

and chlorine can be reused as a component of the raw material set for the production of Portland cement clinker.

The average chemical compositions of by-pass dusts from 3 different Portland cement clinker manufacturers are presented in Table 3.

For further research, by-pass dust 3 was used, which, due to the highest potassium content, is the most attractive material for use in the fertilizer industry. The diffractogram of by-pass dust 3 is shown in Fig. 7. In addition to sylvine, the main mineral phase of the waste is free lime, which is a non-carbonate form of calcium.

In the process of extracting potassium from by-pass dust, chlorine is simultaneously extracted, which is a very undesirable component from the point of view of use in the cement industry. Furthermore, as we notice, the composition is concentrated and the content of all components increases, except, of course, those extracted [Tab. 4].

Particularly valuable in the post-extraction material is the high content of so-called non-carbonate lime, amounting to about 60% of the CaO mass [Tab. 4]. Natural limestone raw materials used for the production of Portland cement clinker generate 65% of the total CO₂ emissions of the process. Using the residues after extraction can contribute to a significant reduction of CO₂ emissions in the synthesis of Portland clinker.

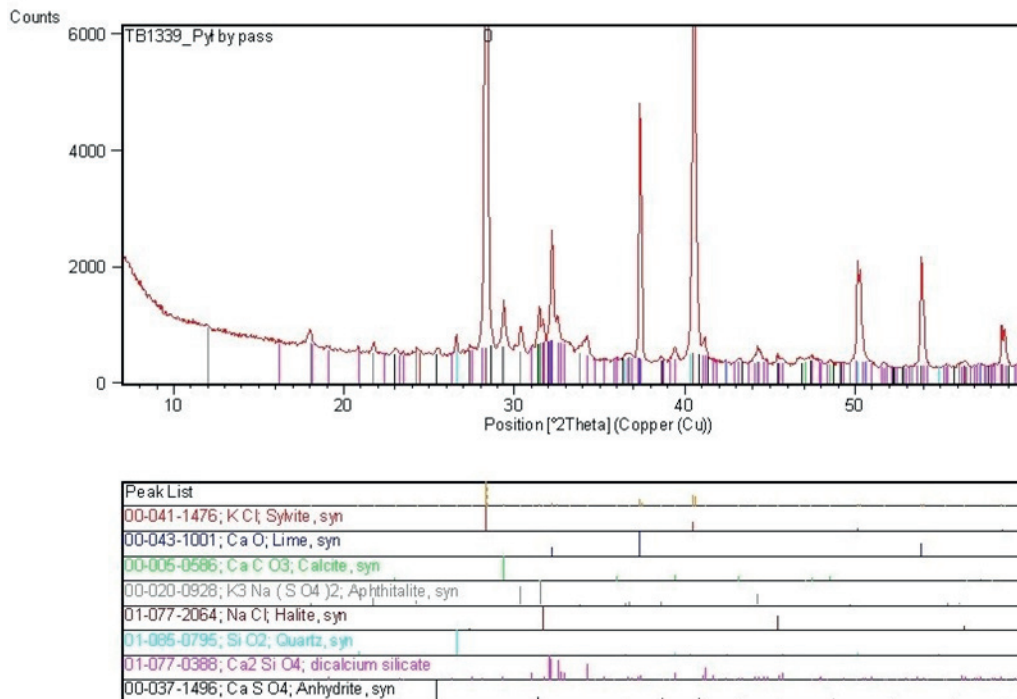
A high content of loss on ignition in the residue after extraction is associated with the presence of a large amount of portlandite, which is formed during the extraction process as a result of the hydration of calcium oxide [Fig. 8]. Moreover, compared to the XRD pattern of the material before extraction [Fig. 7], there are no peaks from calcite on the XRD pattern after extraction [Fig. 8], meaning that the residue after the extraction of potassium and chlorine will

Tablica 3 / Table 3

SKŁADY CHEMICZNE PYŁÓW BY-PASS Z RÓŻNYCH CEMENTOWNI

CHEMICAL COMPOSITIONS OF BY-PASS DUSTS FROM VARIOUS CEMENT PLANTS

Składnik / Compound	By-pass dust 1	By-pass dust 2	By-pass dust 3
	Zawartość składnika, % masy / Content, % by mass		
Straty prażenia / LOI	19.28	6.55	9.72
SiO ₂	13.88	17.17	10.60
Al ₂ O ₃	3.78	4.34	2.78
Fe ₂ O ₃	1.76	2.21	1.66
CaO	50.58	55.55	39.93
MgO	1.85	1.99	0.44
SO ₃	3.49	4.17	8.44
K ₂ O	4.51	5.59	23.75
Na ₂ O	0.24	0.54	1.70
P ₂ O ₅	0.20	0.14	0.14
TiO ₂	0.21	0.26	0.19
Mn ₂ O ₃	0.03	0.23	0.05
ZnO	0.05	0.46	0.02
PbO	0.05	0.08	0.17
Cl ⁻	4.49	4.45	16.61



Rys. 7. Dyfraktogram pyłu by-pass 3. Głównymi fazami mineralnymi identyfikowanymi w próbce są: sylwin, wolne wapno, kalcyt, aftitalit, halit, kwarc i belit. Pozostałą fazą występującą w znikomych ilościach [małe intensywności refleksów] jest anhydryt

Fig. 7. XRD pattern of by-pass dust 3. The main mineral phases identified in the sample are: sylvine, free lime, calcite, aftitalite, halite, quartz, and belite. The remaining phase present in trace amounts [low peak intensities] is anhydrite.

4.2. Synteza i wyniki badań klinkieru portlandzkiego

Do syntezy klinkieru portlandzkiego z udziałem i bez udziału pozostałości po ekstrakcji chloru i potasu z pyłu by-pass zastosowano surowce, których składy chemiczne przedstawiono w tabelicy 5. Z surowców tych zaprojektowano/obliczono składy 2 zestawów surowcowych, tzw. zestaw 1 [zestaw odniesienia] bez pozostałości i zestaw 2 z pozostałością po ekstrakcji chloru i potasu. Zestawy surowcowe zaprojektowano dla klinkierów o zbliżonym składzie chemicznym i fazowym. Składy zestawów surowcowych zamieszczono w tabelicy 6.

Zestawy surowcowe prażono przez 30 minut w piecu laboratoryjnym w temperaturze 1450°C. Wyniki badania składu chemicznego uzyskanych klinkierów oraz obliczony skład fazowy metodą Bogue'a przedstawiono w tabelicy 7.

Przedstawione w tabelicy 7 wyniki badań potwierdzają możliwość stosowania pozostałości po ekstrakcji chloru i potasu do produkcji klinkieru portlandzkiego. Kierując się założeniem, że wprowadzenie 1% masy CaO do zestawu surowcowego powoduje zmniejszenie emisji o ok. 8 kg CO₂ na Mg klinkieru portlandzkiego można obliczyć, że

not produce additional CO₂ emissions during the synthesis of the Portland clinker.

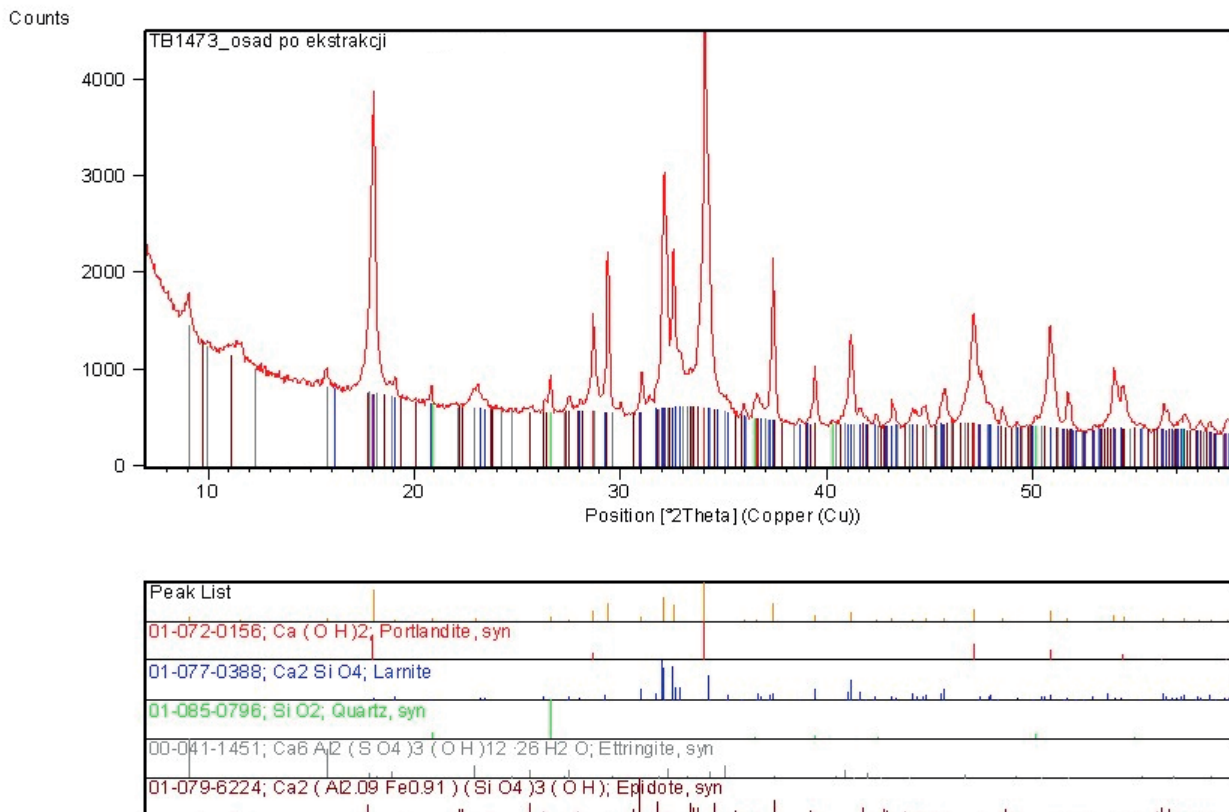
4.2. Synthesis and properties of Portland clinker

For the synthesis of the Portland clinker, with and without the residues after extraction of chlorine and potassium from by-pass

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD CHEMICZNY PYŁU BY-PASS 3 PO I PRZED EKSTRAKcją POTASU, SODU I CHLORU
SKŁAD CHEMICZNY PYŁU BY-PASS 3 PO I PRZED EKSTRAKcją POTASU, SODU I CHLORU

Składnik Compound	Pył by-pass przed ekstrakcją By-pass dust before extraction	Pozostałość po ekstrakcji By-pass dust after extraction
	Zawartość składnika, % masy / Content, % by mass	
Straty prażenia / LOI	9.72	13.15
SiO ₂	10.60	15.78
Al ₂ O ₃	2.78	4.24
Fe ₂ O ₃	1.66	2.65
CaO	39.93	58.52
MgO	0.44	0.69
SO ₃	8.44	3.18
K₂O	23.75	0.59
Na ₂ O	1.70	0.08
P ₂ O ₅	0.14	0.26
TiO ₂	0.19	0.28
Mn ₂ O ₃	0.05	0.09
ZnO	0.02	0.38
PbO	0.17	0.05
Cl⁻	16.61	0.12



Rys. 8. Dyfraktogram pyłu by-pass 3 po ekstrakcji potasu, sodu i chloru. Głównymi fazami mineralnymi identyfikowanymi w próbce są: portlandyt, belit [larnit] i kwarc. Pozostałe fazy występują w znikomych ilościach [małe intensywności refleksów]

Fig. 8. XRD pattern of by-pass dust 3 after extraction of potassium, sodium, and chlorine. The main mineral phases identified in the sample are: portlandite, belite [larnite], and quartz. Other phases appear in negligible amounts [low reflection intensities]

Tablica 5 / Table 5

SKŁAD CHEMICZNY SUROWCÓW

RAW MATERIALS CHEMICAL COMPOSITION

Składnik Compound	Surowiec				
	Kamień wapienny Limestone	Piasek / Sand	Surowiec żelazonośny Iron bearing raw material	Popiół wapienny Fly ash	Pozostałość po ekstrakcji By-pass dust after extraction
	Zawartość składnika, % masy				
LOI	38.71	1.91	9.44	2.32	13.15
SiO ₂	9.79	91.93	10.57	35.74	15.78
Al ₂ O ₃	1.66	3.77	2.52	21.87	4.24
Fe ₂ O ₃	0.67	0.93	60.12	7.57	2.65
CaO	48.19	0.18	9.24	23.89	58.52
MgO	0.49	0.21	1.62	1.37	0.69
SO ₃	0.05	0.00	0.70	3.39	1.10
Na ₂ O	0.03	0.06	0.40	0.20	0.08
K ₂ O	0.21	0.70	0.42	0.12	0.59

wprowadzenie 7,26% popiołu lotnego wapiennego, zawierającego 23,89% CaO zmniejsza emisję CO₂ o 13,9 kg na Mg klinkieru portlandzkiego [tab. 6 - Zestaw 1]. Natomiast wprowadzenie 87,07% osadu po ekstrakcji zawierającego 58,52% CaO zmniejsza emisję o 407,6 kg CO₂ na Mg klinkieru portlandzkiego [tab. 6 - Zestaw 2].

Obydwa klinkiery mają zbliżony skład chemiczny i fazowy. Większa zawartość alitu w klinkierze z zestawu 2 może rokować lepsze

dust, raw materials were used, whose chemical compositions are presented in Table 5. From these raw materials, the compositions of 2 sets of raw materials, i.e., Set 1 [reference set] without residues and Set 2 with residues after extraction of chlorine and potassium, were designed/calculated. The raw material sets were designed for clinkers with similar chemical and phase compositions. The compositions of the raw mixes are provided in Table 6.

Tablica 6 / Table 6

SKŁAD ZESTAWÓW SUROWCÓW

RAW MIX PROPORTIONS

Składnik / Compound	Zestaw 1 / Set 1	Zestaw 2 / Set 2
	Udział surowca, % masy Content, % by mass	
Kamień wapienny / Limestone	87.68	8.84
Piasek / Sand	6.19	3.34
Surowic żelazonośny / Iron bearing raw material	1.87	0.74
Popiół wapienny / Fly ash	7.26	0.00
Pozostałość po ekstrakcji / By-pass dust after extraction	0.00	87.07

Tablica 7 / Table 7

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY KLINKIERÓW

Składnik / Compound	Opis próbki klinkieru portlandzkiego	
	Klinkier z popiołem lotnym W Zestaw 1	Klinkier z pozostałością po ekstrakcji Zestaw 2
	Zawartość składnika, % masy / Content, % by mass	
Straty prażenia	-	-
SiO ₂	21.78	20.91
Al ₂ O ₃	4.88	4.68
Fe ₂ O ₃	3.48	3.34
CaO	67.31	65.54
MgO	0.86	0.78
SO ₃	0.22	0.42
K ₂ O	0.35	0.62
Na ₂ O	0.07	0.08
CaO wolne	1.24	0.67
Skład fazowy, metoda obliczeniowa Bogue'a		
C ₃ S	65	68
C ₂ S	12	8
C ₃ A	7	7
C ₄ AF	11	10

właściwości hydrauliczne tego klinkieru, w porównaniu z klinkierem uzyskanym z zestawu 1 - tab. 7.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie cementów portlandzkich CEM I wykonanych z klinkierów z udziałem 6% gipsu jako regulatora wiązania potwierdziły, że w porównaniu do klinkieru odniesienia uzyskanego z zestawu 1, klinkier uzyskanego z zestawu 2 miał lepszą wytrzymałość - tab. 8.

Cement wykonany z zestawu 2 uzyskuje lepsze wytrzymałości na ściskanie w całym badanym okresie do 90 dni, w porównaniu do cementu z zestawu 1.

5. Wnioski

Przedstawione wyniki badań pozwalają na sformułowanie poniższych wniosków.

The raw material sets were calcined for 30 minutes in a laboratory furnace at 1450°C. The results of testing the chemical composition of the obtained clinkers and the calculated phase composition using the Bogue method are presented in Table 7.

The results shown in Table 7 confirm the possibility of using the residue after extraction of chlorine and potassium in the production of Portland clinker. Following the assumption that introducing 1% by mass of CaO to the raw material

set reduces emissions by approx. 8 kg of CO₂ per Mg of Portland clinker, it can be calculated that introducing 7.26% of fly ash containing 23.89% CaO reduces CO₂ emissions by 13.9 kg per Mg of Portland clinker [Tab. 6 – Set 1]. However, introducing 87.07% of sediment after extraction containing 58.52% CaO reduces emissions by 407.6 kg of CO₂ per Mg of Portland clinker [Tab. 6 – Set 2].

Both clinkers have a similar chemical and phase composition. A higher content of alite in the clinker from Set 2 might indicate better hydraulic properties of this clinker, compared to the clinker obtained from Set 1 - Tab. 7.

The results of the compressive strength tests of Portland cements CEM I made from clinkers with the addition of 6% gypsum as a binding regulator confirmed that compared to the reference clinker obtained from Set 1, the clinker obtained from Set 2 had better strength- Tab. 8.

Tablica 8 / Table 8

WYTRZYMAŁOŚCI UZYSKANYCH CEMENTÓW PORTLANDZKICH

STRENGTH OF OBTAINED PORTLAND CEMENTS

Cement	Powierzchnia właściwa Specific surface area, cm ² /g	Wytrzymałość na zginanie Flexural strength, MPa				Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa			
		Czas dojrzewania, dni / Curing time, days							
		2	7	28	90	2	7	28	90
CEM I – zestaw 1 / CEM I – set 2	3600	5.8	7.2	8.3	9.1	26.2	44.7	51.4	55.8
CEM I – zestaw 2 / CEM I – set 2	3600	5.9	7.2	8.4	9.2	28.6	46.4	57.9	61.3

1. Pozostałość po ekstrakcji chloru i potasu może być stosowana jako składnik zestawu surowcowego do produkcji klinkieru portlandzkiego.
2. Stosowanie pozostałości po ekstrakcji chloru i potasu jako składnika zestawu surowcowego [zawierającego 58,52% CaO] powoduje zmniejszenie emisji o 407,6 kg CO₂ na Mg klinkieru portlandzkiego.
3. Cement portlandzki CEM I wykonany z klinkieru portlandzkiego otrzymanego z wyprażonego zestawu surowcowego z udziałem pozostałości po ekstrakcji chloru i potasu, miał lepszą wytrzymałość na ściskanie w całym badanym okresie, w porównaniu do cementu portlandzkiego z klinkieru portlandzkiego otrzymanego z wyprażonego zestawu surowcowego z udziałem wapienia.

Literatura / References

4. 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).
5. 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 (2016).
6. T. Baran, The use of waste and industrial by-products and possibilities of reducing CO₂ emission in the cement industry – industrial trials. *Cem. Wapno Beton* **26**(3), 169-184 (2021). <https://doi.org/10.32047/cwb.2021.26.3.1>
7. Dyrektywa 2006/12/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 kwietnia 2006 r. w sprawie odpadów.
8. Commission Decision of 29/01/2004; establishing guidelines for the monitoring of greenhouse gas emissions pursuant to Directive 2003/87/EC of the European Parliament and of the Council (Text with EEA relevance).
9. Informatory Stowarzyszenia Producentów Cementu za lata 1999-2022.
10. Z. Giergiczny, Fly ash and slag. *Ce., Concr. Res.* **124**, 105826 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105826>
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. T. Baran, W. Drożdż, P. Pichniarczyk, Zastosowanie popiołów lotnych wapiennych do produkcji cementu i betonu. *CWB*, **1**, 50-56 (2012).

The cement made from Set 2 has better compressive strengths throughout the entire testing period up to 90 days, compared to the cement from Set 1.

5. Conclusions

The presented research results allow for the formulation of the following conclusions.

1. The residue after extraction of chlorine and potassium can be used as a raw material component for the production of Portland clinker.
2. Using the residue after extraction of chlorine and potassium as a raw material component [containing 58.52% CaO] results in the reduction of emissions by 407.6 kg of CO₂ per Mg of Portland clinker.
3. Portland cement CEM I made from Portland clinker obtained from calcined raw mix with the residue after extraction of chlorine and potassium had better compressive strength throughout the entire testing period, compared to Portland cement from Portland clinker obtained from calcined raw mix with limestone.

13. T. Baran, P. Pichniarczyk, M. Gawlicki, Properties of fly ashes from co-combustion of hard coal and secondary fuel. *Cem. Wapno Beton* **20**(5), 284-294 (2015).
14. Z. Giergiczny, J. Małolepszy, J. Szwabowski, J. Śliwiński. *Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji*. Wydawnictwo Górażdże Cement Heidelberg Cement Group, 2002.
15. M. Wieczorek, P. Pichniarczyk, Properties of cement with the low Portland clinker and the different content of silica fly ash as well as granulated blast furnace slag. *Cem. Wapno Beton* **27**(4), 285–299 (2022). <https://doi.org/10.32047/cwb.2022.27.4.5>
16. G. Kądziałowski, The state of development of artificial intelligence in polish industry: opinions of employees. *Int. J. Contemp. Manag.* **59**(1), 12 – 25 (2023).
17. T. Baran, *Cementy niskoemisyjne w składzie kompozytów cementowych*. Monografia Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2022.
18. 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).
19. *Paliwa alternatywne w systemie gospodarki odpadami*, IX Seminarium, Warszawa, Wydawnictwo SPC, *Współspalania paliw alternatywnych w przemyśle cementowy*.
20. 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).
21. R. Wasielewski, A. Sobolewski, *Stale paliwa wtórne - jako element systemu odzysku energii z odpadów*. Nowa Energia - dodatek tematyczny nr 1(2)/2009, *Termiczne Przekształcanie Odpadów Komunalnych* (2009).
22. *Karty badań 2010-2017 - Karty badań OSIMB z wynikami badań zawartości węgla biogenego w paliwach wtórnych*. Badania w zakresie akredytacji PCA na zlecenie podmiotu zewnętrznego (2010-2017).