

Nowe technologie produkcji cementu i betonu obejmujące zwracanie do procesu emitowanego dwutlenku węgla

Alternative cements and concretes in development with recycled plant-emitted carbon dioxide

1. Wprowadzenie

Emisja dwutlenku węgla jest niezwykle ważnym zagadnieniem dla przemysłu cementowego na całym świecie. Związane jest to ze specyfiką technologii wytwarzania cementu. W trakcie produkcji 1 tony klinkieru powstaje około 535 kg CO₂ z rozkładu węglanu wapnia, oraz około 330 kg CO₂ ze spalania paliwa. Daje to sumaryczną emisję wynoszącą 835 kg CO₂ na tonę klinkieru, do której trzeba jeszcze doliczyć zużycie energii w procesach produkcyjnych, głównie w przemyśle cementu i surowców. Emisja CO₂ w przeliczeniu na gotowy cement zależy głównie od zawartości klinkieru. Z tego względu przemysł cementowy stosuje następujące metody zmniejszenia emisji CO₂ przypadającej na tonę końcowego produktu:

- zmniejszanie zawartości klinkieru,
- wzrost udziału paliw alternatywnych,
- wzrost efektywności poszczególnych operacji jednostkowych,
- wytwarzanie energii elektrycznej z ciepła odpadowego,
- rosnące zastosowanie energii odnawialnej.

Przy tej okazji warto przypomnieć również, że w trakcie obrad Konferencji Narodów Zjednoczonych z udziałem 195 krajów na 21 sesji w Paryżu w grudniu 2015 roku przyjęto powszechnie obowiązującą umowę odnośnie do „zmian klimatu”. Umowa ustala program działań w celu uniknięcia niebezpiecznych zmian klimatu. Kluczowe elementy umowy są następujące:

- umowa nabierze mocy, jeśli do 2020 roku ratyfikuje ją przynajmniej 55 państw odpowiedzialnych za co najmniej 55% światowej emisji CO₂,
- przewiduje się długoterminową działalność mającą na celu utrzymanie wzrostu średniej światowej temperatury na poziomie nie przekraczającym o 2°C temperatury przed okresem industrializacji,
- dalszym celem jest obniżenie wzrostu temperatury do 1,5°C, co powinno znacznie zmniejszyć ryzyko i znaczenie zmian klimatycznych,

1. Introduction

The carbon dioxide emission continues to remain a major concern for the Portland cement industry all over the world. The concern emanates from the intrinsic features of the present manufacturing process, such as the release of about 535 kg CO₂ per tonne of clinker from the limestone calcination and about 330 kg CO₂ per tonne of clinker from the fuel combustion, resulting in direct emission of 835 kg CO₂ per tonne of clinker. The corresponding figure for cement would vary, depending on the quantity of clinker used in making a tonne of cement and the grinding technology adopted. In this context, the industry at large has adopted the following key levers to reduce the CO₂ emission level:

- minimizing the clinker factor,
- enhancing use of alternative fuels,
- making unit operations more energy efficient,
- generating electricity with waste heat,
- progressive adoption of renewable energy.

In the same vent it may be relevant to recall that under the banner of UN Framework Convention for Climate Change (UNFCCC) 195 countries adopted the first ever universal legally binding global climate deal in the twenty first session of the Conference of Parties (popularly known as COP 21), held in Paris in December 2015. The agreement sets out a global action plan to put the world on track to avoid dangerous climate change. The key elements of this agreement are the following:

- the agreement is due to be effective from 2020, subject to 55 countries accounting for at least 55% emissions ratifying the agreement,
- it envisages a long term goal of keeping the increase in global average temperature to well below 2°C above the pre-industrial levels,
- it further aims to limit the increase to 1.5°C, since this would significantly reduce risks and impacts of climate change,

- w przypadku nagłego wzrostu emisji podejmowane będą szybkie działania powodujące jej zmniejszenie z wykorzystaniem najlepszych dostępnych technologii, przede wszystkim przez gospodarkę wysokorozwiniętą,
- delegacje państw będą spotykać się co 5 lat w celu ustanowienia bardziej rygorystycznych celów, w zależności od postępu i wyników badań naukowych,
- kraje będą śledzić postęp w dążeniu do długoterminowych celów poprzez przejrzysty i odpowiedzialny system kontroli.

Warto pokreślić, że znaczenie konferencji uległo znacznemu zwiększeniu bowiem w dniu jej rozpoczęcia 155 krajów złożyło dobrowolne zobowiązania dotyczące zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych, określane jako „Planowane Wkłady Zamierzone przez Kraje”. Na przykład Indie zobowiązały się do poprawy emisji CO₂ w stosunku do PKB do 2030 roku o 33-35%, biorąc rok 2005 jako bazowy. Jako jedno z ważniejszych zadań do osiągnięcia tego celu wskazano rosnącą produkcję energii odnawialnej, która ma sięgnąć 175 gigawatów do 2022.

Należy podkreślić, że niezależnie od Światowej Rady Biznesu na rzecz Zrównoważonego Rozwoju, Międzynarodowa Agencja Energii oraz przemysł cementowy przygotowały już w 2009 roku plan zrównoważonego rozwoju światowego przemysłu cementowego, zaś w 2012 roku dla Indii. Umowa zawarta w Paryżu razem z przygotowanym w 2009 roku planem będą nowymi wytycznymi do ich dostosowania do rosnących wymagań. Nie będzie błędem stwierdzenie, że obecne plany są w dużej mierze zbieżne z założeniami umowy z Paryża. Obecne prognozy pokazują, że zmniejszenie emisji dwutlenku węgla do 350 kg CO₂ na tonę cementu nie będzie możliwe, co założono w „programie zapewnienia zrównoważonego rozwoju w technologii produkcji cementu”, w celu ograniczenia wzrostu temperatury do 2°C, bez zastosowania procesu sekwestracji dwutlenku węgla (1). Jednocześnie ocenia się, że ze względu na duże koszty procesu sekwestracji jego wprowadzenie może okazać się całkowicie nierentowne. W tych warunkach opłacalność procesu sekwestracji zależeć będzie przede wszystkim nie od ceny CO₂, lecz od sprzedaży produktów, które będą zawierały CO₂ wychwyconego w procesie produkcji cementu. To uzasadnia skupienie się na strategii wyłapywania i wykorzystania CO₂ zamiast na strategii wyłapywania i składowania CO₂. Nie trzeba zaznaczać, że produkty uzyskane w przypadku sekwestracji CO₂ stanowiąc będą grupę nowych cementów o małym zużyciu energii i małej emisji, które nie będą należały do grupy cementów portlandzkich i będą wytwarzane nowymi technologiami.

W artykule przedstawiono stan rozwoju kilku wybranych, stosunkowo najbardziej obiecujących technologii produkcji cementu związanych z wyłapywaniem i stosowaniem CO₂.

- in the event of immediate global peaking of emissions particularly in the developed economies, rapid reduction measures will be undertaken, using the best available technologies,
- the countries will come together every five years to set more rigorous targets as required by science,
- the countries will track progress towards the long-term goal through a robust transparency and accountability system.

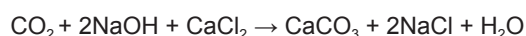
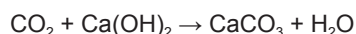
It may be relevant to mention here that at the commencement of this conference some 155 countries had announced their Intended Nationally Determined Contributions (INDC) towards reducing the global GHG emissions. For example, India has committed to improving the CO₂ emission intensity with respect to its GDP by 33-35 % by 2030, taking 2005 as the base year. One of the important means of achieving the target has been indicated to be the option of increasing the use of renewable energy to the tune of 175 gigawatts by 2022.

Coming to the cement industry, it is needless to mention that, although the World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), the International Energy Agency (IEA) and the cement Industry had already drawn up a road map for sustainable growth of the global cement industry in 2009 and of the Indian cement industry in particular in 2012. The Paris agreement and the INDCs will now provide the new guideline and impetus for recasting the roadmaps to the extent required. But it may not be wrong to presume that the existing roadmaps for the cement industry appear to comprehensively reflect the spirit of even the Paris COP 21. However, the present prognosis is that with all the above levers employed, the target of 350 kg CO₂ emission per tonne of cement produced even in 2050, as set in the IEA-WBCSD-CSI roadmap (CSI = Cement Sustainability Initiative) for limiting the average global rise in temperature to 2°C, cannot be achieved without adopting the measure of carbon capture and storage (CCS) (1). At the same time it is admitted that the financial implications of adopting CCS are so adverse for the cement industry that it may not turn out to be viable at all. Under such circumstances, the economic feasibility of the carbon capture process is underpinned not by the price of CO₂ but by the sale of value-added products that could be and would be developed with sequestered CO₂. This strategy thus justifies the focus on carbon capture and use (CCU), instead of carbon capture and storage (CCS). Needless to emphasize that CCU products would form a subset of novel low-energy low-carbon cements, which are generally non-Portland in character and manufactured through non-traditional processes. The status of development of a few selected relatively promising CCU technologies for cement and cement-based products is summarized in this paper, without dwelling on the technologies of separation and capture of CO₂ for the sake of brevity. A separate article is in preparation on the carbon capture process and transformation of carbon dioxide into fuel and chemicals.

2. Technologie opracowywane przez firmę Calera Corporation

2.1. Wprowadzenie

Firma Calera [Los Gatos, CA, USA], pracuje nad technologią wyłapywania i składowania CO₂ od ponad dekady. W tych pracach Calera skupia się szczególnie na nowych technologiach przetwarzania dwutlenku węgla w materiał wiążący z wykorzystaniem znajomości przebiegu naturalnych procesów do których należy formowanie się raf koralowych, osadów morskich, złóż wapieni oraz pancerzy żywych organizmów, żyjących w oceanach. Powstawanie węglanu wapnia związane jest z następującymi reakcjami:



Jest oczywiste, że CaCO₃ powstające w wyniku tych reakcji nie znajdzie zastosowania jako materiał wiążący, to jednak formy naturalnego występowania węglanu wapnia wykazują, że w pewnych warunkach może on wykazywać właściwości wiążące. Obserwacje te zachęcają jednak do bliższego poznania mechanizmów wytrącania się węglanu wapnia z jednej strony oraz jego przemian fazowych z drugiej.

Są trzy znane odmiany polimorficzne węglanu wapnia – kalcyt, aragonit oraz wateryt. Zaobserwowano, że w trakcie wytrącania z roztworów nieorganicznych jako pierwszy powstaje nietrwały amorficzny węglan wapnia, następnie metatrwały wateryt lub aragonit. Ostatecznie tworzy się trwała odmiana węglanu wapnia – kalcyt. Wytrącanie poszczególnych form polimorficznych uzależnione jest od szeregu czynników, jak temperatura, pH, stężenia poszczególnych składników oraz ich relacje, przesylenie, siła jonowa roztworu, czy też zanieczyszczenia. Doświadczenia wykazują, że w podwyższonej temperaturze [$>40^\circ\text{C}$] i przy pH większym od 11, powstaje z reguły aragonit. W temperaturze 24°C w wodnych roztworach o pH w zakresie 8,5 – 11 głównym produktem jest z kolei wateryt. Przy pH przekraczającym 12 dominuje kalcyt. Obecność zanieczyszczeń w roztworach wpływa na krystalizację różnych faz polimorficznych. Gdy jony stanowiące zanieczyszczenie mają promień jonowy mniejszy niż Ca²⁺, na przykład Zn²⁺, wówczas krystalizuje aragonit. Dodatki organiczne również wpływają na powstawanie różnych polimorfów węglanu wapnia. Aminokwasy – glicyna, kwas asparaginowy i glutaminowy, lub polisacharydy na przykład celuloza, wpływają na proces wytrącania się kalcytu i waterytu jak również na morfologię ich kryształów. Organizmy żywe, jak na przykład fotosyntezujące algi mogą powodować wytrącanie węglanu wapnia poprzez biomineralizację. Kombinacja organizmów żywych oraz jonów wapnia prowadzi do tworzenia się bądź aragonitu bądź kalcytu.

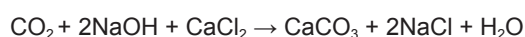
Firma Calera prowadziła szereg prac dotyczących warunków krystalizacji różnych odmian polimorficznych węglanu wapnia, które zostały opatentowane [US 20120031303A1]. Proces opracowany przez firmę polega na produkcji waterytu, który w warunkach suchych jest trwały. Dodanie do waterytu wody i odpowiednich

2. Technologies being developed by Calera corporation

2.1. Background

Calera Corporation, Los Gatos, CA, USA has been engaged in developing the CO₂ capture and sequestration technologies for more than a decade. In this endeavour Calera has been specifically focusing on innovating a technology to convert carbon dioxide to a binding material by exploring the adaptability of the natural processes, such as, the formation of coral reef, ocean sediments, limestone deposits, and strong and tough shells of marine organisms.

So far as the formation of calcium carbonate is concerned, the following reactions are well known:



It is, however, understandable that the CaCO₃ formed through the above reactions may not be a binding material, whereas the natural occurrences show that the calcium carbonate under certain circumstances can imbibe the binding property. This observation calls for a fair understanding of the mechanism of precipitation of calcium carbonate on one hand and its polymorphic transformations on the other.

There are three known polymorphs of CaCO₃ – calcite, aragonite and vaterite. It has generally been observed that from an inorganic solution first an unstable amorphous calcium carbonate phase is formed, which transforms to metastable phase vaterite or aragonite before finally forming the stable calcite phase. The precipitation of the polymorphs are affected by different factors like temperature, pH of the medium, concentration ratios of individual components, supersaturation, ionic strength and impurities. It has also been reported that the aragonite formation is favoured at higher temperatures ($>40^\circ\text{C}$) and at pH of 11 in aqueous solution, while at 24°C in the pH range of 8.5 to 10 vaterite turns out to be the major product. When the pH is more than 12, calcite is the dominant product. The precipitation of different polymorphs can be modified by the impurities in the solution. When the ionic radius of the impurities is smaller than that of Ca²⁺ cations, as in the case of Zn²⁺, aragonite is deposited. Organic additives also show an effect on the carbonate mineralization. Amino acids like glycine, aspartic acid and glutamic acid or polysaccharides like cellulose influence the precipitation and morphology of calcite and vaterite. Living organisms like photosynthetic microalgae can induce the precipitation of CaCO₃ through bio-mineralization. The combination of organisms and metal ions may provide a way to form either aragonite or calcite.

Calera Corporation has carried out extensive work on defining the precipitation conditions for different polymorphs of calcium carbonate and the process conditions have been patented (US 20120031303A1). The Calera process, on the whole, results in

dotyków powoduje jego przemianę w aragonit. Proces polega na rozpuszczaniu waleritu oraz krystalizacji aragonitu. Ta przemiana polimorficzna pozwala na uzyskanie materiału o dużej wytrzymałości.

2.2. Proces produkcji i zakład doświadczalny

Wytwarzanie z dwutlenku węgla węglanu wapnia wymaga roztworu o dużym pH zawierającym jony wapnia. Firma proponuje zastosowanie odpadów przemysłowych z Ca(OH)_2 , lub wodorotlenku sodu zapewniającego zasadowość roztworu oraz chlorku wapnia w formie solanki, które będą reagować z dwutlenkiem węgla, uzyskanych z cementowni. Proces przebiega w specjalnym reaktorze w roztworze wodnym, w którym następuje krystalizacja produktu o odpowiedniej jakości. Uzyskany węglan wapnia suszy się, a uzyskany proszek, może znaleźć różne zastosowania.

Zakład doświadczalny o zdolności produkcyjnej 2 ton węglanu wapnia na dobę, stosujący opisaną technologię pracuje od około 2 lat w Moss Landing, CA, w USA. Zastosowano spaliny z pobliskiej elektrowni gazowej, bez konieczności zwiększania zawartości dwutlenku węgla. Spaliny zawierające CO_2 mieszane są w skruberze z zasadowym roztworem wodnym wodorotlenku wapnia, z utworzeniem węgla wapnia, który suszy się do postaci swobodnie płynącego proszku. Firma Calera zaprezentowała również taką technologię z zastosowaniem spalin z elektrowni węglowej [rys. 1] (2).

2.3. Produkt i jego zastosowanie

Węglan wapnia produkowany przez firmę Calera może być stosowany jako dodatek mineralny do cementu w tradycyjnych mieszankach betonowych. Może być również stosowany jako składnik materiału wiążącego do produkcji betonu. Firma jest w trakcie opracowywania technologii cementowych płyt ściennych oraz okładzinowych.

Węglan wapnia produkowany przez firmę stosowany był jako dodatek mineralny w kilku projektach, m.in. chodniki w okolicy siedziby firmy, jak również niwelacje terenu przy budowie biurów, zastępując około 15% cementu portlandzkiego w mieszance betonowej, zawierającej tradycyjne kruszywo. Cement Calera stosowany był również do produkcji dekoracyjnych elementów betonowych takich jak blaty, donice, ławki.

Firma rozszerzyła i ulepszyła opisaną technologię przez wprowadzenie dodatkowych produktów i procesów:

- metody odsalania i wytrącania węglanu wapnia [patent nr SG157652A1],
- mieszanka do stabilizacji gruntów oparta na wylapywanym CO_2 [patent nr IN201002374P4],
- cement i beton z glinianami wapnia [patent nr US8999057B2],
- wytwarzanie mieszanek opartych na krzemianach metali zawierających węglany [patent nr IN201002389P4],
- metoda wytwarzania materiału skalnego do produkcji kruszywa i ich zastosowanie [patent nr IN 201002535P4].

the production of the vaterite polymorph, which when stored in the absence of water is reportedly stable. When water and other proprietary additives are added to the vaterite polymorph, a reaction occurs, in which the vaterite via a dissolution and re-precipitation process forms aragonite. This polymorphic transformation results in a material with high strength.

2.2. The manufacturing process and the pilot plant

The conversion of carbon dioxide to calcium carbonate requires a source of alkalinity and availability of calcium ions. The option proposed by the Corporation is to use industrial waste streams that meet both the above requirements in the form of Ca(OH)_2 or to consider the alternative to use caustic soda for alkalinity and calcium in the form of calcium chloride occurring in the brine as the starting materials, which would react with carbon dioxide from the plant exhaust gases in a specially designed reactor in an aqueous medium to precipitate calcium carbonate of desired quality. This special calcium carbonate product is dried to a free flowing powder, which can then be used for various applications.

A pilot plant, based on the above process, has been in operation for about two years in Moss Landing, CA. It has a capacity of producing up to 2 tonnes of calcium carbonate. The technology uses flue gas directly from the neighbouring gas power plant without any need to concentrate the carbon dioxide. The flue gas containing CO_2 is contacted in a scrubber with an aqueous alkaline solution that effectively removes the CO_2 and then contacted with a calcium source that results in the formation of the special calcium carbonate that is then dried to a free flowing powder. The Calera Corporation has also demonstrated this technology from coal burning as well (Fig. 1) (2).

2.3. The product and its application

The Calera calcium carbonate can function as a supplementary cementitious material (SCM) in traditional concrete mixes. It can be used as independent binding material in concrete products. Calera is in the process of developing wallboard and cement board products.

The Calera calcium carbonate cement has been used as an SCM in several projects including sidewalks in a local municipality and flatwork in a commercial office building, where it replaced approximately 15% of Portland cement in the concrete mixture containing traditional sand and aggregate. The Calera cement has also been used to make some decorative concrete products such as countertops, flower pots, benches, etc.

The Calera Corporation has also extended the basic process as narrated above to some other innovative products and processes as illustrated below:

- Desalination methods and systems that include carbonate compound precipitation (Patent No. SG157652A1).
- CO_2 sequestering soil stabilization composition (Patent No. IN201002374P4).

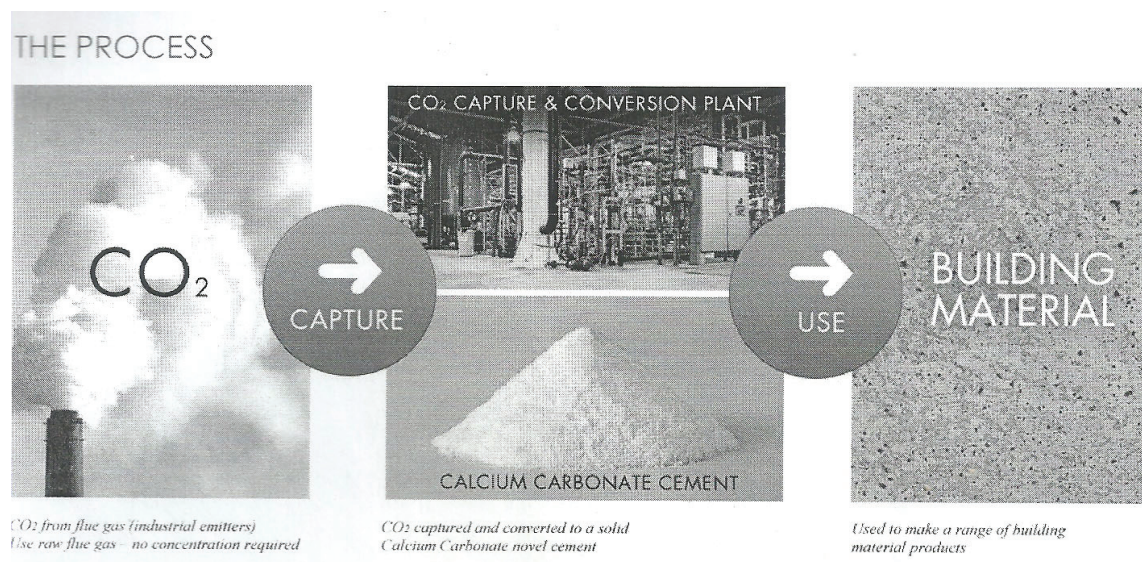


Fig.1. The calcium carbonate binder and conversion into building products

Rys. 1. Materiał wiążący oparty na węglanie wapnia i jego wykorzystanie w technologii materiałów budowlanych

Warto wspomnieć, że firma koncentruje się obecnie na poszukiwaniu rejonów działania, źródeł surowców, rynków dla produktów i planuje rozwój technologii w wyniku zwiększenia przypadków wylapywania dwutlenku węgla i zwiększenie skali działania w miarę rozwoju technologii. Szacunki firmy Calera wykazują, że ich technologia może pozwolić na zagospodarowanie pół tony CO₂ na każdą tonę produkowanego cementu.

3. Cementy TecEco oparte na reaktywnym tlenku magnezu

3.1. Wprowadzenie

W oryginalnym patencie Johna Harrisona z australijskiej firmy TecEco Pty Ltd mającej siedzibę na Tasmanii, dokonano próby zdefiniowania terminu „reaktywny tlenek magnezu” jako specjalny tlenek magnezu prażony w niskiej temperaturze [$<750^{\circ}\text{C}$] i rozdrobniony do uziarnienia złożonego w 95% z ziaren mniejszych od 120 μm . Ogólne założenie było takie, że niższa temperatura kalcynacji i drobniejsze uziarnienie daje większą reaktywność tlenku magnezu. Należy podkreślić, że tlenek magnezu prażony w 650°C i rozdrobniony do uziarnienia mniejszego od 45 μm hydratyzuje szybciej niż cement portlandzki. Szczególne znaczenie ma tu dopasowanie szybkości reakcji z wodą tlenku magnezu do szybkości hydratacji cementu portlandzkiego, w celu uniknięcia niekorzystnych zmian wymiarów w cementach mieszanych. Dopasowanie odgrywa szczególną rolę w przypadku cementów TecEco, gdyż są to spoiwa hydrauliczne składające się z różnych rodzajów cementów portlandzkich oraz reaktywnego tlenku magnezu w różnych proporcjach.

3.2. Proces produkcji

Proces produkcji cementów TecEco składa się z następujących operacji jednostkowych:

- Cement and concrete with calcium aluminates (Patent No. US 8999057B2).
- Production of carbonate-containing compositions from material comprising metal silicates (Patent No. IN201002389P4).
- Rocks and aggregates, and methods of making and using the same patent (Patent No. IN 201002535P4).

It may be relevant to mention that the Calera Corporation is currently focused on regions, feed stocks and product markets and plans to continue to expand the technology applications to more and more CO₂ capture situations and to adopt broader scale as the technology matures. The Calera Corporation has estimated that their technologies may lead to sequestering of 0.5 tonne of CO₂ for every tonne of cement made (see the Corporation websites).

3. TecEco cements based on reactive magnesia

3.1. The science base

In the original patent of John Harrison of TecEco Pty Ltd, an Australian Company based in Tasmania, an attempt was made to define the term “reactive magnesia” as a special type of magnesia calcined at low temperature ($<750^{\circ}\text{C}$) and ground to a fineness with more than 95% passing 120 μm . The general concept was that the lower the calcination temperature and finer the grinding, the more hydraulically reactive the magnesia is. In this context it has been claimed that the magnesia calcined at 650°C and completely ground to 45 μm or less hydrated even faster than Portland cements. The objective here is to match the hydration rate of magnesia with that of Portland cements, as in the absence of this parity of reactivity there could be a high probability of dimensional distress in the magnesia-blended cements. This parity is specially important for the TecEco cements as they are blends of hydraulic cements including the Portland cement varieties with reactive magnesia in varying proportions.

- karbonatyzacja surowców,
- prażenie z recyklingiem CO₂,
- mielenie, jeśli jest potrzebne,
- aglomeracja i mieszanie.

Karbonatyzacji poddawane są kationy magnezu zawarte w odpadowej wodzie morskiej po uzyskaniu NaCl, a wynikiem jest uzyskanie trójwodnego węglanu magnezu. MgCO₃·3H₂O praży się w specjalnym piecu w temperaturze 750°C lub nawet niższej, w celu uzyskania aktywnego tlenku magnezu. Powstający dwutlenek węgla zawracany jest do procesu karbonatyzacji.

W piecu stosowanym przez firmę TecEco prażenie przebiega jednocześnie z mieleniem. Ze względu na niską temperaturę kalcynacji w piecu można stosować tylko paliwa alternatywne oraz odnawialne źródła energii słoneczną lub wiatrową. Ponieważ mielenie odbywa się w tym samym urządzeniu co prażenie, ciepło powstające w trakcie mielenia dodatkowo poprawia efektywność energetyczną układu. Podsumowując, oczekuje się, że piec Tec-Kiln będzie o 25% - 30% bardziej efektywny w porównaniu z rozwiązaniami konwencjonalnymi. Piec ma pracować w układzie zamkniętym bez uwalniania dwutlenku węgla oraz innych gazów do atmosfery.

Po uzyskaniu odpowiedniego rozdrobnienia tlenek magnezu stosuje się jako spoiwo łączące duże ilości uwodnionego węglanu magnezu. W efekcie powstaje kruszywo węglanowe. Poza tym mielony tlenek magnezu może być mieszany z innymi materiałami w celu uzyskania cementów TecEco. Opisany proces przedstawiono na rysunku 2 (3).

3.3. Produkt i jego zastosowanie

Firma TecEco dzieli swoje produkty na trzy główne grupy: cementy Tec, cementy Eco oraz cementy Enviro.

Cementy Tec są cementami portlandzkimi, z niewielkim dodatkiem [5% - 10%] reaktywnego tlenku magnezu. Przeznaczone są przede wszystkim do produkcji betonów wysokowartościowych.

Cementy Eco i Enviro zawierają w swoim składzie duże ilości reaktywnego tlenku magnezu. Producent podaje, że cement zawierający 8% - 10% reaktywnego tlenku magnezu oraz około 50% dodatków mineralnych ma lepsze właściwości niż beton z cementu portlandzkiego. Ogólnie rzecz biorąc, cementy z dodatkiem tlenku magnezu mogą spełniać szeroki zakres wymagań co do czasu wiązania, wytrzymałości oraz wpływu na środowisko poprzez dodatek związków żelaza, na przykład siarczanu (VI) żelaza (II), lub mieszanie z cementami hydraulicznymi, lub łącząc obie te metody. Równocześnie cementy takie mogą zawierać duże ilości dodatków pucolanowych lub innych odpadów. Poza dobrą wytrzymałością, cementy te są odporne na siarczany.

W ramach prób technologicznych wykonywane były płyty podłogowe [w Brighton], powlekane tlenkami posadzki [w Whittlesea] oraz kilka innych szlifowanych i polerowanych posadzek.

3.2. The manufacturing process

The process of manufacture of TecEco cements consists of the following unit operations:

- carbonation of raw feed material,
- calcination with CO₂ recycling,
- grinding if and as required,
- agglomeration or blending.

In the carbonation step the waste magnesium cations as found in process water and bitters are carbonated to produce large quantities of nesquehonite (MgCO₃·3H₂O), which is then calcined at 750°C or preferably at lower temperatures in a specially designed Tec-kiln to produce reactive magnesia. The carbon dioxide generated in this step is fed back into the process of carbonation.

It may be pertinent to mention here that the Tec-Kiln is claimed to be a specially designed system for pyro-processing and simultaneous grinding of nesquehonite. Because of the low temperature of calcination the proposed kiln may make use of non-fossil and renewable sources of energy such as solar or wind. Since grinding is carried out in the same system and since the grinding process converts most of the energy into heat, this may also be a supplementary source of thermal energy. On the whole, the Tec-Kiln is expected to be 25-30% more efficient than other conventional systems. It is supposed to operate in a closed circuit without releasing carbon dioxide and other volatiles to the atmosphere. It may, however, be noted that although the concept of Tec-Kiln is an essential part of the Company's system design for CO₂ sequestration, its prototype design is held up due to crunch of funds, as stated in the company's website.

After obtaining the required fineness of the low-temperature calcined magnesia, it is used as a binder to agglomerate large amounts of nesquehonite to produce synthetic carbonate aggregate or to be blended with other materials to form TecEco cements. The conceived closed-loop process is schematically reproduced in Fig. 2 (3).

3.3. The products and applications

At TecEco three broad types of products are differentiated: Tec-cements, Eco-cements and Enviro-cements.

Tec-cements are essentially produced from hydraulic Portland varieties of cement, in which a small quantity (5-10%) of reactive magnesia is incorporated, and are meant to be used for making high-strength concrete. Eco-cements and Enviro-cements contain large proportions of reactive magnesia, differing in their gas-permeability properties by design.

It has been claimed that a concrete produced from a blended cement having 8-10% reactive magnesia and about 50% supplementary cementitious material performs better than an OPC concrete. On the whole, with reactive magnesia, cements can be formulated to suit a large number of applications with various setting times, strengths and sustainability levels either by adding iron salts such as ferrous sulphate or blending with compatible

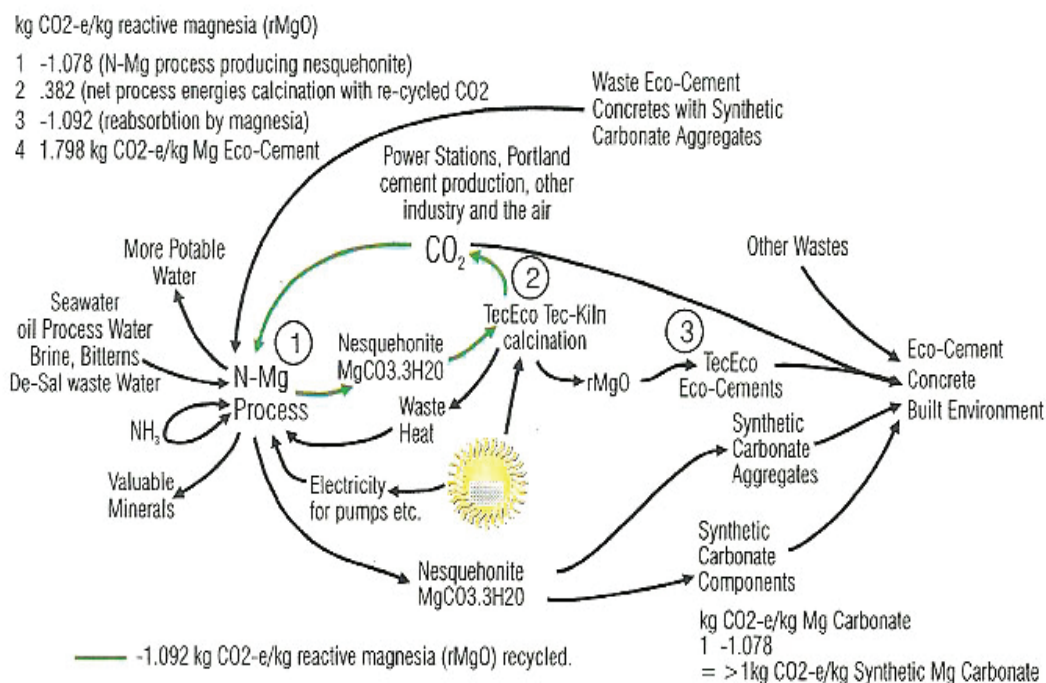


Fig. 2. A schematic representation of the closed-loop Tec-Eco process

Rys. 2. Schemat procesu TecEco

Wydaje się, że cementy Eco mogą być stosowane do wytwarzania elementów ściennych: cegieł, bloczków, zapraw, które wiążą i twardnieją dzięki wiązaniu CO₂. Produkty z cementów Eco mają dużą pojemność cieplną, właściwości izolacyjne [w zależności od użytego kruszywa] i są zalecane do wykonywania budynków o małym zużyciu energii.

Betony wykonane z cementów Enviro są idealne do immobilizacji i zagospodarowywania niebezpiecznych i toksycznych odpadów, na przykład popiołów lotnych, żużli stalowniczych, czerwonych mułów. Prawdopodobnie jest to spowodowane powstawaniem brucytu, który ma zdolność do wiązania odpadów ze względu na swoją warstwową budowę, korzystne pH i małą rozpuszczalność w wodzie.

3.4. Zmniejszenie emisji CO₂

W ostatniej publikacji (4) wynalazcy podjęli próbę porównania emisji CO₂ w produkcji cementów o różnym składzie. Wybrane przykłady przedstawiono w tabelicy 1.

Z porównania danych z tabelicy 1 wynika, że proces wytwarzania uwodnionego węglanu magnezu może wiązać duże ilości dwutlenku węgla. Jednakże, aby proces sekwestracji był opłacalny, produkcja i stosowanie uzyskiwanych syntetycznych kruszyw węglanowych wymaga rozpowszechnienia.

Firma TecEco ma szereg patentów obejmujących jej technologie, a mianowicie: AU2001028186A1, AU779788C1, US7347896B2, IN240759B, wszystkie dotyczące cementów z reaktywnego tlenku magnezu.

faster setting hydraulic cements or by using both the methods. The formulations are able to incorporate large amounts of pozzolans or wastes. Apart from good compressive strength, such formulations exhibit good resistance to sulphates. Trial applications have reportedly been made for floor slab (at Brighton), oxide coated varnished floor (at Whittlesea) and a few other ground and polished floors in other places.

The Eco-cements, it appears, are well suited for masonry products like bricks, blocks, pavers, mortars, etc., which set by absorbing CO₂. The eco-cement products have high thermal mass, low embodied energy, insulating properties (depending on aggregates used) and are favoured for energy-saving buildings.

The Enviro-cement based concretes are ideal for immobilising and using toxic and hazardous wastes such as fly ash, bottom ash, iron slags, red mud, etc. This is perhaps due to the formation of brucite, which is capable of trapping the wastes due to its layered structure, pH level and low solubility.

The Company claims to be in a position to supply all the varieties of cements as well as the masonry products made in accordance with the Australian standards from Tasmania for research and trial purposes, which implies that some pilot manufacturing facilities might be operational in Tasmania.

3.4. Comparative reduction in CO₂ emission

In a recent publication (4) the inventor has attempted to provide a comparison of CO₂ emissions for different cement formulations and certain relevant excerpts of this presentation are given in Table 1.

Table 1 / Tablica 1

TENTATIVE COMPARISON OF CARBON DIOXIDE EMISSIONS FROM DIFFERENT MIXES (TONNE/TONNE)

ORIENTACYJNE PORÓWNANIE EMISJI DWUTLENKU WĘGLA DLA RÓŻNYCH CEMENTÓW [TONY CO₂/TONĘ CEMENTU]

Formulation	Process	Process emission	Decar-bonation	Total emission	Reabsorption in a year	Net emission	Product type	Organiza-tions	Remarks
Ordinary Portland Cement	Conventional	0.266	0.498	0.764	0.004	0.760	Cement as produced	Common practice of concrete making	No SCM considered
42%OPC+ 8% MgO+25% Fly Ash +25% GBFS	Blending	0.199	0.209	0.408	0.001	0.407	Ternary mix with magnesia	Dense concreting practice	Faster setting & high early strength
MgO 750-1000°C	Conventional	0.240	1.092	1.322	Minus 1.092	0.240	Sorel & Mag- -Phosphate cements	Known technologies	----
MgO <750°C	Tec-Kiln with capture	0.240	-----	0.240	Minus 1.092	Minus 0.851	Eco-cement Brucite Board	TecEco & Cambridge University	----
MgO <450°C	Conventional calcination of Nesquihonite	0.378	0.007	0.385	Minus 1.092	Minus 0.706	Eco-cement concrete	TecEco & University of Rome	-----
MgO < 450°C	Tec-Kiln with capture	0.378	Minus 1.085	Minus 0.706	Minus 1.092	Minus 1,798	Eco-cement concrete	TecEco	Nesquihonite route
MgO <450°C 20% +OPC 80%	Tec-Kiln calcination with capture	0.369	Minus 0.743	0.374	Minus 0.874	Minus 1.248	Eco-cement concrete	TecEco	Nesquihonite route

4. Proces produkcyjny i produkty firmy Calix

4.1. Wprowadzenie

Firma Calix Ltd z Pymble w Nowej Południowej Wali w Australii pracuje nad procesami obejmującymi zmniejszenie emisji dwutlenku węgla w budownictwie, rolnictwie, wytwarzaniu energii, gospodarce wodnej i wielu innych dziedzinach. W obszarze zainteresowań firmy są następujące technologie:

- błyskawiczna kalcynacja katalityczna,
- bezpośrednie pozyskiwanie CO₂ w przemyśle wapienniczym i cementowym,
- reaktor Endex do spalania i przeróbki paliw węglowych,
- piroliza Vortex.

Firma prowadzi doświadczenia i produkcję w zakładzie doświadczalnym w Bacchus Marsh, około 40 kilometrów na północny zachód od Melbourne, w stanie Victoria w Australii. Badania te dotyczą cementów specjalnych, których produkcja zmniejsza emisję dwutlenku węgla.

4.2. Proces produkcyjny spoiw zawierających magnez

Jeden z patentów firmy Calix Ltd [US20130213273A1] opisuje proces produkcji spoiwa cementowego zawierającego jeden lub więcej spośród uwodnionych węglanów magnezu o ogólnym

From the above comparison it appears that the nesquihonite calcination route of TecEco with the help of the kiln of their own design has the potential of sequestering large amounts of carbon dioxide. However, in order to make the sequestration process viable the idea of production and use of synthetic carbonate aggregate demands specific attention.

3.5. Patents and publications

Readers may refer to several patents and publications made by TecEco in the first decade of the current century, some of which are mentioned below:

AU2001028186A1: Reactive magnesium oxide cements

AU779788C1: Reactive magnesium oxide cements

US7347896B2: Reactive magnesium oxide cements

IN240759B: Reactive magnesium oxide cement

Several websites of TecEco Pty Ltd may also be refeto.

4. Calix processes and products

4.1. Background

Calix Limited, Pymble, NSW, Australia has been engaged in innovating processes and systems for reducing the intensity of

wzorce $w\text{MgCO}_3 \cdot x\text{MgO} \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, gdzie w jest większe od 1, zaś przynajmniej jeden spośród x , y i z jest większy od 0. Możliwe jest również przyjęcie współczynników w , x , y i z jako liczb całkowitych. Proces produkcji odbywa się w dwóch etapach: w pierwszym praży się magnezyt otrzymując tlenek magnezu. W drugim etapie otrzymuje się zawiesinę otrzymanego tlenku magnezu w wodzie i poddaje ją działaniu jonów węglanowych w temperaturze w zakresie 25°C do 120°C w celu uzyskania jednego z węglanów magnezu. Firma opatentowała również produkcję związku $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ [patent nr AU2006303830B2] z ziarnistego dolomitu. Energia cieplna w tym procesie dostarczana jest przez gorący gaz, który ogrzewa ściany komory. Proces prowadzi do powstania wielofazowego układu, a w ostatnim jego etapie granule fazy stałej są oddzielane od fazy gazowej i chłodzone.

Opatentowano również proces szybkiej kalcynacji dolomitu za pomocą pary przegrzanej [patent nr AU2002301717B2]. Umożliwia on szybką a jednocześnie kontrolowaną pełną, lub częściową kalcynację węglanu magnezu, zawartego w dolomicie. Choć przedmiotem tego patentu jest produkcja nawozu, metodę tą może również zastosować do produkcji tlenku magnezu, który w dalszym etapie procesu miesza się z roztworem bogatym w jony węglanowe.

Proces produkcji węglanu magnezu przez karbonatyzację rudy żelaza zawierającej krzemian magnezu opisano w patencie WO2014009802A2. Proces polega na wprowadzeniu do reaktora rudy oraz mieszaniny gazów składającej się z dwutlenku węgla oraz tlenu. Proces prowadzony jest w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu aby mieszanina gazów była w stanie nadkrytycznym. Proces ten jest szczególnie przydatny do przetwarzania rud zawierających oliwin i serpentyn, które zawierają żelazo (II). W dalszej części procesu oddzielane są krzemionka, tlenek żelaza(II) lub jego wodorotlenki, które powstają obok węglanu magnezu. Opisano również dalszy proces przemiany węglanu magnezu w tlenek, jak również zawierające go mieszaniny, o właściwościach wiążących.

Nowy cement składa się z 30% - 80% składników zawierających MgO oraz przynajmniej z jednej z form węglanu magnezu spośród posiadających ogólny wzór przedstawiony powyżej. 20% do 70% stanowi składnik glinokrzemianowy. Takie mieszanki mogą być stosowane do produkcji materiałów budowlanych: cementu, zaprawy i zaczynu. Emisja dwutlenku węgla jest w tej technologii mniejsza niż w przypadku podobnych materiałów wykonanych z cementu portlandzkiego.

Należy podkreślić, że dotychczas brak wyników prób polowych, w których zastosowano opisane materiały a przynajmniej nie są one opisane w dostępnych publikacjach. Wspomnieć jednak należy o wspólnej europejsko – australijskiej współpracy mającej na celu zbudowanie zakładu doświadczalnego nazwanego LEILAC o wydajności 200 ton/dzień w ramach projektu Horyzont 2020, wraz z Heidelberg Cement i kilkoma innymi firmami. Bezpośrednie pozyskiwanie dwutlenku węgla przy produkcji wapna i cementu za pomocą przeprojektowanego układu. Wspomina się o zastosowaniu do prażenia pośredniego układu ogrzewania, tak by CO_2 wydzielające się w trakcie kalcynacji nie mieszała

carbon dioxide emission in the fields of building and construction, agriculture, energy, water and other industries. At the core of the Calix's business are the following new technologies and systems:

- Catalytic Flash Calcination (CFC),
- direct separation for lime and cement,
- Endex reactor for fossil fuels,
- Vortex pyrolysis.

The Company operates a demonstration production and testing facility at Bacchus Marsh – about 40 km northwest of Melbourne in Victoria, Australia. Instead of dilating on the above technologies, the present paper will highlight the development of this Company in the special cement that emits lower carbon dioxide in the process (5).

4.2. Process for producing cement binder compositions containing magnesium

One of the patents of Calix Ltd (US20130213273A1) describes a process for producing a cement binder composition including one or more magnesium carbonates having the general formula $w\text{MgCO}_3 \cdot x\text{MgO} \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, in which w is a number equal or greater than 1, at least one of x , y and z is a number greater than 0. It may also be possible to present the proportions of w , x , y and z as integers. The process is characterized by two steps – (a) heating magnesite to liberate carbon dioxide gas and produce a solid product including the magnesium oxide thus produced, and (b) contacting an aqueous mixture including the magnesium oxide produced in step (a) with a source of carbonate ions at a temperature in the range of 25 to 120°C in order to precipitate one of the magnesium carbonates.

The production of a compound $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ is also patented (AU2006303830B2) by treatment of a granular dolomitic feedstock in a retort chamber under gravitational forces, providing heat to the material inside the retort chamber by heat transfer through the wall of the retort chamber from a superheated gas. The process creates a gas-solid multi-phase system, from which the gas products are flushed out and the granules are quenched.

A dolomite rock superheated steam calciner is also patented (AU2002301717B2), which brings about rapid controlled calcination and partial calcination of MgCO_3 contained in the dolomite feedstock. Although the objective of this patent is to produce a quick release fertiliser, it may as well serve the purpose of providing the calcined material of step (a) above for further processing in aqueous medium.

A process for producing magnesium carbonate by carbonating a magnesium silicate ore containing iron is disclosed in another patent (WO2014009802A2). The process is characterized by the step of contacting a slurry of the ore in water with a gaseous mixture comprising carbon dioxide and oxygen. The process is carried out at an elevated temperature and pressure, wherein the gaseous mixture is in a supercritical fluid form. The process is particularly suitable for processing olivine and serpentine ores in

się z gazami spalinowymi. Technologia LEILAC ma umożliwić wychwytywanie około 60% CO₂, bez znacznego nakładu energii i kapitału [rysunek 3] (6).

5. Technologia produkcji cementu NOVACEM i jego zakup przez Calix Ltd

5.1. Wprowadzenie

Na podstawie prób firm TecEco i Calix wydaje się jasne, że zastosowanie tlenku magnezu jako zasadniczego składnika cementów o małej emisji CO₂, mających zastąpić tradycyjny cement portlandzki ma widoczne zalety. Na podstawie tego założenia, Nikolas Vlasopoulos, główny naukowiec londyńskiej firmy Novacem Ltd (firma ta to start-up Imperial College) opracował receptury cementów o ujemnym bilansie emisji CO₂, opartych na krzemianach magnezu. Praca wykonana była w latach 2010 – 2011 we współpracy z Lafarge oraz Laing O'Rourke. Celem było sprzedanie licencji do roku 2015.

5.2. Zarys procesu oraz stan obecny

Zasadniczą innowacją w procesie jest produkcja MgO o małym zużyciu energii, w dużej skali. Surowiec, na przykład oliwin [(Mg, Fe)SiO₄] poddaje się karbonatyzacji w autoklawie w temperaturze 180°C i pod ciśnieniem 150 barów. Następnie, uzyskany z krzemianu węglan magnezu kalcynuje się w 700°C, a powstający dwutlenek węgla wykorzystuje się w procesie karbonatyzacji. Technologia ta jest chroniona kilkoma patentami [GB201119573D0, GB201119586D0, GB201122215D0, VN26506A IN201100046P1, EP20008252192A].

Cement Novacem jest mieszaniną MgO, który w trakcie procesu twardnienia absorbuje CO₂, przynajmniej jednego węglanu magnezu [uwodnionego lub bezwodnego] spośród uwodnionych węglanów o wcześniej podanym ogólnym wzorze xMgCO₃·yMg(OH)₂·zH₂O. Skład spoiwa może opcjonalnie zawierać materiał higroskopijny, na przykład NaCl. Tlenek magnezu, zmieszany z wodą oraz z dodatkiem węglanu magnezu przechodzi w wodorotlenek o morfologii przypominającej rozetki.

Firma Novacem ma zakład doświadczalny, który planowano przekształcić w zakład produkcyjny, o ruchu ciągłym. Planowano również uruchomienie zakładu o zdolności produkcyjnej 25000 ton/rok. Jednak, ze względu na brak funduszy, firma Novacem została postawiona w stan likwidacji w październiku 2012 roku. Technologie i własność intelektualna firmy została przez syndyka sprzedana firmie Calix Ltd.

Pomimo tego, produkt objęto licznymi badaniami. Wytrzymałość zaczynów i betonów z cementu Novacem pokazano na rys. 4 (7). Zgodnie z deklaracjami inwestorów wytrzymałość materiału związana jest z powstawaniem uwodnionych krzemianów magnezu, zbliżonych do uwodnionych krzemianów wapnia związanych z hydratacją cementu portlandzkiego.

which iron is present in the divalent state. The process also includes steps for separation of silica, iron oxide or hydroxide phases co-produced with the magnesium carbonate. Also disclosed are the downstream processes for converting magnesium carbonate into magnesium oxide and compositions derived therefrom having cementitious properties.

The new cement formulation is finally composed of 30-80% of the magnesian component having MgO and at least one form of magnesium carbonate having the general formula mentioned above and 20-70% of another silico-aluminous component. Such formulations can be used to produce building materials such as cements, mortars, grouts, etc. with low carbon footprint than those based on Portland cement.

It may be relevant to mention here that the field applications or specific case studies based on the use of such formulations are not readily available in public domain. But a special mention is necessary of a joint European – Australian collaboration to develop a 200 tpd pilot plant, called LEILAC, for lime and cement production using Calix's CFC technology under a EU Horizon 2020 grant in association with Heidelberg Cement and a few other companies. Direct separation of carbon dioxide is achieved by reengineering the process flows for lime and cement calcination. It is claimed that the carbonate calcination would occur by indirect counterflow heating, due to which the flue gases are not mixed with CO₂ emitted from the carbonate minerals. Leilac will demonstrate the capture of ~60% of this CO₂ without significant energy or capital penalty (see Fig. 3) (6).

5. NOVACEM cement technology and its acquisition by Calix Limited

5.1. Background

From the development attempts of companies like TecEco and Calix it is evident that for cements with low carbon dioxide emission there is some apparent merit in considering magnesia based systems in place of traditional Portland cements. Based on this concept, a working formulation of a carbon-negative cement derived from magnesium silicates was devised by Nikolas Vlasopoulos, Chief Scientist of London-based Novacem Limited, an Imperial College start-up, working in collaboration with Lafarge and Laing O'Rourke in 2010-2011. The aim was to license the process by 2015.

5.2. Outline of the process and the present status

The key innovation in the process is the scale up of a low carbon method of producing MgO. The precursor material like olivine [(Mg,Fe)SiO₄] is carbonated in an autoclave process at a temperature of 180°C and pressure of 150 bars. The magnesium carbonate obtained from the silicate phase is decarbonated at 700°C and the carbon dioxide released during this part of the process is returned back to the process for carbonation of magnesium silicate. The technology is protected by several patents: GB201119573D0,

5.3. Oszacowanie emisji CO₂

Ocenę emisji CO₂ dla cementu Novacem dokonano szacunkowo na podstawie poniższych rozważań:

- surowiec jest materiałem nie zawierającym węglanów,
- obróbka termiczna w niskiej temperaturze: 0 – 150 kg CO₂/tonę cementu,
- faza węglanowa powstaje przez absorpcję CO₂,
- typowa całkowita emisja: -50 kg do + 100 kg CO₂/tonę cementu.

6. Cement i beton Solidia

6.1. Wprowadzenie

Cement Solidia jest produktem handlowym opracowanym przez firmę Solidia Technologies z USA. Jest to spoiwo powietrzne o małej zawartości wapna. Wiązanie i twardnienie jest reakcją pomiędzy dwutlenkiem węgla a krzemianami wapnia, do których należą wollastonit, pseudowollastonit [CaO·SiO₂], rankinit [3CaO·2SiO₂] i amorficzna faza melilitowa [Ca-Al-Si-O]. Podczas procesu karbonatyzacji powstaje kalcyt i żel krzemionkowy, nadające produktowi właściwości wiążące. Technologia ta została po raz pierwszy zaprezentowana w 2012 roku w firmie IBU-TEC w Weimarze, w Niemczech. Klinkier wyprodukowano w laboratoryjnym piecu obrotowym [0,3 m x 7,0 m] opalonym naturalnym gazem w temperaturze 1200°C. Po podpisaniu umowy z firmą Solidia, dalsze prace rozwojowe i aplikacyjne prowadzone są przez firmę Lafarge.

6.2. Proces produkcji

Proces produkcji klinkieru Solidia jest taki sam jak w przypadku klinkieru portlandzkiego. Cement Solidia może być produkowany w typowej cementowni, z tych samych surowców co w przypadku klinkieru portlandzkiego. Całkowita zawartość tlenku wapnia w klinkierze Solidia wynosi 45% do 50% i jest o około 30% mniejsza niż w przypadku klinkieru portlandzkiego. Ta różnica powoduje mniej więcej takie samo zmniejszenie zużycia energii potrzebnej do dekarbonatyzacji wapienia, w porównaniu do produkcji klinkieru portlandzkiego. Temperatura prażenia klinkieru Solidia jest o około 250°C niższa w porównaniu z klinkierem portlandzkim, co powinno umożliwić zmniejszenie zużycia paliwa. Brak alitu i belitu w klin-

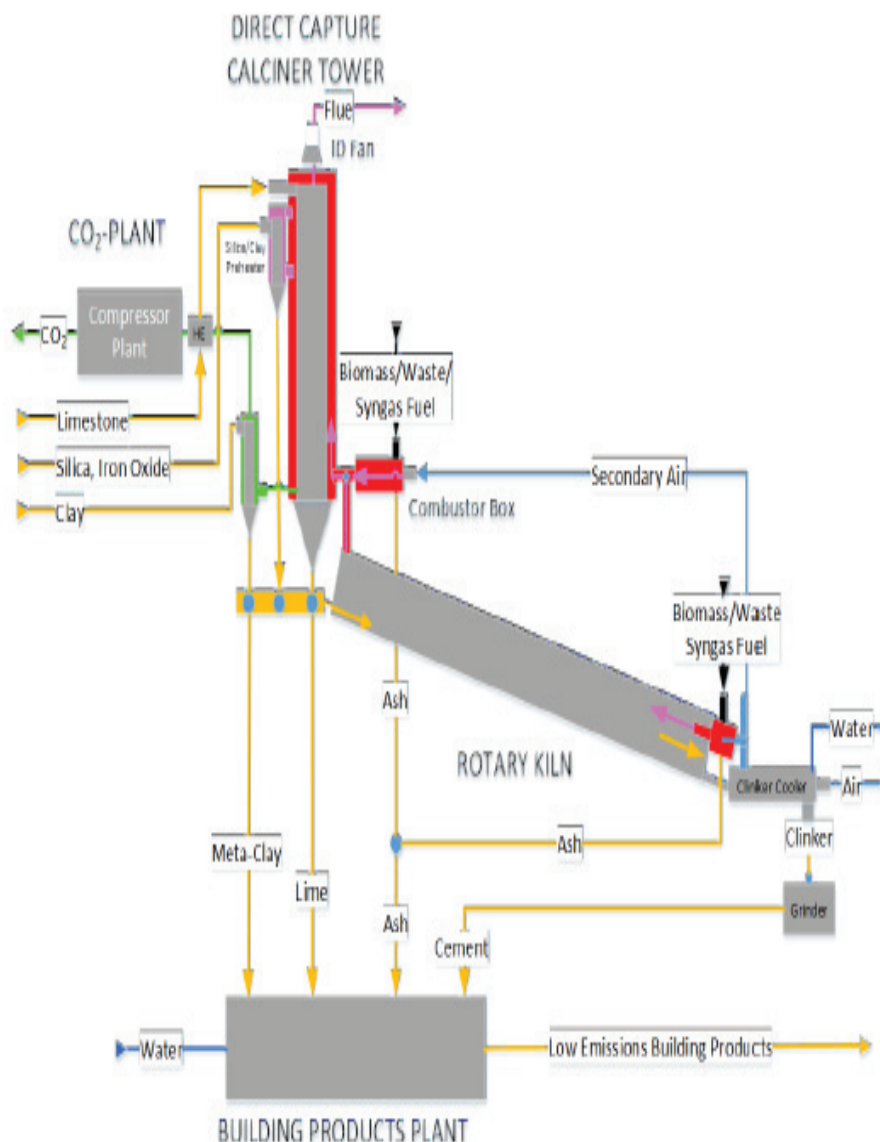


Fig. 3. Schematic diagram of Calix's direct separation technology of carbon dioxide from lime and cement calcination

Rys. 3. Schemat technologii Calix polegający na oddzieleniu dwutlenku węgla powstającego w produkcji wapnia i cementu

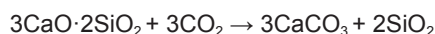
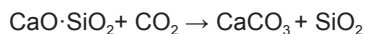
GB201119586D0, GB201122215D0, VN26506A IN201100046P1, EP20008252192A and others.

The Novacem cement composition is a blend of MgO that absorbs CO₂ during the process of hardening and at least one magnesium carbonate (either hydrated or unhydrated) having the formula $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, wherein x is at least 1 and at least one of y or z is greater than 0. The binder composition may optionally comprise a hygroscopic material like NaCl. The magnesia component, when mixed with water in the presence of the magnesium carbonate produces a rosette-like morphology.

Novacem Company has already operated an experimental batch pilot plant, which was planned to be upgraded to continuous operation mode. Planning was also done to set up a semi-commercial plant of 25000 t capacity. However, due to lack of funds Novacem

kierze Solidia powoduje, że szybkość chłodzenia po opuszczeniu pieca nie ma tak dużego znaczenia. Oczekuje się mniejszej twardości klinkieru Solidia, a co za tym idzie lepszej mielności w porównaniu do klinkieru portlandzkiego, co pozwoli na zmniejszenie zużycia energii na przemiał. Brak glinianu trójwapniowego eliminuje w przypadku cementu Solidia potrzebę stosowania gipsu jako regulatora czasu wiązania. Z tego samego względu nie są potrzebne specjalne warunki przechowywania gotowego klinkieru/cementu. Wszystkie te uwarunkowania produkcji klinkieru i cementu Solidia powinny przyczynić się do zmniejszenia emisji CO₂.

Proces wytwarzania betonu i elementów betonowych z cementu Solidia nie różni się zasadniczo od produkcji betonu i elementów betonowych z cementu portlandzkiego, poza procesem dojrzewania, który prowadzi do wiązania i twardnienia betonu Solidia. Beton Solidia nie wiąże i nie twardnieje dopóki nie zostanie wystawiony na jednoczesne działanie wody oraz gazowego CO₂. Proces wiąże się z wydzieleniem niewielkich ilości ciepła, zaś reakcje zachodzące w środowisku wodnym można przedstawić następującymi schematycznymi równaniami:



Reakcje te wymagają atmosfery bogatej w CO₂, jednak mogą być prowadzone pod ciśnieniem atmosferycznym oraz w stosunkowo niskiej temperaturze 20°C do 50°C. Te warunki mieszczą się w możliwościach większości zakładów prefabrykacji betonowej. Wydawać by się mogło, że w porównaniu do procesu hydratacji cementu portlandzkiego, reakcje karbonatyzacji w przypadku betonu Solidia są szybsze, jednak czas zakończenia procesu dojrzewania zależy od zdolności gazowego CO₂ do dyfundowania przez całą objętość elementu betonowego. Badania wykazały, że dla małych elementów, na przykład dla dachówek cementowych [~10 mm grubości] czas pielęgnacji może być nawet krótszy niż 10 godzin, podczas gdy w przypadku większych elementów, na przykład podkładów kolejowych [~250 mm grubości], czas ten wynosić musi około 24 godziny. Stosując betony Solidia uzyskiwać można różne wytrzymałości. W badaniach uzyskano wytrzymałość na ściskanie dochodzącą do 70 MPa, przy wytrzymałości na zginanie do 8 MPa [rysunki 5 i 6] (8, 9).

6.3. Oszacowanie emisji CO₂

Metr sześcienny betonu Solidia w celu uzyskania odpowiedniej konsystencji wymaga 127 kg wody, natomiast woda ta nie wchodzi w reakcje chemiczne. Proces pielęgnacji jest zależny od gazowego CO₂. Większość wody, około 80%, wyparowuje z betonu, może być skroplona i użyte ponownie. Cement Solidia zawiera około 250-300 kg CO₂ na tonę. Dodatkowo, zmniejszenie emisji w procesie klinkieryzacji wynosi około 30%. Sumarycznie zmniejszenie emisji CO₂ związane z produkcją i zastosowaniem tego cementu może wynieść 70%. Co interesujące, taki poziom może być osiągnięty w istniejącej cementowni, bez zmiany surowców. Zastosowanie tej technologii pomaga również rozwiązywać zagadnienie braku wody i zachowania zasobów naturalnych.

Company went into liquidation in October 2012 and the company's technology and Intellectual Property have been sold by the Liquidator to Calix Limited.

The above developments notwithstanding, the product has undergone extensive evaluation and the strength properties of the cement paste and concrete are shown in Fig. 4 (7).

It may be relevant to note that according to the inventors the strength development in Novacem cement is through the formation of magnesium silicate hydrate phase, similar to the calcium silicate hydrate phase in Portland cements.

5.3. Carbon footprint estimate

The embodied carbon in Novacem cement has been tentatively assessed on the basis of the following considerations:

- the feedstock is non-carbonate,
- low temperature processing: 0-150kg CO₂/t cement,
- the carbonate phase formation by absorbing CO₂,
- total typical emissions: -50 kg to +100 kg CO₂/t cement.

6. Solidia cement and concrete

6.1. Background

Solidia cement, a trade-marked product developed by Solidia Technologies USA, is a low-lime non-hydraulic binder, the setting and hardening characteristics of which are derived from a reaction between carbon dioxide and the calcium silicates such as wollastonite and pseudowollastonite (CaO.SiO₂), rankinite (3CaO.2SiO₂) and an amorphous mellitic phase (Ca-Al-Si-O). During the carbonation process, calcite (CaCO₃) and silica gel (SiO₂) form and impart binding properties to the product.

The technology was first demonstrated in May-July 2012 at IBU-TEC, Weimar, Germany with the help of a natural gas fired lab rotary kiln (0.3×7.0 m) by producing the clinker at 1200°C. After concluding an agreement with Solidia Technologies, further development of cement applications has been taken up by Lafarge.

6.2. Outline of the process

The process of making Solidia clinker is the same as that of Portland cement clinker. The basic raw materials are the same and the plant and machinery normally used in the Portland cement plants can be used to produce the Solidia cement. The total lime content of Solidia clinker is in the range of 45-50%, which is 30% lower than what is required for the Portland clinker. This difference results in almost equivalent reduction in the energy required for calcination of limestone in the Portland clinker making. The burning temperature of Solidia clinker is about 250°C lower than that of Portland cement clinker, which is expected to give saving in fuel requirement. The absence of alite or tricalcium silicate and belite or dicalcium silicate in the Solidia clinker makes it less sensitive to the cooling rate after discharge from the kiln. Hence, the cooler

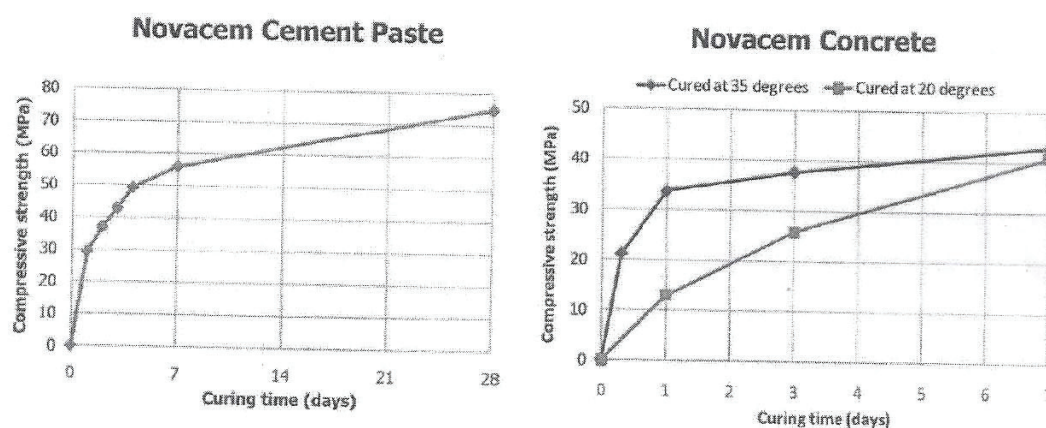


Fig. 4. Compressive strength properties of Novacem cement paste and concrete

Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie zaczynów i betonów z cementu Novacem

6.4. Zastosowanie elementów z betonu Solidia

Produkty wykonane z cementu Solidia są stosunkowo zróżnicowane i produkowane z mieszanek o różnej urabialności. Kostki brukowe, bloczki i podkłady kolejowe produkowane są z mieszanek o opadzie stożka do 25 mm. Natomiast dachówki cementowe lub beton przepuszczalny dla wody wykonywane są z mieszanek o opadzie stożka w zakresie 50 – 100 mm. Prowadzono również próby z elementami dekoracyjnymi, odlewanyymi z mieszanek o konsystencjach 100 – 200 mm opadu stożka. Produkty są zgodne z wymaganiami odpowiednich norm ASTM.

6.5. Badania trwałości

Zagadnienie trwałości cementów i betonów Solidia nie jest w pełni poznane. Nie można nie zauważyć, że w betonach Solidia pH spada z 12, czyli wartości typowej dla betonów z cementów portlandzkich, do wartości 9,5 – 10. W związku z tym, koniecznym jest zbadanie korozji zbrojenia w takim betonie, jak również odporności na korozję chlorkową i siarczanową, co akurat zgodnie z doniesieniami jest obecnie robione.

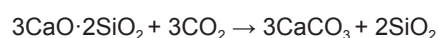
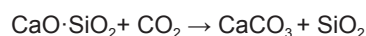
7. Technologia „CO₂-SUICOM®” firmy Kajima Corporation

7.1. Wprowadzenie

Technologia CO₂-SUICOM została opracowana przez japońskie firmy Chugoku Electric Power Co. Inc., Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha oraz Kajima Corporation. Jest to technologia ekologicznych betonów, które mogą osiągać nawet ujemną emisję CO₂ za sprawą pochłaniania CO₂ wytwarzane przez elektrownie. W technologii tej stosuje się specjalne dodatki: γ-C₂S i popiół lotny oraz specjalną komorę do pielęgnacji w atmosferze CO₂. Słowo „suicom” znaczy po japońsku „absorbacja”. Elementy betonowe o określonych wymiarach, wykonane z opatentowanego betonu, absorbują według doniesień 14 kg CO₂ na rok, co jest ekwiwalentem ilości CO₂ zaabsorbowanego przez cedr w przeciągu roku.

heat losses should be markedly reduced. The grinding behaviour of Solidia clinker is expected to be softer, demanding less energy for grinding. The non-hydraulic nature of Solidia cement eliminates the need for gypsum addition as a set controller. For the same reason no special storage arrangements are needed for Solidia clinker/cement. All the above process advantages in making Solidia clinker and cement should definitely reflect in reduced emission of CO₂.

The processes of making concrete and concrete products with Solidia cement and Portland cement do not differ, except the curing process which leads to setting and hardening of Solidia concrete. The Solidia concrete does not set, harden and cure, until it is exposed simultaneously to water and gaseous CO₂. The process is mildly exothermic and the reactions occur in an aqueous environment as follows:



The above reactions demand a CO₂-rich atmosphere but it can be conducted at ambient gas pressures and at fairly low temperature, viz., 20 to 50°C. These parameters are well within the facilities of most of the precast concrete manufacturers. It may be borne in mind that compared to the hydration reactions in Portland cement concrete, the carbonation reactions in Solidia concrete are speedier but the completion of the curing process depends on the ability of CO₂ gas to diffuse through the entire volume of a concrete component. Experiments have shown that thin roof tiles (~10 mm thick) can be cured in less than 10 h, while large parts like railway sleepers (~250 mm thick) take about 24 h. Concrete with different strengths can be designed by using Solidia cement. Compressive strengths up to 70 MPa with corresponding flexural strength of up to 8 MPa have been observed in test specimens (see Figs. 5 & 6) (8 & 9).

6.3. Carbon footprint estimate

One cubic meter of Solidia concrete requires 127 kg of water to flow but no water gets chemically bound, as the curing process

Wynalazek został opisany w następujących patentach:

- JP-A-2009-149456: Urządzenie do karbonatyzacji umożliwiające stosowanie CO₂ z konwencjonalnych butli gazowych.
- JP-A-2006-182583: Metoda produkcji zaprawy i betonu o zagęszczonej powierzchni, z cementu zawierającego od 8 do 70% γ-C₂S.
- JP-A-2006-348465: Metoda skutecznej naprawy podkładów podłogowych z użyciem zaczynu cementowego zawierającego γ-C₂S poddanego karbonatyzacji, który łączy nie poddawane karbonatyzacji elementy.

Ponieważ skala zastosowania powyższych rozwiązań jest ograniczona stosowaniem do pielęgnacji dwutlenku węgla z butli gazowych, technologię rozwinięto tak, aby możliwe było użycie dwutlenku węgla z gazów spalinowych z elektrowni do masowej produkcji elementów betonowych. Ulepszone technologie odpowiednio komory karbonatyzacyjnej, metody produkcji betonu poddanego karbonatyzacji oraz metoda wiązania dwutlenku węgla zostały opisane w patentach JP-A-2010-281273, EP2628718A1, JP-A-2013-234083, JP-A-2013-233684 oraz innych związanych z wymienionymi.

7.2. Charakterystyka procesu i urządzeń

W procesie produkcji stosuje się specjalny dodatek γ-C₂S, który reaguje z CO₂ dając CaCO₃ w formie kalcytu lub wiaterytu jak również żel SiO₂. Inne materiały do produkcji eko-betonu to popiół ze spalania węgla, granulowany żużel wielkopiecowy i inne dodatki mineralne o niskim „śladzie węglowym” stosowane jako dodatki do tradycyjnych składników betonów.

Pielęgnacja i karbonatyzacja odbywa się w specjalnej instalacji posiadającej układ dostarczający spaliny, układ mieszający gazy spalinowe z wodą lub parą wodną, zbiornik karbonatyzacyjny z osłoniętą przestrzenią dla pielęgnowanych elementów, cyrkulator spalin oraz układ kontrolujący temperaturę i wilgotność. Spaliny dostarczane są do dekarbonatyzatora bez zmian składu oraz szybkości przepływu. Wielkość elementów poddawanych karbonatyzacji musi być dostosowana do ilości CO₂ dostarczanego do układu. System kontroli temperatury i wilgotności zasilany jest parą

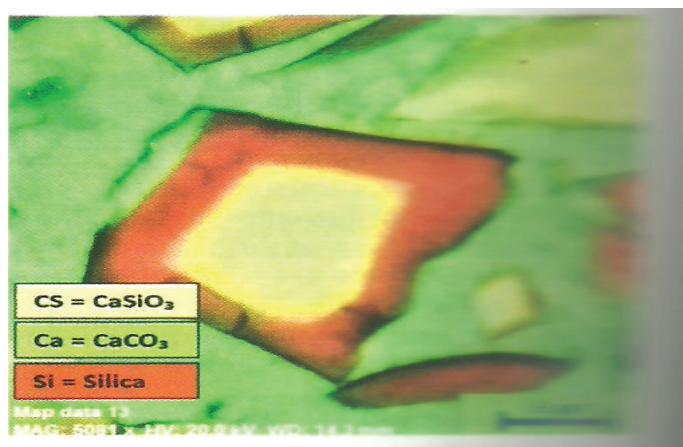


Fig. 5. Phase formation after CO₂ curing of Solidia concrete

Rys. 5. Powstawanie faz po dojrzewaniu betonu Solidia w atmosferze CO₂

is dependent on CO₂ gas. Most of the water (~80%) evaporates from the concrete and can be condensed and recycled. The Solidia cement contains about 250 – 300 kg of CO₂ per tonne. In addition, the total reduction of CO₂ emission at the clinkering stage is about 30%. In totality the CO₂ footprint associated with the manufacturing and use of cement can be reduced by 70%. Interestingly, this level of achievement can be accomplished from the present and familiar plant, equipment, process, raw materials and supply chains. The problems of water scarcity and resource conservation can also be addressed through this technology.

6.4. Solidia concrete products application

The concrete products that have been produced from the Solidia cement are quite varied with different levels of workability. Paving stones, blocks and railroad ties have been produced with low slump up to 25 mm, while products such as roof tiles and pervious concrete have been made with medium slump of 50-100 mm. Wet-cast stones with high slump of 100-200 mm have also been tried. The products have complied with the provisions of the corresponding ASTM standards.



Fig. 6. Roof tiles made with Solidia concrete

Rys. 6. Dachówki z betonu Solidia

z instalacji przemysłowej lub strumieniem wody, bez konieczności użycia dodatkowej energii elektrycznej [patrz rysunek 7] (10).

7.3. Zastosowanie produktów i korzyści z tym związane

Technologia nadaje się do produkcji elementów prefabrykowanych o różnych wytrzymałościach i jakości. Produkty były używane zarówno w drogownictwie jak i budownictwie, zaś korzyści z tego płynące są następujące:

- ilość związanego dwutlenku węgla przekracza emisję CO₂ w trakcie produkcji materiału,
- wykwyty na powierzchni betonu poddanego karbonatyzacji były mniejsze niż w tradycyjnych elementach betonowych,
- ścieralność betonu po karbonatyzacji jest mniejsza w porównaniu do betonu zwykłego,
- zaprawa poddana karbonatyzacji ma większą gęstość niż zaprawa zwykła.

8. Porównawcza analiza różnych technologii

Przedstawionych sześć technologii, w których stosuje się przemysłowe gazy zawierające CO₂ do produkcji alternatywnych cementów i materiałów wiążących są oparte na nowych i innowacyjnych procesach produkcyjnych. Posiadają one uzasadniony potencjał do ograniczenia intensywności emisji dwutlenku węgla. Technologie te powstały w ostatnim czasie i były patentowane w okresie ostatnich 10 -12 lat. Pełna ocena możliwości przeniesienia tych technologii na skalę przemysłową wymaga pogłębionych studiów i analizy danych i informacji udostępnianych przez twórców. Nie mieści się to w zakresie prezentowanego artykułu. Co może być zrobione jako wstępna ocena informacji to krótka analiza informacji dostępnych w domenie publicznej [tablica 2].

Ogólnie rzecz biorąc wydaje się, że technologie opracowane przez firmy Calera, Solidia i Kajima mają przewagę nad rozwiązaniami TecEco, Clix oraz Novacem. Jednakże, wszystkie sześć technologii przedstawionych w artykule są w fazie innowacji, w którym wstępne badania realizowalności koncepcji przechodzą w etap badań laboratoryjnych, których wyniki przekonują do słuszności koncepcji. Trzeba też przyznać, że nawet w przypadku technologii, w których badania technologiczne zostały przeprowadzone, zbyt mało szczegółów dostępnych jest publicznie. Opisywane technologie są nadal dalekie od normalizacji, adaptacji do warunków przemysłowych oraz możliwości wejścia na rynek. Są one w swojej naturze bardzo rozwojowe, ale jednak wciąż z punktu widzenia zastosowania są na bardzo niskim stopniu rozwoju. W związku z tym, co jest ważne to pokazywanie ich jako potencjalnej konkurencji dla cementów portlandzkich oraz nie należących do tej grupy cementy oparte na belicie i siarczano-glinianie wapnia, a także aktywowanych związkami sodu cementy zwane „geopolimerami”.

9. Podsumowanie

Spośród szeregu cementów o małym zużyciu energii i małej emisji CO₂, wyróżnić można grupę materiałów wiążących, których rozwój

6.5. Durability studies

The durability issues of Solidia cement and concrete are yet to be fully comprehended. One cannot overlook the drop in pH to 9.5-10 in Solidia concrete from a level of 12 of Portland cement concrete. Hence it is all the more necessary to study the reinforcement corrosion as well as chloride and sulphate resistance of Solidia concrete, which are reportedly being taken up for investigation.

7. “CO₂-SUICOM®” technology of Kajima corporation

7.1. Background

The CO₂-SUICOM® was jointly developed by The Chugoku Electric Power Co. Inc., Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha and Kajima Corporation of Japan for a new ecological concrete which can achieve CO₂ emissions levels below zero by capturing CO₂ emitted from thermal power stations. The technology makes use of a special additive in the form of γ -C₂S and coal ash as well as a special carbon dioxide curing chamber. The word “suicom” in Japanese means “absorb”. A concrete block of certain given dimension, made of patented compositions, reportedly absorbs 14 kg CO₂ per year, which is equivalent to the quantity absorbed by a cedar tree in a year.

The invention was initially disclosed in the following patents:

- JP-A-2009-149456: The carbonation curing equipment suitable for utilizing the commercial carbon dioxide cylinders.
- JP-A-2006-182583: A method to produce a mortar or a concrete having a compacted surface containing 8 to 70% γ -C₂S in cement.
- JP-A-2006-348465: A method to provide an efficient floor slab repair technique, in which a carbonated cement-based member obtained by carbonating a hardened cement paste containing γ -C₂S and an uncarbonated concrete member are joined together.

Since the above inventions had the limitation of mass production of carbonated concrete due to the use of carbon dioxide cylinders for curing and the associated equipment and procedure, further development was made to use the flue gas exhausted from a thermal power station to mass-produce carbonated concrete. The consequent developments of the carbonation chamber, the carbonated concrete producing method and the carbon dioxide fixing method are presented in JP-A-2010-281273, EP2628718A1, JP-A-2013-234083, JP-A-2013-233684 and some other related patents.

7.2. Outline of the process and equipment

The process makes use of a special admixture γ -C₂S that reacts with CO₂ to produce CaCO₃ in the form of calcite and vaterite as well as a SiO₂ gel. Other materials for making eco-concrete include coal ash, blast furnace slag and other SCMs with low carbon footprints in addition to the traditional concrete-making materials.

The carbonation curing is done in a special facility having a flue gas supplying unit, a system for contacting the flue gas with water

związany jest ze stosowaniem dwutlenku węgla, emitowanego przez różne zakłady przemysłowe. Spośród technologii rozwijanych na świecie, w artykule, na podstawie informacji dostępnych publicznie, przedstawiono sześć najbardziej obiecujących. Wszystkie stosują nietradycyjne procesy produkcji, i oczekuje się, że spowodują zarówno zmniejszenie ilości odpadów, jak również ograniczenie emisji, w szczególności dwutlenku węgla.

Często stawiane jest pytanie, czy cementy te mogą stać się realną alternatywą dla cementów portlandzkich. Na podstawie dostępnych informacji i liczb wydaje się, że żaden z opisywanych materiałów nie będzie w stanie zastąpić cementu portlandzkiego, włącznie z tymi zawierającymi dodatki mineralne. W najbliższych 5 – 10 latach niektóre mogą z powodzeniem znaleźć zastosowania specjalne, zastępując część cementu portlandzkiego, a co za tym idzie zmniejszając emisję dwutlenku węgla. To co jest oczekiwane, to doprowadzenie tych technologii do skali przemysłowej. W celu przyspieszenia procesu przemysłowej adaptacji nowych technologii, niezbędne są znaczne nakłady kapitałowe, jak i mobilizacja zasobów firm.

Barier w wykorzystaniu finalnych produktów tych technologii jest wiele. Branża budowlana jest konserwatywna. Ocena przydatności nowych materiałów budowlanych nie jest prosta. W celu zbudowania zaufania podmiotów oceniających i konsumentów, wymagana może być normalizacja na poziomie krajowym, jak również międzynarodowym.

Pomimo tych barier, rozwój technologii zmniejszających emisję dwutlenku węgla musi być promowany, ze względu na efekty zmian klimatycznych. Wydaje się, że dla realizacji celów w zakresie ograniczania emisji do 2050 roku lub wcześniej, konieczne będzie odwołanie się do procesów wyłapywania i przechowywania dwutlenku węgla, które w chwili obecnej wydają się dla przemysłu cementowego nieuzasadnione. Z tego względu proces wyłapywania i przechowywania dwutlenku węgla powinien być rozwinięty do procesu wyłapywania oraz przetwarzania dwutlenku węgla, Przetwarzanie dwutlenku węgla, zamiast samego jego składowania może stanowić wartość dodaną do procesu zmniejszania emisji i przez to czynić całe zagadnienie bardziej opłacalnym dla przemysłu cementowego. Jest to perspektywa, w której nowe technologie związane z wytwarzaniem materiałów wiążących poprzez zawracanie dwutlenku węgla do produkcji będą rozwijane i przejdą całą drogę wdrażania do produkcji.

Zagadnienie trwałości cementów i betonów Solidia nie jest w pełni rozpoznane. W betonach Solidia pH spada z 12, czyli wartości typowej dla betonów z cementów portlandzkich, do 9,5 – 10. W

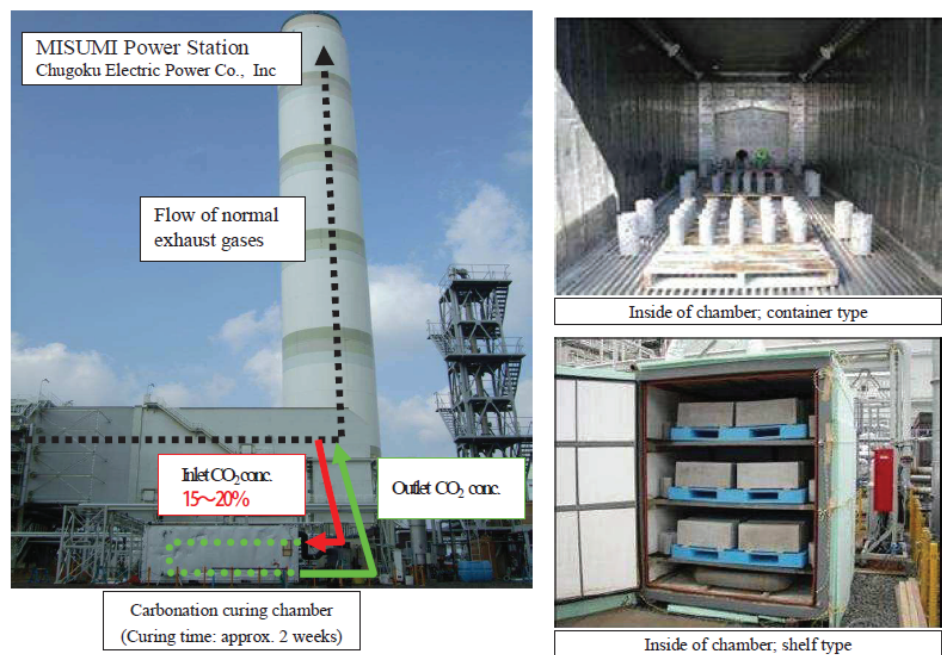


Fig. 7. Carbonation curing facilities at the power plant for trial production

Rys. 7. Urządzenia do karbonatyzacji elementów betonowych w elektrowni

or water vapour, a carbonation tank with shielded space for the object to be cured, a flue gas circulator and a temperature and humidity regulating device. The flue gas is supplied to the curing tank without regulating the concentration and flow rate. The volume of the object to be cured may be such that the total amount of carbon dioxide absorption takes into account the supply of CO₂ from the emitting source including the emissions attributable to the power consumption of the carbonation curing equipment. The temperature and humidity control system is designed with industrial steam or water fed to the heat exchanger without additional electricity consumption (see Fig. 7) (10).

7.3. Application of products and benefits

The technology is suitable for precast products of various strength and quality specifications. The products have been used in both road and building construction and the benefits realized are as follows:

- The amount of captured CO₂ surpassed the CO₂ emissions of the materials.
- The efflorescence of the carbonated concrete was less than the normal concrete in the interlocking blocks.
- The abrasion resistance of the carbonated concrete is higher than that of normal concrete.
- The carbonated mortar is denser than the normal mortar.

8. Comparative SWOT analysis of different technologies

The above six technologies of recycling of CO₂-bearing industrial effluent gases for making alternative cements and binding materials are based on innovative and novel processes of manufacture and

Table 2 / Tablica 2

SWOT ANALYSIS OF SIX TECHNOLOGIES

ANALIZA PORÓWNAWCZA SZEŚCIU TECHNOLOGII

Feasibility Scale: H (High); M (Medium); L (Low)

Criteria	Calera	TecEco	Calix	Novacem	Solidia	Kajima
Raw materials base	H	M	M	L	H	H
Scientific soundness of the concept	H	H	H	H	H	H
Simplicity of the process	H	M	M	M	H	H
Stage of development	Pilot plant	Not known	Not known	Pilot plant	Pilot plant	Pilot plant
Potential viability	H	M	M	M	H	H
Product versatility	H	H	M	M	H	H
Up-scaling potential	H	L	L	L	H	H
Preventive barriers	Some	Many	Many	Some	Less	Less
Time to industrial adoption	Medium	Long	Long	Medium	Short	Short
Overall feasibility	H	M	M	M	H	H

związku z tym, koniecznym jest zbadanie korozji zbrojenia w takim betonie, jak również odporności na korozję chlorkową i siarczanową, te badania zgodnie z doniesieniami są obecnie prowadzone.

Literatura / References

1. IEA – WBCSD, Cement Technology Roadmap: Carbon Emission reduction up to 2050, 2009.
2. Calera Process < www.calera.com/beneficial-reuse-of-CO2process.html>.
3. TecEco Pty Ltd, TecEco Cements, 2013 http://www.tececo.com.au/technocal.tececo_cements.php.
4. J. Harrison, Low Carbon Cements and Concretes in Modern Construction, The Masterbuilder, 148– 57, July 2013.
5. Calix Ltd <www.calix.com.au/calix_overview.html>.
6. Calix Ltd, Direct Separation Technology for Low Emissions Intensity Lime and Cement www.calix.com/cement-and-lime.html>.
7. N. Vlasopoulos, Novacem Carbon Negative Cement, SCI Technical Update, 25 November 2010 <http://novacem.com/wp-cement/uploads/2010/12/20101125-technical-update.pdf>>
8. N. DeCristofaro, Sada Sahu, Exploring the Chemical Properties and Performance Results of Sustainable Solidia Cement and Solidia Concrete, The Masterbuilder, February & March 2015.
9. V. Atakan, Sada Sahu, N. DeCristofaro, Sustainable Alternatives, International Cement Review, February, 90-91 (2015).
10. Y. Yoshioka, D. Obata, N. Nanjo et al., New Ecological Concrete that Reduces CO₂ Emissions Below Zero Level, Energy Procedia, 37 (2013).

display reasonable potential for reducing the intensity of carbon dioxide emission. The technologies are of recent origin and patented in the course of last 10-12 years. A relative assessment of the feasibility of their scale-up and industrial adoption needs an in-depth study of the data and information available with the technology developers, which is not within the ambit of the present white paper. What can perhaps be done is a preliminary assessment of the information available in the public domain and briefly presented here with the help of a SWOT analysis (Table 3).

On the whole, therefore, it appears that the technologies developed by Calera, Solidia and Kajima have an edge over TecEco, Calix and Novacem. But all the six technologies narrated here are in the innovation stage, in which the concept proving phase has been crossed over with convincing laboratory evidence. It must also be admitted that even for the technologies for which the pilot-scale trials have been reported, not enough details are in the public knowledge. The technologies are still away from standardization, industrial adoption and market penetration. They are disruptive in nature but at the bottom rungs of application. Hence, what is important is to admit them as potential competitors of chemical cements, modified Portland cement like the calcium sulpho-aluminate – belite cement, and alkali-activated cements like the geopolymers type.

8. Concluding remarks

There are several low-energy low-carbon cements, a sub-set of which are the cement-like materials that are being developed by using recycled plant-emitted carbon dioxide. Out of all the diverse developments, six more promising technologies have been dealt with in this article, based on the information and data available in the public domain. They all adopt non-traditional processes of manufacture and are expected to reduce both waste and emissions, in particular the greenhouse gas carbon dioxide.

The question that is often asked is whether these cements would prove to be realistic alternatives to Portland cements. From the

available facts and figures it appears that none of these developments would substitute Portland cements including those that contain additional inorganic mineral admixtures. Within 5-10 years some could well occupy niche positions in special applications and thus replace partially the Portland cements, thereby reducing the carbon dioxide emission. What is awaited is the up-scaling of the processes with techno-economic validation. Significant capital investment and resource mobilisation are essential to accelerate the above process of moving towards the industrial adoption of new technologies

The end-use barriers are many. The construction sector is conservative. Establishing the fitness-for-purpose for a new building material is not simple and linear. Confidence of the specifying agencies and consumers will have to be secured, which may require the formulation of national and international standards.

It is well understood that the benefits of the economies of scale that the Portland cements enjoy cannot come to these new cements until they prove to be mainstream binding materials. Hence the higher cost implications of these cements will have to be dealt with.

Notwithstanding these barriers, the development of technologies for reduction of carbon dioxide emission will have to be promoted for the compelling reasons of climate change effects. The roadmap for achieving the specific emission of carbon dioxide per tonne of cement produced in 2050 and even earlier shows the necessity of taking recourse to carbon capture and storage, which, as of now, seems to be untenable for the cement industry. Hence, the process of carbon capture and storage has to be converted into carbon capture and transformation so as to make a viable business proposition by value addition to carbon dioxide, instead of its mere storage. This is the perspective in which the new developments of cement-based materials through recycling of carbon dioxide will have to be considered and taken through the entire process of industrial adoption.