

Możliwości zmniejszenia emisji CO₂ w procesie produkcji klinkieru portlandzkiego

The methods of Portland cement clinker production assuring low CO₂ emission

1. Wstęp

Przemysł cementowy od lat kieruje się strategią zrównoważonego rozwoju, której głównym celem jest ograniczenie zanieczyszczeń środowiska naturalnego, a przede wszystkim zmniejszenie emisji CO₂ i pyłu oraz wykorzystywanie odpadów z innych przemysłów. Produkcja klinkieru portlandzkiego wiąże się ze znaczną emisją tego gazu. Źródłem emisji CO₂ jest rozkład węgla wapnia zawartego w zestawie surowcowym oraz spalanie paliwa, w procesie spiekania klinkieru. Rozwój technologii produkcji cementu, mający na celu zmniejszenie emisji CO₂, obejmuje dwa rozwiązania :

- zastępowanie klinkieru portlandzkiego w cemencie dodatkami mineralnymi,
- stosowanie w produkcji klinkieru cementowego surowców zawierających mniej węgla wapnia oraz zastępowanie węgla paliwami z odpadów.

Z tych względów wzrasta w produkcji cementów portlandzkich udział cementów wieloskładnikowych, które według normy PN-EN 197-1, mogą zawierać tylko 38% klinkieru. W Polsce do produkcji tych cementów stosuje się głównie granulowany żużel wielkopiecowy oraz popiół lotny krzemionkowy. Wzrasta także wykorzystanie wapienia [LL], o bardzo małej zawartości minerałów ilastych i węgla organicznego, głównie jako składnika drugorzędnych cementów. W ciągu ostatnich 15 lat produkcja cementów z dodatkami mineralnymi wzrosła w Polsce z 57 do 71% (1).

Drugim kierunkiem zmniejszenia emisji CO₂ w procesie spiekania klinkieru są zmiany jego składu fazowego oraz stosowanie surowców, niezawierających wapnia w formie węglanowej, lecz w innych związkach. Stosuje się następujące zmiany technologiczne (2-8):

- produkcja klinkierów z surowców zawierających wapno w postaci CaO, Ca(OH)₂ lub innych niewęglanowych związków,
- zmiany składu fazowego klinkieru, polegające na zmniejszeniu udziału alitu i glinianu trójwapniowego, a nawet wytwarzanie klinkierów belitowych, lub belitowo-siarczanowo-glinianowych, nie zawierających tych faz.

1. Introduction

From many years cement industry follows the sustainable development strategy, whose main purpose is reduction of environmental pollutions, primarily the reduction of CO₂ emission and dust as well as usage of waste materials from other industries. Portland cement clinker production is associated with significant emission of this gas. The source of CO₂ emission is decomposition of calcium carbonate contained in raw mix and also fuel combustion during clinker burning. Development of cement technology production, aimed at reduction of CO₂ emission, includes two solutions:

- replacement of clinker in Portland cement by mineral additives,
- the usage of raw materials containing lower content of calcium carbonate and coal replacement by secondary fuels.

For these reasons, the share of composite cements, which according to PN-EN 197-1 can contain only 38% of clinker, is increasing. Granulated blast furnace slag and siliceous fly ash in production of these cements are mainly used in Poland. The usage of limestone [LL] with very low content of clay minerals and organic carbon, mainly as secondary cement component, is also increasing. During last 15 years, cement production with mineral additions has increased in Poland from 57 to 71% (1).

The second method of CO₂ emission reduction in clinkering process are changes of clinker phase composition and application of raw materials without calcium as carbonate, but in other compounds. The following technological changes are used (2-8):

- clinker production from the raw materials containing calcium as CaO, Ca(OH)₂ or other non-carbonate compounds,
- changes of clinker phase composition, involving the reduction of alite and tricalcium aluminate content, and even production of belite clinkers, or sulphoaluminate belite clinkers, which do not contain the phases with the highest calcium content.

The application of secondary fuels, containing coal in the form of biomass, which is not included in CO₂ emission, has great impor-

Ważne znaczenie ma stosowanie paliw wtórnych, zawierających węgiel w formie biomasy, który nie wlicza się do emisji CO₂. Jest to najczęściej stosowana w Polsce metoda formalnego zmniejszenia emisji CO₂ przez przemysł cementowy. Przeciętny udział paliw wtórnych w zużyciu ciepła w procesie klinkeryzacji wynosi obecnie około 50% (9). Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wzrost stosowania paliw wtórnych w cementowniach Cemex Polska, który ma w tym zakresie najlepsze wyniki w Polsce oraz we wszystkich cementowniach w koncernie CEMEX. W latach 2010 - 2015 w zakładach Cemex Polska, wskaźnik wykorzystania ciepła z paliw wtórnych w procesie produkcji klinkieru zwiększył się do 84,5%. Odpowiada to formalnemu zmniejszeniu emisji CO₂ odpowiednio z 859 kg/tonę w roku 2010 do 758 kg/tonę klinkieru w 2015 [rysunek 2]. W tym wskaźniku zmniejszenia emisji CO₂ ma także udział korzystna zmiana składu zestawu surowcowego.

Zmiana składu fazowego klinkieru oraz produkcja klinkierów przy wykorzystaniu surowców wprowadzających wapno w związkach niezawierających węglanów, są przedmiotem wzrastającego zainteresowania w świecie co, w zależności od rozwiązań surowcowo-technologicznych, może spowodować duże zmniejszenie wskaźnika emisji CO₂ (6,7). Również w Polsce prowadzone są badania w skali laboratoryjnej i przemysłowej, polegające na stosowaniu surowców nie zawierających węglanu wapnia, na przykład popiół lotny wapienny, granulowany żużel wielkopiecowy lub wapno pokarbidowe. Ostatnie prace wykorzystują odpadowe surowce z przemysłu chemicznego i energetyki, o dużej zawartości CaO lub Ca(OH)₂ oraz popiołów lotnych z kotłów fluidalnych z odsiarczaniem spalin, bogatych w CaO (6,7,10). Równocześnie produkuje się doświadczalnie klinkiery belitowe o małej zawartości alitu i glinianu trójwapniowego oraz klinkiery specjalne belitowo-siarczanowo-glinianowe (6,7).

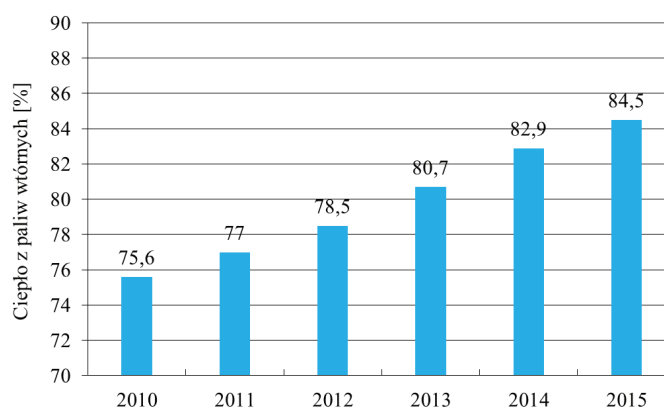
W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych i prób przemysłowych, dotyczące zmniejszenia emisji CO₂ w wyniku zastosowania składników surowcowych nie zawierających węglanu wapnia, do produkcji klinkieru portlandzkiego. Jako składniki zestawów surowcowych zastosowano popiół lotny wapienny, granulowany żużel wielkopiecowy oraz wapno pokarbidowe. Określono wskaźniki spiekalności zestawów surowcowych z tymi materiałami oraz zbadano wytrzymałość cementów, wyprodukowanych z tych klinkierów przemysłowych.

2. Materiały i metody badawcze

Do zestawów surowcowych zastosowano następujące materiały, zawierające wapno nie w formie węglanowej:

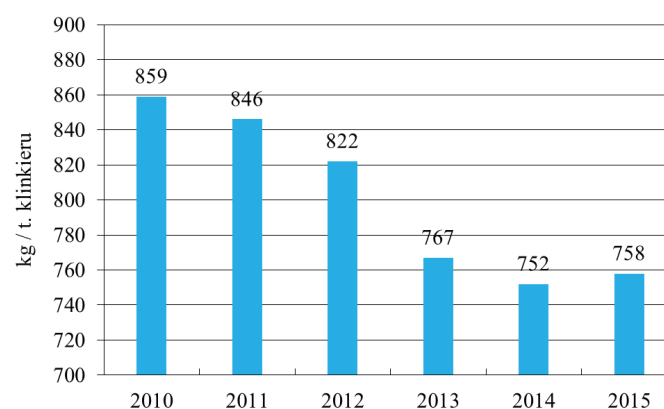
- popiół lotny wapienny „Bełchatów” – pozostałość ze spalania węgla brunatnego w kotle pyłowym,
- granulowany żużel wielkopiecowy – odpad z procesu produkcji surówki w wielkim piecu,
- wapno pokarbidowe – odpad ze składowiska, z procesu produkcji karbidu.

Składy chemiczne tych materiałów zamieszczono w tablicy 1.



Rys. 1. Zużycie ciepła ze spalania paliw wtórnych w produkcji klinkieru w jednej z cementowni Cemex Polska

Fig. 1. The heat consumption from secondary fuels combustion in clinker production in one of Cemex Polska cement plant



Rys. 2. Formalna emisja CO₂ kg/t klinkieru w jednej z cementowni Cemex Polska

Fig. 2. Formal CO₂ emission in kg/t of clinker in one of Cemex Polska cement plant

tance. This is the most common method of formal reduction of CO₂ emission by cement industry, used in Poland. Average share of secondary fuels in heat consumption in clinkering process is about 50% (9). On Figs. 1 and 2 the increase in the use of secondary fuels in Cemex Polska cement plants, which has the best results in this range in Poland and in all cement plants of CEMEX Company is presented. In the years 2010-2015 in cement plants of Cemex Polska, heat share index from secondary fuels in clinker production has increased to 84.5%. It corresponds to formal decrease in CO₂ emission from 859 kg/ton in 2010 to 758 kg/ton of clinker in 2015, respectively [Fig. 2]. The decrease of LSF in raw mix composition has also advantageous part in this CO₂ emission index.

The change of clinker phase composition and clinker production from raw materials containing calcium in non-carbonate compounds, are the subject of increasing interest in the world, which, depending on the solutions associated with raw materials and technology, can cause high reduction of CO₂ emission coefficient (6, 7). There are also the studies in Poland in laboratory and in-

Składy zestawów surowcowych do badań laboratoryjnych i przemysłowych, z wymienionymi surowcami wapiennymi niezawierającymi węglanów zostały obliczone przy tych samych założeniach, jak w procesie bieżącej produkcji portlandzkiego klinkieru cementowego:

- surowce: kreda, glina, pył żelazonośny, popiół lotny krzemionkowy,
- skład fazowy klinkieru: C₃S - 59%, C₂S - 18%, C₃A - 9%, C₄AF - 8%, wolne wapno 2,5%,
- absorpcja produktów spalania węgla oraz paliw wtórnych.

W tabelicy 2 podano składy chemiczne kredy, gliny, pyłu żelazonośnego i popiołu lotnego krzemionkowego. W tabelicy 3 przedstawiono składy trzech referencyjnych zestawów surowcowych, do których porównywano zestawy z dodatkiem trzech wapiennych surowców odpadowych niezawierających węglanu wapnia.

Do badań laboratoryjnych przygotowano zestawy surowcowe zawierające 2%, 4%, 6%, 8%, 10% i 12% dodatku popiołu lotnego wapiennego, granulowanego żużla wielkopiecowego, lub wapna pokarbidowego. Do przemysłowej produkcji klinkieru stosowano zestawy surowcowe zawierające 2% i 3% wapna pokarbidowego oraz 3%, 4% i 5% popiołu lotnego wapiennego.

Emisję CO₂, w przypadku przemysłowej produkcji klinkierów z zestawów surowcowych z dodatkiem wapna pokarbidowego i popiołu wapiennego, obliczono opierając się na różnicach w zawartości węgla całkowitego, zwanego „total carbon” TC, w tych zestawach. Zawartość TC oznaczono metodą elementarnej analizy w podczwierzeniu.

Do oceny spiekalności zestawów surowcowych zastosowano metodę Musikasa (11). Metoda ta polega na oznaczaniu wolnego CaO w zestawach surowcowych, wygrzewanych w temperaturach od 1000°C do 1450°C przez 20 minut. Próbkę w postaci pastylek, uformowanych pod ciśnieniem 17 MPa, przed spiekaniem poddawano dekarbonatacji w temperaturze 900 °C przez 90 minut.

industrial scale, of raw materials with calcium containing materials, for example calcareous fly ash, granulated blast furnace slag or waste of lime from carbide production. The authors of recent works use waste materials from chemical industry and power plants, with high content of CaO or Ca(OH)₂ and fly ash from fluidized bed boilers with flue gas desulphurisation, rich in CaO (6, 7, 10). Simultaneously, belite clinkers with low content of alite and tricalcium aluminate as well as special sulphoaluminate belite clinkers are experimentally produced (6, 7).

This paper presents the results of laboratory tests and industrial experiments, concerning reduction of CO₂ emission as a result of raw materials containing calcium in other non-carbonate compounds for Portland cement clinker production. Calcareous fly ash, granulated blast furnace slag and the waste of lime from carbide production were used as components of raw mixes. Burnability indexes of raw mixes from these materials were determined and the strength of cements produced from these industrial clinkers were tested.

2. Materials and methods

The following materials containing calcium in other non-carbonate compounds were used in raw mixes:

- calcareous fly ash “Bełchatów” – residue from the brown coal combustion in fluidized bed,
- granulated blast furnace slag – waste from pig iron production in blast furnace,
- lime from carbide production – waste from landfill.

Chemical compositions of aforementioned materials are presented in Table 1.

Raw mix compositions used in laboratory and industrial studies, with aforementioned raw materials rich in calcium, were calculated with the same assumptions, as in the current industrial production of clinker :

Tablica 1 / Table 1

SKŁADY CHEMICZNE SUROWCÓW ZAWIERAJĄCYCH WAPNO NIEWĘGLANOWE

CHEMICAL COMPOSITIONS OF RAW MATERIALS CONTAINING NON-CARBONATE CALCIUM

Surowiec Raw material	Składnik / Component									
	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO*	CaO**	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
	% masy / mass %									
popiół lotny wapienny calcareous fly ash	2,12	44,9	19,0	4,25	26,6	25,9	1,73	0,13	0,14	3,94
granulowany żużel wielkopiecowy granulated blast furnace slag	+0,5	39,6	6,47	0,49	42,3	42,3	8,03	0,42	0,84	0,08
wapno pokarbidowe post-carbide lime	27,1	2,47	1,34	0,23	66,9	60,2	0,68	0,00	0,00	0,76

Uwagi: * całkowita zawartość, ** nie związane w postaci CaCO₃

Remarks: * total content, ** not bound in the form of CaCO₃

Tablica 2 / Table 2

SKŁADY CHEMICZNE SUROWCÓW

CHEMICAL COMPOSITIONS OF RAW MATERIALS

Surowiec Raw material	Składnik / Component								
	LOI*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
	% masy, mass %								
Kreda Chalk	40,20	5,63	1,83	0,60	50,31	0,46	0,10	0,27	0,17
Glina Clay	4,40	77,00	6,03	2,36	4,36	0,63	0,63	1,69	0,31
Popiół lotny krzemionkowy Siliceous fly ash	5,00	50,00	24,00	2,70	4,00	1,54	0,24	1,70	0,80
Pył żelazonośny Blast furnace dust	4,00	7,00	2,00	67,00	1,00	1,30	0,30	0,90	0,00

* Straty prażenia / Loss on ignition

Tablica 3 / Table 3

SKŁADY REFERENCYJNYCH ZESTAWÓW SUROWCOWYCH

COMPOSITIONS OF REFERENCE RAW MIXES

Zestaw referencyjny w stosunku do Tablicy 4 Reference raw mix relative to Table 4	Surowce / Raw materials				
	Kreda Chalk	Glina Clay	Popiół lotny krzemionkowy Siliceous fly ash	Pył żelazonośny Blastfurnace dust	Popiół lotny wapienny Calcareous fly ash
	% masy / mass %				
Zestawu z popiołem lotnym wapiennym Raw mix with calcareous fly ash	85,26	8,26	5,30	1,18	0
Zestawu z wapnem pokarbidowym Raw mix with post-carbide lime	86,94	8,83	0	1,83	2,40
Zestawu z żużłem wielkopieczowym Raw mix with blastfurnace slag	86,88	8,79	0	1,93	2,40

3. Wyniki badań

Formalne zmniejszenie emisji CO₂ zestawów surowcowych z dodatkiem wapna nie występującego w formie węglanowej podano w tablicy 4.

Zmniejszenie emisji CO₂ w wyniku dodatku surowców zawierających wapno nie w formie węglanowej obliczono przy założeniu, że, niezależnie od rodzaju materiału, dodanie 1% masowych CaO do zestawu powoduje zmniejszenie emisji CO₂ o około 12 kg/ tonę klinkieru, w porównaniu z CaCO₃. Zastosowanie 10% popiołu lotnego wapiennego, zawierającego 25,9% CaO, powoduje zmniejszenie emisji CO₂ o 31 kg na tonę klinkieru [tablica 5]. Stosując 10% wapna pokarbidowego lub żużła wielkopieczowego, zawierających odpowiednio 60,2% i 42,3% CaO, można zmniejszyć emisję CO₂ odpowiednio o 72,4 kg i 48,9 kg CO₂ na tonę klinkieru. Próby przemysłowe produkcji klinkieru z zestawów surowcowych zawierających wapno w innych związkach, nie jako węglan wapnia, przeprowadzono w cementowni Cemex Polska, w nowoczesnym piecu o wydajności 5000 ton klinkieru na dobę, z wymiennikiem cyklonowym i dekarbonizatorem wstępnym. Zakres prac uwzględniał zestawy surowcowe zawierające 2 i 3 %

- raw materials: chalk, clay, blast furnace dust, siliceous fly ash,
- phase composition of clinker: C₃S - 59%, C₂S - 18%, C₃A - 9%, C₄AF - 8%, free lime 2.5%,
- absorption of the combustion products of coal and secondary fuels.

Chemical compositions of other raw materials: chalk, clay, blast furnace dust and siliceous fly ash are given in Table 2. Compositions of three reference raw mixes, which were compared to mixes with additions of three waste materials containing calcium, are given in Table 3.

Raw mixes containing 2%, 4%, 6%, 8%, 10% and 12% of calcareous fly ash, granulated blastfurnace slag or lime from carbide production were prepared for laboratory tests. While, raw mixes containing 2% and 3% "carbide" lime and 3%, 4% and 5% of calcareous fly ash were used in industrial clinker production.

CO₂ emission, in the case of industrial clinker production from raw mixes with lime from carbide production and calcareous fly ash, was calculated based on the differences in the total carbon content TC, in these mixes. TC content was determined by elementary analysis with infrared spectroscopy.

Tablica 4 / Table 4

OBLICZENIE FORMALNEGO ZMNIEJSZENIA EMISJI CO₂CALCULATION OF FORMAL REDUCTION OF CO₂ EMISSION

Dodatek surowca wapiennego, % masy Calcium raw material addition, mass %	Rodzaj surowca wapiennego Kind of calcium raw material		
	Popiół lotny wapienny Calcareous fly ash	Wapno pokarbidowe Lime from carbide production	Granulowany żużel wielkopiecowy Granulated blastfurnace slag
	Emisja CO ₂ w kg/ t klinkieru / CO ₂ emission in kg/t of clinker		
2	6,2	14,5	9,8
4	12,4	29,0	19,5
6	18,4	43,6	29,3
8	24,2	58,0	39,1
10	30,0	72,4	48,9
12	35,8	86,8	58,7

Tablica 5 / Table 5

ZMNIEJSZENIE EMISJI CO₂ KG/TONĘ KLINKIERU W PRÓBACH PRZEMYSŁOWYCH W CEMENTOWNI CEMEX POLSKAREDUCTION OF CO₂ EMISSION IN KG/T OF CLINKER IN INDUSTRIAL EXPERIMENTS IN CEMEX POLSKA CEMENT PLANT

Ilość dodatku w zestawie surowcowym, % masy The amount of additive in raw mix, mass %	Zestaw surowcowy z popiołem lotnym wapiennym Raw mix with calcareous fly ash		Zestaw surowcowy z wapnem pokarbidowym Raw mix with "carbide" lime	
	Teoretyczne zmniejszenie Theoretical reduction	Przemysłowa redukcja CO ₂ / tona klinkieru Industrial reduction of CO ₂ / t of clinker	Teoretyczne zmniejszenie Theoretical reduction	Przemysłowa redukcja CO ₂ / tona klinkieru Industrial proces, reduction of CO ₂ / t of clinker
2	6,2	-	14,5	11,1
3	9,3	10,2	21,8	23,5
4	12,4	12,8	29,0	-
5	15,5	16,0	36,2	-

wapna pokarbidowego oraz 3, 4 i 5% popiołu lotnego wapiennego. Zmniejszenie emisji CO₂ podano w tablicy 5.

Określono spiekalność przemysłowych zestawów surowcowych, zawierających popiół lotny wapienny i wapno pokarbidowe metodą Musikasa [tablica 6].

Na rysunku 3 pokazano wytrzymałość cementów z klinkierów przemysłowych, zmielonych z gipsem z odsiarczania spalin [około 2,9% SO₃], do powierzchni właściwej wynoszącej około 390 m²/kg.

Składy zestawów surowcowych w próbach przemysłowych dały wyniki bliskie składom laboratoryjnym, w związku z czym zmniejszenie emisji CO₂ było bardzo zbliżone [tablice 4 i 5]. Stosowanie 3, 4 lub 5% dodatku popiołu lotnego wapiennego w składzie zestawu surowcowego pozwala na zmniejszenie emisji CO₂ odpowiednio o 10,2 kg, 12,8 kg i 16,0 kg CO₂ na tonę klinkieru. Zastosowanie dodatku 2 lub 3% wapna pokarbidowego w składzie zestawu surowcowego zmniejsza emisję CO₂ odpowiednio o 11,1 kg i 23,5 kg CO₂ na tonę klinkieru. Równocześnie popiół lotny wapienny i wapno pokarbidowe poprawiają spiekalność zestawów surowcowych, co może przyczynić się do dodatkowego zmniejszenia zużycia energii w procesie produkcji klinkieru.

Musikas method (11) was used for determination of raw mixes burnability. This method consists of the free CaO determination in raw mixes, burned in the range from 1000°C to 1450°C, during 20 minutes. The samples, as tables formed under pressure of about 17 MPa, were before burning primarily calcined at 900°C, for 90 minutes.

3. Experimental results

Formal reduction of CO₂ emission of raw mixes with calcium addition, without carbonate form is given in Table 4.

Reduction of CO₂ emission as a result of an addition of raw materials containing calcium in others than carbonate form, was calculated assuming that, regardless of material type, 1 mass % of CaO added to raw mix causes reduction of CO₂ emission of about 12 kg/t of clinker, compared to CaCO₃. The use of 10% of calcareous fly ash, containing 25.9% of CaO, causes the reduction of CO₂ emission of about 31 kg/ton of clinker – [Table 5]. By using 10% of waste lime from carbide production or blast furnace slag, containing 60.2% and 42.3% of CaO, respectively, CO₂ emission can be reduced of about 72.4 kg/t and 48.9 kg of CO₂ per ton of

Tablica 6 / Table 6

SPIEKALNOŚĆ PRZEMYSŁOWYCH ZESTAWÓW SUROWCOWYCH
BURNABILITY OF INDUSTRIAL RAW MIXES

Zestaw surowcowy Raw mix	Ilość dodatku w zestawie surowcowym, % masy The additive amount in raw mix, mass %	Siekalność według Musikasa Burnability according to Musikas
Bez dodatku Without additive	0	umiarkowana / moderate
Popiół lotny wapienny Calcareous fly ash	3	dobra / good
	4	dobra / good
	5	dobra / good
Wapno pokarbidowe Lime from carbide production	2	dobra / good
	3	dobra / good

Badania cementów z klinkierów przemysłowych wykazały, że w porównaniu do klinkieru referencyjnego, stosowanie popiołu lotnego wapiennego jako składnika zestawów surowcowych polepsza wytrzymałość cementu, a wapno pokarbidowe nie ma na tę właściwość wpływu.

4. Wnioski

Otrzymane wyniki badań laboratoryjnych i prób przemysłowych pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

Dodatek do zestawu surowcowego 3, 4 lub 5% popiołu lotnego wapiennego, zawierającego 25,9% CaO, zmniejsza emisję odpowiednio o 10 kg, 13 kg i 16 kg CO₂ na tonę klinkieru. Dodatek 2 lub 3% wapna pokarbidowego do zestawu surowcowego zmniejsza emisję odpowiednio o 11 kg i 24 kg CO₂ na tonę klinkieru.

W porównaniu do klinkieru referencyjnego wytrzymałość cementów z klinkierów przemysłowych wykazały, że stosowanie popiołu lotnego wapiennego jako składnika zestawów surowcowych polepsza aktywność hydrauliczną klinkieru, a wapno pokarbidowe nie zmienia tej właściwości.

Badania laboratoryjne i próby przemysłowe zapoczątkowały ciągłe stosowanie popiołów lotnych wapiennych „Bełchatów”, jako składnika wapiennego w zestawach surowcowych do produkcji klinkieru portlandzkiego w cementowni Chełm Cemex Polska.

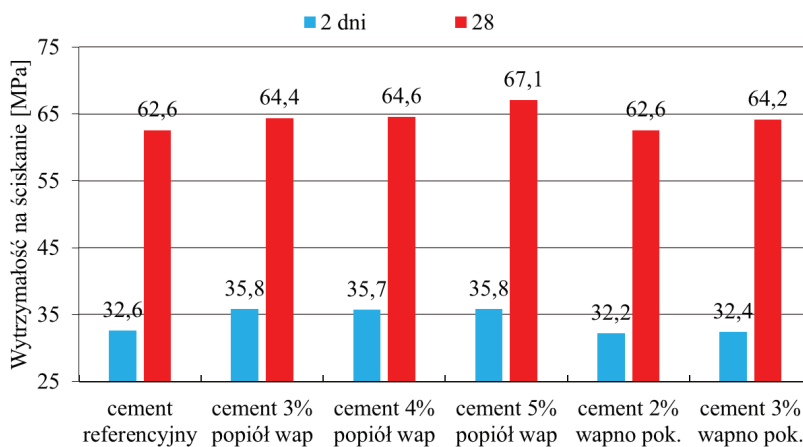
Literatura / References

1. Informator Stowarzyszenia Producentów Cementu za lata 2000-2014.
2. I. Campillo, A. Guerrero, J. S. Dolado, A. Porro, J. A. Ibanez, S. Goni, Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements, *Materials Letters*, **61**, 1889-1892 (2007).

clinker, respectively. Industrial experiments of clinker production from raw mixes containing these forms of calcium were conducted in Cemex Polska cement plant, in modern rotary kiln with capacity 5000 tons of clinker per day, with cyclone preheater and precalciner. The scope of studies included raw mixes containing 2% and 3% of lime from carbide production and 3, 4 and 5% of calcareous fly ash. Reduction of CO₂ emission is given in Table 5.

Burnability of industrial raw mixes, containing calcareous fly ash and lime by-product from carbide production was determined by Musikas method [Table 6]. The strength of cements from industrial clinkers, ground with flue gas desulphurization gypsum [about 2.9% of SO₃], to similar specific surface area of 390 m²/kg is given of Fig. 3.

Raw mix compositions in industrial experiments gave similar results as in the case of laboratory compositions, therefore the reduction of CO₂ emission was very similar [Tables 4 and 5]. The usage of 3, 4 or 5% of calcareous fly ash in raw mix composition allows



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie cementów z klinkierów przemysłowych Cemex Polska

Fig. 3. The strength of cements from industrial clinkers burnt in Cemex Polska cement plant

for reduction of CO₂ emission of about 10.2 kg/t, 12.8 kg/t and 16.0 kg/t CO₂ of 1 t of clinker, respectively. The usage of 2 or 3% of lime from carbide production added to the raw mix reduces CO₂ emission of about 11.1 and 23.5 kg of CO₂/t of clinker, respectively. Simultaneously, calcareous fly ash and “carbide” lime improves the burnability of raw mixes, which can additionally reduce the energy consumption for clinker production.

The studies of cements from industrial clinkers have shown, that compared to reference clinker, the usage of calcareous fly ash as raw mix component improves cement strength, but by-product “carbide” lime has no influence on this property.

4. Conclusions

Based on the obtained results of laboratory tests and industrial experiments, following conclusions can be drawn:

3. L. Kacimil, M. Cyr, P. Clasters, Synthesis of α' -C₂S cement from fly ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure, *Journal of Hazardous Materials*, **181**, 593-601 (2010).
 4. L. Kacimil, A. Simon-Masseron, S. Salem, A. Ghomari, Z. Derriche, Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity, *Cem. Concr. Res.*, **39**, 559-565 (2009).
 5. K. Morsli, A. G. De La Torre, M. Zahir, M. A. G. Aranda, Mineralogical phase analysis of alkali and sulphate bearing belite rich laboratory clinkers, *Cem. Concr. Res.*, **37**, 639-646 (2007).
 6. A. Garbacik, T. Baran, M. Ostrowski, Energy saving low emissions belite cements, XIII ICCS, p. 22, Madrid 2011.
 7. A. Garbacik, T. Baran, M. Ostrowski, H. Radelczuk, Calcareous fly ash in production of low emission ordinary Portland clinker Proceedings from XIV ICCS, Pekin 2015.
 8. A. Garbacik, T. Baran, M. Ostrowski, The research is carried out under the European Structural Project PO IG 01,01,02,-24-005/09 Innovative cementitious binders and concretes from calcareous fly ash.
 9. XI Seminarium „Co-processing paliw alternatywnych w cementowniach”, Wydawnictwo SPC, Kraków 07.10.2015.
 10. Raport z badań nr 48/11/SC/2011 pt.: „Kompleks Kleina. Wypalanie, mielenie i badania właściwości”. Praca OSiMB na zlecenie AGH w ramach projektu 1/IniTech/2011, Kraków 02.11.2011.
 11. A. Garbacik, E. Pałka, H. Szelać, Zdolność do klinkeryzacji mieszanin surowcowych z dużym udziałem piasku, *Cement Wapno Beton*, **74**, 2, 93-103 (2007).
- 3, 4 or 5% of calcareous fly ash added to raw mix, containing 25.9% of CaO, reduces CO₂ emission of about 10 kg/t, 13 kg/t and 16 kg of CO₂/t of clinker, respectively. 2 or 3% of lime from carbide production added to the raw mix reduces CO₂ emission of about 11kg/t and 24 kg of CO₂ /t of clinker.
 - Compared to reference clinker, the strength of cements from industrial clinkers have shown, that the usage of calcareous fly ash as raw mix component improves hydraulic activity of clinker, but waste lime from carbide production does not change this property.
 - Laboratory tests and industrial experiments initiated continuous application of calcareous fly ash “Bełchatów”, as a introducing lime component in raw mixes for Portland clinker production in Chełm Cemex Polska factory.