
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 9

ISSN 1899-3230

Rok V

Warszawa–Opole 2012

MAREK GAWLICKI*

MICHAŁ A. GLINICKI**

Innowacyjne rozwiązania w zakresie redukcji CO₂ w przemyśle materiałów budowlanych

Słowa kluczowe: spoiwo magnezjowe, redukcja emisji dwutlenku węgla, cementy wieloskładnikowe, skład ziarnowy cementu.

Od kilku lat jednym z najważniejszych problemów do rozwiązania, na które oczekuje przemysł mineralnych materiałów wiążących, jest znaczące ograniczenie emisji do atmosfery dwutlenku węgla. Służące temu celowi działania obejmują między innymi zarówno działania polegające na zastąpieniu cementów bazujących na klinkierze portlandzkim innymi rodzajami spoiw mineralnych o zbliżonych właściwościach użytkowych, jak też ograniczanie zawartości klinkieru portlandzkiego w cementach powszechnego użytku i zastępowanie go innymi składnikami aktywnymi w układach cement–woda. Celem artykułu jest przedstawienie obydwu rodzajów działań podejmowanych w okresie ostatnich dwóch lat, a zwłaszcza zaprezentowanie szeroko reklamowanej i nagradzanej technologii, której produktem finalnym są magnezjowe materiały wiążące nowej generacji.

1. Wprowadzenie

Stopień przetworzenia surowców w produkty w przemyśle materiałów budowlanych jest skrajnie zróżnicowany. Tworzywami budowlanymi są zarówno surowce w niemal naturalnej postaci, materiały poddane rozmaitej obróbce mechanicznej i termicznej, jak i produkty bardzo wysoko zaawansowanych technologii. Niezależnie od stopnia przetworzenia surowców wpływ omawianego przemysłu na środowisko determinuje w znacznej mierze wielkość produkcji. Największe zainteresowanie budzą relacje zaznaczające się w układzie środowisko naturalne–przemysł cementowy. Jest to oczywiste ze względu na masę wytwarzanego produktu, relatywnie skomplikowaną technologię, duży ślad węglowy oraz po-

* Dr hab. inż., prof. nadzw., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu.

** Dr hab. inż. prof. nadzw., Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie.

wszechność stosowania cementu. Relacje te przenoszą się w sposób naturalny na beton i inne produkty wytwarzane z udziałem cementów powszechnego użytku i cementów specjalnych.

Ograniczenie negatywnych oddziaływań przemysłu materiałów budowlanych na środowisko, w tym również zmniejszenie emisji dwutlenku węgla do atmosfery, wymaga wykorzystania najlepszych dostępnych technik BAT (*Best Available Techniques*) oraz realizacji różnych projektów proekologicznych. Obok przedsięwzięć o charakterze uniwersalnym, podejmowanych we wszystkich dziedzinach gospodarki, np. ograniczenie zużycia energii, szczególnie dużo uwagi w przemyśle materiałów budowlanych powinno się poświęcić zagadnieniom surowcowym, gdyż znaczną część naturalnych surowców wykorzystywanych w tym przemyśle można zastąpić odpadami z innych gałęzi gospodarki, bez pogorszenia właściwości użytkowych produktów.

Biorąc pod uwagę liczne umowy międzynarodowe i restrykcyjne ustawodawstwo, wymuszające podejmowanie drastycznych niekiedy decyzji mających na celu ograniczenie emisji do atmosfery antropogenicznego dwutlenku węgla, celowe jest poznanie wszelkich proponowanych rozwiązań wspomnianego problemu, w tym również tych, które wydają się kontrowersyjne.

Proekologiczne działania podejmowane w przemyśle cementowym koncentrowały się dotychczas głównie na ograniczaniu zawartości klinkieru portlandzkiego w cementach powszechnego użytku, zmianach w metodach wytwarzania klinkieru portlandzkiego i zamaszynowaniu cementowni, prowadzących do ograniczenia zużycia energii oraz substytucji paliw węglowych innymi rodzajami paliw. Rozważane jest również wychwytywanie dwutlenku węgla i jego sekwestracja. W ostatnich latach pojawiły się także propozycje bardziej radykalne – zastąpienie cementów bazujących na klinkierze portlandzkim innymi rodzajami spoiw, o mniejszym śladzie węglowym. Czy będą to tak udane substytucje, jak zastąpienie w przemyśle chemicznym metody Leblabca metodą Solvay'a, należy raczej wątpić, niemniej wydaje się, że celowe jest poznanie ich podstawowych założeń.

2. Technologia *carbon negative cement* (CNC)

Najszerzej reklamowaną obecnie metodą wytwarzania cementów alternatywnych jest metoda nazwana technologią Novacem[®], której produkt określany jest jako *carbon negative cement* (CNC) [1–3]. Metoda, realizowana dotychczas w skali laboratoryjnej, zyskała duży rozgłos, zwłaszcza w prasie brytyjskiej. W ocenie twórców wspomnianej technologii koszty wytwarzania proponowanego spoiwa będą porównywalne z kosztami wytwarzania cementu portlandzkiego, natomiast znacznej redukcji ulegnie emisja dwutlenku węgla, która może być nawet niższa niż jego zużycie w procesie wytwarzania omawianego spoiwa.

Spoiwo Novacem® stanowi mieszaninę aktywnego w środowisku wodnym tlenku magnezu, aktywnej pucolanowo mikrokrzemionki oraz uwodnionych zasadowych węglanów magnezu, które można opisać jako $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg(OH)}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Węglany te tworzą liczną grupę związków, wśród których można wyróżnić: artynit $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, hydromagnezyt $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dypingit $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, barringtonit $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nesquehonit $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz lansfordyt $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ich obecność w spoiwie w znaczący sposób modyfikuje mechanizm hydratacji tlenku magnezu, a w konsekwencji w znacznej mierze kształtuje właściwości produktów hydratacji, a więc i cechy użytkowe zaczynu.

Omawiane spoiwo zarabiane jest wodą i charakteryzuje się podobną dynamiką narastania wytrzymałości jak cement portlandzki oraz znaczną trwałością. Po siedmiu dniach dojrzewania w warunkach normowych zaprawy przygotowane z tego spoiwa osiągają wytrzymałość na ściskanie wynoszącą około 45 MPa, co stanowi około 70% ich wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach twardnienia [4].

Konwencjonalne źródła przemysłowego pozyskiwania tlenku magnezu, jakimi są naturalne magnezyty i woda morska bogata w sole magnezu, nie mogą być wykorzystane w omawianej metodzie zarówno ze względu na koszty, jak i duży ślad węglowy, gdyż przeróbka magnezytów na MgO powoduje wyemitowanie do atmosfery około 1,25 tony CO_2 na jedną tonę MgO. W przypadku pozyskiwania tlenku magnezu z wody morskiej wskaźnik ten jest jeszcze wyższy i wynosi około 1,35 tony CO_2 na jedną tonę MgO. Problemem są też dostępność źródeł surowcowych oraz ograniczone zasoby magnezytów.

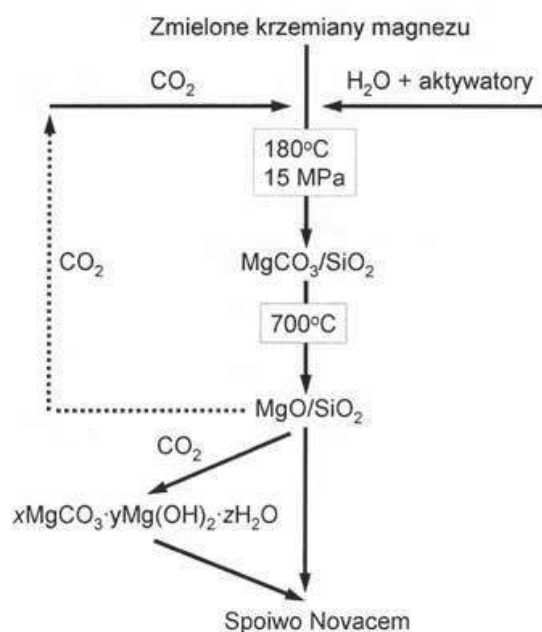
Proces wytwarzania omawianego spoiwa opiera się na wynikach obserwacji Seifritza [5], który w roku 1990 opisał metodę sekwestracji dwutlenku węgla w występujących w przyrodzie krzemianach magnezu oraz oparł się na rezultatach badań O'Connora i jego współpracowników [6]. Opracowania te pozwoliły na zaprojektowanie i uruchomienie odpowiedniego reaktora, a następnie instalacji doświadczalnej, która rozpoczęła pracę od września 2010 roku.

Wytwarzanie spoiwa przebiega w trzech następujących po sobie etapach [4,7]:

1. Zmielone krzemianowe surowce magnezytowe (oliwiny lub serpentynity) poddawane są karbonatyzacji w warunkach hydrotermalnych. Temperatura procesu wynosi 180°C , zaś ciśnienie – 15 MPa. Podstawowymi produktami reakcji są węglan magnezu lub hydrowęglany magnezu oraz aktywna pucolanowo mikrokrzemionka.
2. Następnym etapem wytwarzania spoiwa jest obróbka termiczna produktów uzyskanych w sposób już opisany. Temperatura prażenia wynosi około 700°C i prowadzi do rozkładu silnie zdyspergowanego MgCO_3 , nie powodując jednak reakcji MgO z SiO_2 . Dwutlenek węgla powstający w wyniku dekarbonatyzacji węglanu magnezu zawracany jest do obiegu i wykorzystywany w pierwszym etapie produkcji omawianego spoiwa.

3. Kolejnym etapem wytwarzania spoiwa jest przetworzenie części tlenku magnezu stanowiącego produkt drugiego etapu produkcji w uwodnione zasadowe węglany magnezu, w wyniku karbonatyzacji przeprowadzonej przy użyciu CO₂ pochodzącego z recyklingu gazów powstających w drugim etapie produkcji lub ze źródła zewnętrznego.

Schemat metody otrzymywania omawianego spoiwa przedstawiono na rycinie 1.



Ryc. 1. Schemat metody wytwarzania spoiwa Novacem® [4]

Zasoby minerałów stanowiących potencjalne źródło surowców magnezowych, które mogą być wykorzystane do wytwarzania spoiwa Novacem®, są na tyle duże, powszechne i łatwo dostępne, że nie ma obaw, aby zaistniała bariera surowcowa, która mogłaby zahamować rozwój omawianej metody.

W publikacjach poświęconych metodzie wytwarzania CNC autorzy koncentrują się głównie na podkreśleniu środowiskowego aspektu proponowanej technologii, a zwłaszcza emisji CO₂. Porównanie omawianego spoiwa w tym obszarze z cementem portlandzkim wskazuje na wyraźną przewagę Novacem®:

- do wytwarzania omawianego spoiwa używane są surowce krzemianowe, które podczas ich przetwarzania nie emitują dwutlenku węgla;
- proces obróbki termicznej prowadzony jest w znacznie niższej temperaturze (~700°C) niż wypalanie klinkieru portlandzkiego (~1450°C), co też ogranicza emisję CO₂;
- dwutlenek węgla jest jednym z substratów w procesach wytwarzania omawianego spoiwa, a także składnikiem uwodnionych węglanów magnezu tworzących to spoiwo.

Z danych dostępnych w literaturze wynika, że wyprodukowaniu 1 tony omawianego spoiwa towarzyszyć będzie sekwestracja od 50 do około 100 kg CO₂. Rzeczywisty bilans dwutlenku węgla w procesie wytwarzania spoiwa Novacem[®] uzależniony jest od wielu czynników i będzie go można sporządzać dopiero wówczas, gdy produkcja spoiwa rozwinie się na większą skalę, zwłaszcza że przebieg procesu produkcyjnego może być bardziej złożony, niż wynika to z dotychczasowych informacji, a CO₂ jest również absorbowany przez produkty hydratacji spoiwa [7].

Brak jest natomiast szerszych informacji na temat mechanizmów wiązania omawianego spoiwa, narastania wytrzymałości i jego trwałości [8]. Mankamentem spoiwa Novacem[®] będzie zapewne jego relatywnie niskie pH, wykluczające pasywację stali zbrojeniowej.

3. Optymalizacja składu i uziarnienia spoiw wieloskładnikowych

Radykalne zmniejszenie zawartości klinkieru portlandzkiego w cementach powszechnego użytku, przy jednoczesnym spełnieniu wymagań funkcjonalnych takiego spoiwa, jest rozwiązaniem technicznym, do którego od lat dąży przemysł cementowy i betonowy. Wysoki stopień substytucji klinkieru portlandzkiego, sięgający 50% i więcej, zwłaszcza przy użyciu materiałów odpadowych, czyli neutralnych w odniesieniu do kalkulowanej emisyjności CO₂, może przynieść pożądane efekty środowiskowe. Wykorzystanie ubocznych produktów spalania węgla w technologiach spoiw wiążących było przedmiotem licznych publikacji na temat waloryzacji popiołów lotnych krzemionkowych oraz innych, pozanormowych popiołów ze spalania węgla. Przetwarzanie popiołów lotnych, podejmowane w celu zwiększenia ich aktywności i zapewnienia stabilności ich właściwości, polegało przede wszystkim na ich selektywnym odbiorze, separacji ziarnowej lub ich zmieleniu. Tylko nieliczne z proponowanych technologii znalazły zastosowanie w skali przemysłowej.

Najczęściej stosowaną metodą przetwarzania krzemionkowych popiołów lotnych pozostaje od lat ich wspólny przemiał z innymi składnikami w młynach do produkcji cementu. Inne rozwiązania są bardzo rzadkie. W jednej z elektrowni wykorzystywany jest przemysłowy młyn wibracyjny do rozkruszania ziaren popiołu lotnego krzemionkowego oraz wywoływania uszkodzeń powierzchni ziaren. Koncepcję mechanicznego dezintegratora cząstek, w którym ziarna popiołu są uderzane łopatkami wirnika i wyrzucane z dużą prędkością na obudowę komory aktywacyjnej, zastosowano na skalę przemysłową do aktywacji popiołów ze spalania węgla w kotłach fluidalnych. Znana i stosowana od 2010 roku również w Polsce jest technologia separacji elektrostatycznej cząstek węgla z krzemionkowego popiołu lotnego. Zupełnie nowym pomysłem jest modyfikacja właści-

wości popiołów lotnych w wyniku iniekcji wyselekcjonowanych sorbentów do komory spalania. Niestety, technologia ta [3] nie jest dobrze opisana w dostępnej literaturze.

Pomimo przetwarzania dodatków popiołowych, znormalizowanych i tych pozanormowych, mieszanki betonowe wytwarzane ze spoiw o wysokiej substytucji klinkieru portlandzkiego są na ogół trudne w stosowaniu, przede wszystkim z powodu podwyższonej wodożądności, zwiększonej zawartości domieszek chemicznych i niestabilności konsystencji [9]. Mieszanki nie są „optymalne”, nawet w potocznym rozumieniu tego określenia.

Optymalizacja składu cementów wieloskładnikowych przy znacznie zredukowanym udziale klinkieru portlandzkiego jest tematem rzadko podejmowanym. Tutaj omówiono rezultaty wybranych badań opublikowanych w ostatnim roku. W zakresie pojęciowym i metodycznym należy odwołać się do prac znacznie wcześniejszych, zwłaszcza do monografii autorów krajowych [10], na temat kompozytów cementowych. Matematyczne metody rozwiązywania problemów optymalizacji materiałowej, w tym sposoby formułowania kryteriów, ograniczeń i funkcji celu oraz wyznaczanie zbioru kompromisów, zostały tu przedstawione szczegółowo i zilustrowane licznymi przykładami, obejmującymi kruszywo, włókna i domieszki. Nie obejmują natomiast składu cementu. W kontekście intencjonalnego, wysokiego zastąpienia klinkieru portlandzkiego w składzie cementu, powyżej 50%, pojawiają się pytania: czy dobór właściwości głównych składników cementu jest optymalny i czy osobny przemiał poszczególnych jego składników może doprowadzić do znaczącego polepszenia jego właściwości użytkowych?

Jak podkreślono w artykule [11], rozkład ziarnowy cementu lub jego składników ma duży wpływ na wodożądność, czas wiązania i narastanie wytrzymałości cementu w czasie. Przemiał cementu w młynach kulowych generuje rozkład ziarnowy w dość szerokich granicach, co wielu badaczy uważa za niekorzystne, gdyż przy jednakowej powierzchni właściwej większą wytrzymałość ma cement o ograniczonym rozkładzie ziarnowym. Ilość wody niezbędna w zaprawie, aby cząstki cementu poruszały się względem siebie, jest natomiast większa przy węższym rozkładzie ziarnowym. Ponieważ kryteria wytrzymałości i konsystencji są konfliktowe, można spodziewać się oryginalnych rozwiązań zagadnień optymalizacji składu i uziarnienia spoiw.

Indywidualny dobór uziarnienia klinkieru portlandzkiego i pozostałych składników głównych cementów jest zasadniczym założeniem badawczym przyjmowanym w omówionych dalej publikacjach. To podejście różni się od „optymalizacji” mieszaniny składników poddanych wspólnemu przemiałowi. Różni się także od mikronizacji dodatków pucolanowych (kryterium maksymalizacji aktywności pucolanowej). Badania Zhang i in. [12] objęły zagadnienia indywidualnego doboru uziarnienia cementu i dwóch frakcji dodatków do cementu (tab. 1).

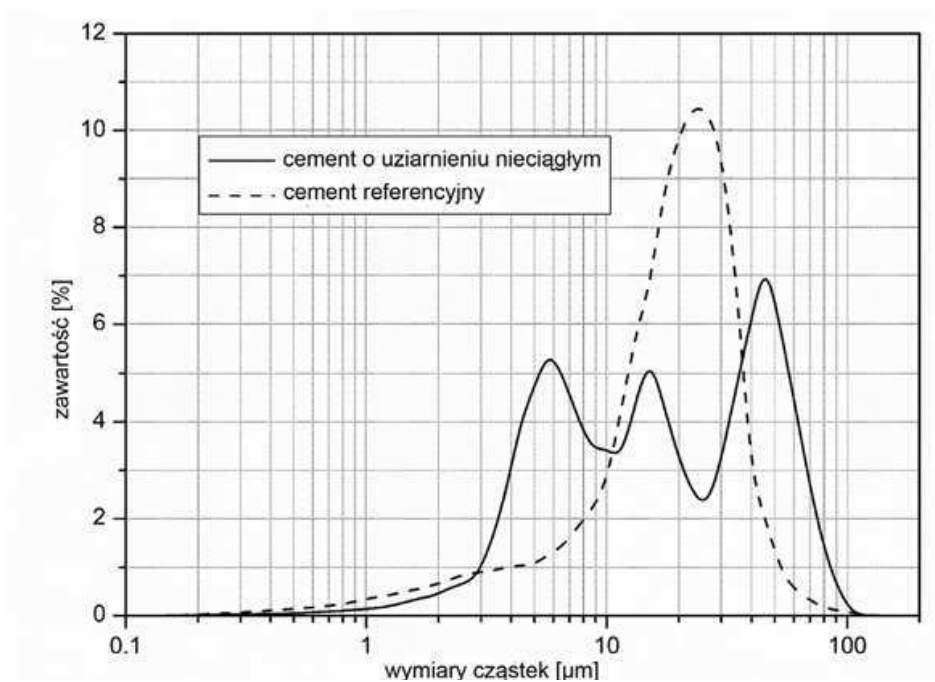
Tabela 1

Skład cementów wieloskładnikowych o nieciągłym uziarnieniu wg [12]

Fracja ziarnowa [μm]		< 8	8–32	> 32
Zawartość [%]		36	25	39
Oznaczenie cementu	BCB	B	C	B
	BCF	B	C	F
	BCS	B	C	S
	BCL	B	C	L
	SCS	S	C	S

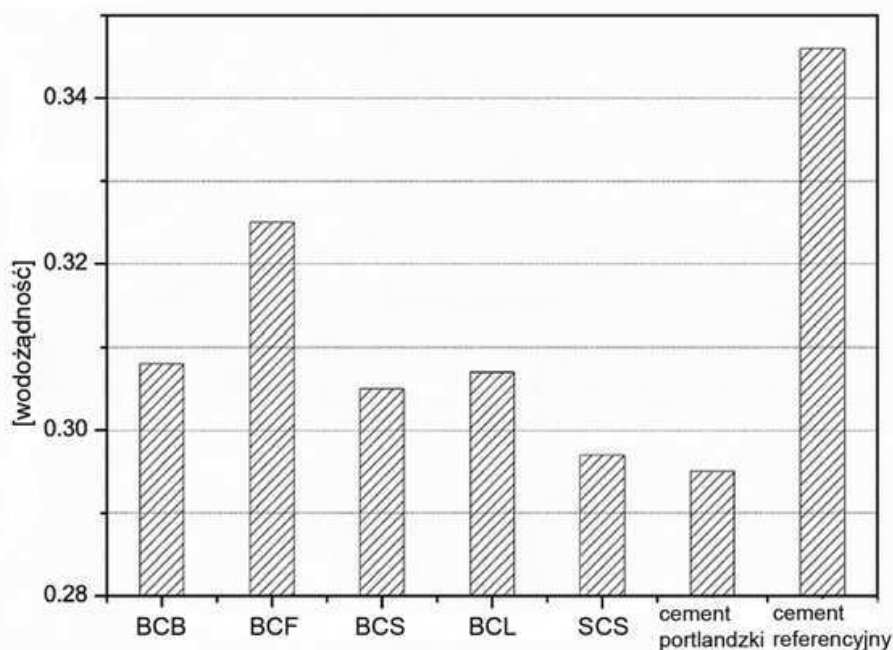
Oznaczenia: B – granulowany żużel wielkopiecowy, C – klinkier portlandzki, F – popiół lotny, S – żużel stalowniczy, L – kamień wapienny.

Jako referencyjny użyty został cement o składzie: 36% granulowanego żużla wielkopiecowego, 25% klinkieru portlandzkiego, 39% popiołu lotnego (ryc. 2). W każdym przypadku stosowano 5-procentowy dodatek gipsu jako regulator wiązania. Zbadano wpływ uziarnienia na: gęstość upakowania ziaren, wodożądność, ciepło hydratacji i wytrzymałość cementów. Rezultaty badań odniesiono do właściwości cementu referencyjnego oraz cementu portlandzkiego CEM I bez żadnych dodatków.



Ryc. 2. Uziarnienie cementu referencyjnego uzyskanego w wyniku wspólnego przemiału składników oraz cementu mieszanego o nieciągłym uziarnieniu [12]

Wyniki oznaczeń wodożądności cementów o konsystencji normowej przedstawione na rycinie 3 wskazują na radykalne zmniejszenie wodożądności cementów wieloskładnikowych o nieciągłym uziarnieniu w stosunku do analogicznych cech cementu referencyjnego.



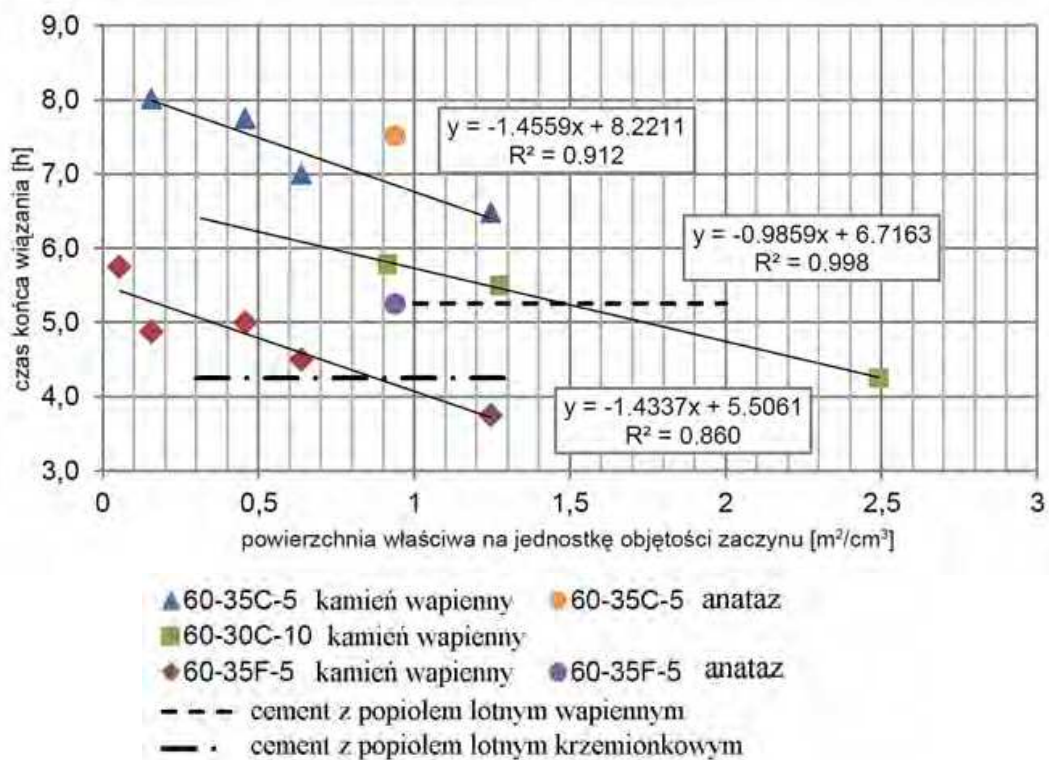
Ryc. 3. Wodozjadność cementów o konsystencji normalnej o składzie według tab. 1 oraz cementu referencyjnego i cementu portlandzkiego [12]

Badania wytrzymałości zapraw na ściskanie i na zginanie potwierdziły korzystne efekty indywidualnego doboru uziarnienia poszczególnych dodatków i zastępowania nimi najdrobniejszych i najgrubszych frakcji klinkieru portlandzkiego. Wytrzymałości tych zapraw po 2 i 28 dniach twardnienia były porównywalne z wytrzymałościami zapraw z cementu portlandzkiego i przekraczały wytrzymałości zapraw z cementu referencyjnego odpowiednio o około 90 i 35%. Stwierdzono, że wydzielanie ciepła podczas hydratacji cementów wieloskładnikowych o nieciąłym uziarnieniu następuje powoli w pierwszych 20 godzinach hydratacji, a później wzrasta szybko w tempie porównywalnym z szybkością wydzielania się ciepła hydratacji cementu portlandzkiego.

Mikrostruktura stwardniałego zaczynu z cementów o nieciąłym uziarnieniu jest bardziej jednorodna i zwarta niż w przypadku cementu referencyjnego, a także cementu portlandzkiego [13], co wyjaśnia różnice w wytrzymałości tych cementów.

W pracy Moutanga i in. [14] analizowano wpływ sięgającego 50% dodatku zmielonego wapienia na czas wiązania, wczesną wytrzymałość i sprężystość zapraw z cementów wieloskładnikowych zawierających popiół lotny i granulowany żużel wielkopieczowy. Intencją badań była ocena efektów opóźnienia wiązania i narastania wytrzymałości wczesnej, wywołanych wysokim stopniem substytucji cementu. Podobnie badania prowadzone przez Gurney i in. [15] dotyczyły cementów mieszanych zawierających 50% krzemionkowych popiołów lotnych lub popiołów wapiennych spełniających wymagania ASTC C 618. Celem badań było rozpoznanie wpływu rozkładu ziarnowego dodatku zmielonego wapienia na

czas wiązania cementów o dużej zawartości popiołów lotnych i ich wczesną wytrzymałość. Użyto różnych ilości mikronizowanego i nanometrycznego wapienia o zróżnicowanym rozkładzie ziarnowym. Właściwy dobór uziarnienia dodatku wapienia okazał się skutecznym sposobem przeciwdziałania nadmiernemu opóźnieniu końca czasu wiązania (ryc. 4).



Ryc. 4. Wpływ powierzchni właściwej dodatku kamienia wapiennego i anatazu (TiO_2) na koniec czasu wiązania zapraw cementowych [15]

Pożądaný efekt przyspieszający uzyskano przy wysokiej wartości powierzchni właściwej wapienia. Należy zaznaczyć, że odpowiednia zmiana uziarnienia wapienia w procesie wspólnego przemianu cementu byłaby trudna do uzyskania.

Celem badań opublikowanych przez Bentz i in. [11] było sprawdzenie, jak niezależna zmiana uziarnienia cementu i popiołów lotnych wpływa na czas wiązania i wytrzymałość spoiwa mieszanego. Badania obejmowały domielone cementy typu I i II według ASTM oraz krzemionkowy popiół lotny pozbawiony pyłów. Uzyskano wyższe wytrzymałości na ściskanie zapraw z zoptymalizowanej mieszanki cementu i popiołu lotnego od wytrzymałości zapraw przygotowanych z cementu bez dodatków. Znaczący wzrost niskiej wczesnej wytrzymałości cementów z wysokim udziałem popiołów lotnych można było uzyskać poprzez indywidualny dobór uziarnienia cementu i odpowiednie selekcjonowanie frakcji popiołów. Wprowadzenie grubych frakcji popiołu zmniejszyło wzrost wodożądności związany z zastosowaniem cementu drobno zmielonego.

4. Podsumowanie

Koncentrując się na zagadnieniach surowcowych produkcji cementów powszechnego użytku i wytwarzaniu betonu, należy stwierdzić, że globalne zagadnienia redukcji emisji dwutlenku węgla powinny być rozwiązywane lokalnie, w zależności od zasobów surowcowych:

- w krajach, w których energetyka węglowa nie odgrywa istotnej roli w gospodarce energetycznej, szczególnie intensywnie powinny być rozwijane pomysły zupełnie nowych rodzajów materiałów wiążących, stanowiących substytuty cementu portlandzkiego;
- w krajach o rozwiniętej energetyce węglowej należy opracować koncepcje przetwarzania ubocznych produktów spalania węgla w taki sposób, aby zwiększyć ich efektywność jako częściowego zamiennika cementu i tym samym umożliwić ich większe wykorzystanie. Jednocześnie należy podejmować wysiłki w kierunku optymalizacji składu i właściwości wieloskładnikowych cementów niskoklinkierowych. Przykładem mogą być kraje, w których znaczącym surowcem energetycznym są np. łuski ryżowe.

Kreowanie spoiwa Novacem[®] na spoiwo przyszłości i okrzyknięcie go jednym z dziesięciu wynalazków XXI wieku, które „odmienia nasze życie” [2], wydaje się być złudne i przedwczesne, niemniej pomysł jest bardzo interesujący i warto jest śledzić uważnie jego dalsze losy.

Poprawa szeregu właściwości użytkowych cementów wieloskładnikowych o niskiej zawartości klinkieru portlandzkiego okazuje się możliwa poprzez dobór odpowiedniego rozkładu ziarnowego poszczególnych składników tych cementów. W rezultacie cementy o wysokiej substytucji klinkieru wykazują podobne właściwości użytkowe jak cementy portlandzkie. Kwestia ekonomicznej opłacalności zastosowania w skali przemysłowej takich rozwiązań pozostaje nierozstrzygnięta.

Literatura

- [1] Novacem Limited, Novacem Carbon Negative Cement: Presentation for SCI 25 November 2010 [<http://novacem.com/wp-content/uploads/2010/12/20101125-Technical-update.pdf>], 23 marca 2012.
- [2] TIME, 2 września 2010 [http://www.time.com/time/specials/packages/article/0,28804,2017050_2017049_2017040,00.html], 23 marca 2012.
- [3] [<http://www.cleancem.com/technical-results.html>], 23 marca 2012.
- [4] V e l a n d a D.M., D e v a r a j A., B a r r a n c o R., V l a s o p o u l o s N., *Novacem – a novel cement for the construction industry*, [w:] *31st Cement and Concrete Science Conference 2011*, Imperial College London, Paper number 18, London 2011.
- [5] S e i f r i t z W., *CO₂ disposal by means of silicates*, „Nature” 1990, No 345, s. 486
- [6] O’C o n n o r W.K., D a h l i n D.C., D a h l i n C.L., C o l l i n s W.K., *Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation. Process mineralogy of feed and products*, DOE/ARC-2001-027, Albany Research Center, Albany, New York.

- [7] Achtembosch M., Kupsch Ch., Nieke E., Sardemann G., *Sind „Green Cements” die Zukunft? Teil 1: Novacem®. Draft Mai 2011*, Institut für Technologie, Karlsruhe 2011.
- [8] Schneider M., Romer M., Tschudin M., Bolio H. *Sustainable cement production – present and future*, „Cement and Concrete Research” 2011, No 41 (7), s. 642–650.
- [9] Glinicki M.A., Nowowiejski G., Air permeability of superplasticized concrete with 0,5 clinker factor, Anna Maria Workshop XI „The 50% Solution: Technical Issues Arising from Cement Substitution Rates of 50% or Higher”, November 10–12, 2010, Holmes Beach, USA [<http://webpages.mcgill.ca/staff/Group3/aboyd1/web/Conferences/AMW%20XI/Presentations/Glinicki.pdf>], 23 marca 2012.
- [10] Brandt A.M. (ed.), *Optimization Methods for Material Design of Cement Based Composites*, E&FN SPON, London 1998.
- [11] Bentz D.P., Hansen A.S., Guynn J.M., *Optimization of cement and fly ash particle sizes to produce sustainable concretes*, „Cement & Concrete Composites” 2011, No 33, s. 824–831.
- [12] Zhang T., Yu Q., Wei J., Zhang P., *A new gap-graded particle size distribution and resulting consequences on properties of blended cement*, „Cement & Concrete Composites” 2011, No 33, s. 543–550.
- [13] Zhang T., Yu Q., Wei J., Zhang P., *Efficient utilization of cementitious materials to produce sustainable blended cement*, „Cement & Concrete Composites” 2012, No 34, s. 692–699.
- [14] Mounanga P., Irfan M., Khokhar A., El Hachem R., Loukili A., *Improvement of the early-age reactivity of fly ash and blast furnace slag cementitious systems using limestone filler*, „Materials and Structures” 2011, No 44, s. 437–453.
- [15] Gurney L. et al., *Using limestone to reduce set retardation in high volume fly ash mixtures: improving constructability for sustainability*, „Transportation Research Board Annual Meeting”, January 2012.

MAREK GAWLICKI
MICHAŁ A. GLINICKI

INNOVATIVE SOLUTIONS FOR CO₂ REDUCTION IN BUILDING MATERIALS INDUSTRY

Keywords: magnesia binder, reduction of CO₂ emission, blended cements, optimization of cement composition and particle size distribution.

For a number of years the mineral binders industry has been looking for an effective solution to reduce CO₂ emission into the atmosphere. The major efforts have been focused in replacement of cements based on Portland clinker by other type of mineral binders of similar functional properties, and also in reduction of clinker content in common cements by its substitution with other active components in cement-water systems. The objective of this paper is a review of research driven by the aforementioned concepts and published during last two years. Particular attention was paid to an emerging, highly advertized technology of new generation of cement based on magnesium oxide and magnesium carbonates, called „carbon negative cement”.