

Belit w cementach o małej emisji CO₂ w procesie klinkieryzacji

Belite in cements with low emission of CO₂ during clinker formation

Marek Gawlicki

Cementownia „Warta” S.A., Trębaczew

e-mail: m.gawlicki@wartasa.com.pl

Streszczenie

W pracy omówiono wpływ zastąpienia alitu w klinkierze portlandzkim równoważną ilością belitu na emisję CO₂, w procesie produkcji klinkieru. Porównano emisję z zestawu surowcowego i paliwową w przypadku klinkierów belitowych i alitowych. Przystawiono metody zwiększenia aktywności hydraulicznej belitu. Porównano również emisję CO₂ w przypadku klinkieru portlandzkiego i belitowo-siarczanoglinianowego, zawierającego ponad 50% belitu. Wykazano, iż zwiększenie zawartości belitu w klinkierze portlandzkim może spowodować zmniejszenia emisji CO₂, o około 10%. Natomiast emisja CO₂ w przypadku klinkieru belitowo-siarczanoglinianowego, zawierającego 50% C₂S i 30% C₄A₃S̄, jest mniejsza od tej emisji o około 30%.

Słowa kluczowe: belit, emisja CO₂, klinkier portlandzki, klinkier belitowo-siarczanoglinianowy cement belitowo-siarczanoglinianowy

Summary

The paper discusses the effect of replacing alite in Portland clinker with the equivalent amount of belite on CO₂ emissions in the clinker production process. The emission from the raw material and fuel was compared in the case of belite and alite clinkers. Methods of increasing the hydraulic activity of belite are presented. CO₂ emissions were also compared for Portland and belite-sulphoaluminate clinker, containing more than 50% belite. It has been shown that increasing the belite content in Portland clinker can reduce CO₂ emissions by about 10%. On the other hand, CO₂ emission in the case of belite-sulphoaluminate clinker, containing 50% C₂S and 30% C₄A₃S̄, is lower than this emission by about 30%.

Keywords: Belite, CO₂ emission, Portland clinker, Belite – sulphoaluminate clinker, Belite – sulphoaluminate cement

1. Wprowadzenie

Ograniczenie emisji dwutlenku węgla, powstającego w procesach wytwarzania klinkieru portlandzkiego, stanowi ważne wyzwanie dla przemysłu cementowego. Sprostanie temu wyzwaniu wymaga podjęcia działań prowadzących między innymi do zmian składu fazowego klinkieru oraz rozwoju technologii innych materiałów wiążących, niż wytwarzane obecnie cementy powszechnego użytku. W obydwu rodzajach działań znaczną rolę może odegrać krzemian dwuwapniowy – belit, który w materiałach wiążących produkowanych z końcem 18 wieku przez długi okres spełniał rolę podstawowego składnika o właściwości hydraulicznych. Tak było w naturalnym i sztucznym wapie hydraulicznym (1-3), cemencie romańskim (4), cementach naturalnych (5) oraz cementach portlandzkich, w początkowych fazach ich rozwoju (6). Krzemian dwuwapniowy występuje również w wielu rodzajach odpadów przemysłowych, głównie w żużłach hutniczych, popiołach

1. Introduction

The diminution of CO₂ emission accompanying the production of Portland clinker is an important problem for the cement industry. To face up this problem it is needed to take the actions running among others to the changes of clinker phase composition and the development of technologies of other binders than hitherto produced common cements. In both kinds of actions, dicalcium silicate–belite can play the important role. In binding materials, produced from the end of 18 century, belite for a long period played a role of principal ingredient with hydraulic properties. This was in natural and artificial hydraulic lime (1-3), in Roman cement (4), natural cement (5) and Portland cement, in the beginnings of their development (6). The dicalcium silicate can be found also in many kinds of industrial by-products, principally in metallurgical slags, fly ashes and calcined bituminous shales. It is appearing also in other than the construction fields of science and technic (7-9),

lotnych i w prażonych łupkach bitumicznych. Występuje również w innych niż budownictwo dziedzinach nauki i techniki (7-9), nawet w badaniach kosmosu (10). Postrzegany jest jednak przede wszystkim, jako składnik klinkieru portlandzkiego i cementów powszechnego użytku. W reakcji z wodą, podobnie jak alit, ulega hydrolizie z utworzeniem uwodnionych krzemianów wapnia C-S-H oraz wodorotlenku wapnia. Szybkość reakcji jest jednak niewielka, a wczesna wytrzymałość zaczynów belitowych jest mniejsza niż zaczynów zawierających alit. Oba krzemiany tworzą szereg odmian polimorficznych (11,12).

Celem pracy jest ocena możliwości wykorzystania belitu jako głównego składnika materiałów wiążących, które mogłyby w określonych zastosowaniach zastąpić cementy powszechnego użytku, przyczyniając się do ograniczenia emisji dwutlenku węgla do atmosfery. Przedmiotem rozważań są zmiany składu fazowego klinkieru portlandzkiego, polegające na zwiększeniu zawartości krzemianu dwuwapniowego, ocena możliwości poprawy aktywności hydraulicznej belitu oraz jego rola w cementach belitowo-siarczanoglinianowych.

2. Emisja CO₂ w procesie wytwarzania klinkieru portlandzkiego

Na emisję CO₂ w procesie wytwarzania klinkieru portlandzkiego składają się głównie:

- emisja procesowa – CO₂ powstający w wyniku dekarbonizacji składników węglanowych namiaru surowcowego, głównie CaCO₃,
- emisja paliwowa – CO₂ będący produktem spalania paliw w piecu i w dekarbonizatorze, w których wytwarzany jest klinkier portlandzki.

W obliczeniach całkowitej emisji CO₂ należy uwzględnić również emisję, wynikającą ze zużycia energii elektrycznej w procesie produkcyjnym, gdy pochodzi ona z elektrowni zasilanej paliwami kopalnymi oraz emisję CO₂ wynikającą z użytkowania środków transportu.

Jednostkowa emisja CO₂, jest uzależniona głównie od rodzaju i udziału poszczególnych składników w namiarze surowcowym, zwłaszcza wapienia, reaktywności namiaru surowcowego i jego modułu nasycenia wapnem, rodzaju i sprawności instalacji piecowej oraz rodzaju i właściwości paliw, w tym zawartości w nich węgla biogenicznego, którego wskaźnik emisji wynosi 0 (13-15).

Opis obliczeń emisji CO₂ odniesionej do 1 kg klinkieru zmielonego na cement, bez „odliczeń paliwowych”, przedstawił między innymi Lawrence (16). Obliczenia wykonano dla instalacji piecowej opalanej węglem, zakładając zużycie energii cieplnej wynoszące 2930 kJ/kg klinkieru, w której klinkier wytwarzany był z typowego namiaru surowcowego. Założono, że 1 kg klinkieru wymaga dekarbonizacji 1,209 kg CaCO₃. Poszczególne rodzaje emisji CO₂ wynosiły (16):

- 0,5320 kg CO₂/kg klinkieru – emisja procesowa [54,3%],

even in cosmos studies (10). However, it is perceived principally as a component of the Portland clinker and common cements. In the cement paste, it is influenced by water, similarly as alite, it is hydrolyzing with the formation of hydrated calcium silicate C-S-H phase and calcium hydroxide. However, the reaction rate is low and the early strength of belite paste is much lower than alite paste. Both silicates form several polymorphic varieties (11,12).

The goal of the work is the assessment of the possibility of belite applications, as the principal component of binding material, which can, in the determined applications, replace common cements, causing the decrease of carbon dioxide emission to the atmosphere. The object of considerations are the changes of Portland clinker phase composition, relying on the increase of dicalcium silicate content, assessment of the possibility of hydraulic activity increase of belite and its role in belite – sulphoaluminate cements.

2. CO₂ emission in the process of Portland clinker production

The CO₂ emission in the process of Portland clinker production is composed principally of two parts:

- process emission – CO₂ formed by decarbonization of carbonate ingredients in raw materials feed, principally CaCO₃,
- fuel emission – CO₂ formed by fuel combustion in the kiln and calciner, in which Portland clinker is produced.

In the calculation of total CO₂ emission, the emission linked with electric energy consumption in the production process, when it comes from the power plant using fossil fuels and the CO₂ emission coming from transport.

The CO₂ emission is dependent of the kind and share of the ingredients in raw materials used, particularly of limestone, the reactivity of raw feed and its lime saturation factor, kinds and efficiency of kiln installation as well as kinds and properties of fuels, and share of the biogenic coal, for which the coefficient of emission is equal to 0 (13-15).

The emission of CO₂ calculation in reference to 1 kg of ground clinker i.e. cement, without “the fuel deduction” was presented, among others, by Lawrence (16). The calculation was done for kiln installation with carbon combustion, assuming the heat consumption of 2930 kJ/kg of clinker, and that clinker was produced of the typical raw material composition. It was assumed that for 1 kg of clinker it was necessary to calcine 1.209 kg of CaCO₃. Individual kinds of emissions were as follow (16):

- 0.5320 kg CO₂/kg clinker – processing emission [54.3%],
- 0.3276 kg CO₂/kg clinker – fuel emission [33.4%],
- 0.1208 kg CO₂/kg clinker – CO₂ from the production of electrical energy [12.3%],
- 0.9804 kg CO₂/kg clinker – total emission of CO₂.

Carefully documented data concerning the CO₂ emission is included in the environmental declaration of ITB [Institute of Building

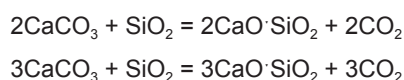
- 0,3276 kg CO₂/kg klinkieru – emisja paliwowa [33,4%],
- 0,1208 kg CO₂/kg klinkieru – CO₂ z produkcji zużytej energii elektrycznej [12,3%],
- 0,9804 kg CO₂/kg klinkieru – całkowita emisja CO₂.

Starannie udokumentowane dane o emisji CO₂ zawiera deklaracja środowiskowa ITB. Według tej deklaracji średni "ślad węglowy" cementu portlandzkiego CEM I, wyprodukowanego w Polsce w 2017 roku, wynosił 0,889 kg CO₂/kg CEM I (17).

3. Klinkier belitowy

We współcześnie wytwarzanych klinkierach portlandzkich C₃S oraz C₂S, a ściślej ich roztwory stałe – alit i belit, stanowią odpowiednio 60–70% i 5–20% masy klinkieru. Różnice struktury powodują duże zróżnicowanie aktywności hydraulicznej C₃S i C₂S, w reakcji z wodą. Zwiększenie zawartości belitu w klinkierze wymaga zmian składu namiaru surowcowego. Za klinkiery belitowe dość powszechnie uznawane są klinkiery, których moduł nasycenia wapnem jest niższy od 85. Zmianie mogą ulec również warunki wypalania klinkieru: można obniżyć temperaturę wypalania do około 1300°C – 1350°C. Zmieniają się także emisje, w tym emisja CO₂. Teoretyczne ciepło tworzenia klinkieru belitowego jest o około 150 kJ/kg klinkieru mniejsze niż klinkieru alitowego i wynosi około 1630–1680 kJ/kg klinkieru (16).

Analiza równań reakcji syntezy C₂S i C₃S:



umożliwia obliczenie wskaźników przedstawionych w tablicy 1.

Tablica 1 / Table 1

WSKAŹNIKI OBLICZONE NA PODSTAWIE RÓWNAŃ REAKCJI SYNTEZY C₂S I C₃S

INDICATORS CALCULATED ON THE BASIS OF SYNTHESIS OF C₂S AND C₃S REACTIONS

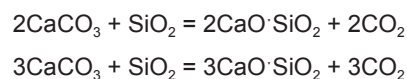
Rodzaj wskaźnika / Type of indicator	Wartość wskaźnika	
	C ₂ S	C ₃ S
Liczba moli CaCO ₃ niezbędna do utworzenia 1 mola C ₂ S i C ₃ S Number of CaCO ₃ moles needed for 1 mole of C ₂ S and C ₃ S formation	2	3
Liczba moli CO ₂ towarzysząca utworzeniu 1 mola C ₂ S i C ₃ S, mole Number of moles of CaCO ₃ needed for 1 g of C ₂ S and C ₃ S formation, moles	2	3
Masa CaCO ₃ niezbędna do utworzenia 1 g C ₂ S i C ₃ S, g Mass of CaCO ₃ needed for 1 g of C ₂ S and C ₃ S formation, g	1.163	1.314
Masa CO ₂ towarzysząca utworzeniu 1 g C ₂ S i C ₃ S, g Mass of CO ₂ accompanying of 1 g of C ₂ S and C ₃ S formation, g	0.511	0.578
Różnica masy CaCO ₃ koniecznego do syntez 1 g C ₃ S i C ₂ S, g The difference of the mass of CaCO ₃ needed for synthesis of 1 g of C ₃ S and C ₂ S, g	0.151	
Różnica masy CaCO ₃ koniecznego do syntez 1 g C ₃ S i C ₂ S, % The difference of CaCO ₃ needed for synthesis of 1 g C ₃ S and C ₂ S, %	11.6	
Różnica masy CO ₂ wydzielonego podczas syntez 1 g C ₃ S i C ₂ S, g The difference of the mass of CO ₂ emitted during the syntheses of 1 g of C ₃ S and C ₂ S, g	0.067	
Różnica masy CO ₂ wydzielonego podczas syntez 1 g C ₃ S i C ₂ S, % The difference of the mass of CO ₂ emitted during the syntheses 1 g C ₃ S and C ₂ S, %	11.6	

Technic]. According to this declaration average "carbon footprint" for Portland cement CEM I, produced in Poland in 2017 year was 0.889 kg CO₂/kg CEM I (17).

3. Belite clinker

In contemporary produced Portland clinkers, C₃S and C₂S or more precisely, their solid solutions – alite and belite, share 60%-70% and 5%-20% of clinker mass respectively. Due to large structure differences, the large differences in the hydraulic activity of C₃S and C₂S are present. The increasing of belite content in clinker needs the change of the composition of raw materials feed. Clinkers with a lime saturation modulus lower than 85 are quite commonly regarded as belite clinkers. The condition of clinker burning can also be changed: the temperature can be lower 1300°C – 1350°C. The emissions are also changed, among others the CO₂ emission. Theoretically, the heat of belite clinker formation is of about 150 kJ/kg of clinker lower than alite clinker and is equal of about 1630 – 1680 kJ/kg of clinker (16).

Analysis of the synthesis reactions of C₂S and C₃S:



gives the possibility of the calculation of the indicators, presented in Table 1.

From the data presented in Table 1 the conclusion is that the process emission of C₂S is equal to 511 kg CO₂/Mg C₂S and is of 67 kg CO₂ thus of 11.6% lower than the emission from the synthesis of C₃S – 578 kg CO₂/Mg C₃S.

Tablica 2 / Table 2

EMISJA CO₂ Z INSTALACJI PIECOWEJ OPALANEJ WĘGLEM, WYTWARZAJĄCEJ KLINKIER PORTLANDZKI METODĄ SUCHĄ Z SUROWCÓW, W KTÓRYCH ŹRÓDŁEM TLENU WAPNIA JEST WĘGLAN WAPNIA, OBLICZONO NA PODSTAWIE (18,19)

CO₂ EMISSION FROM THE KILN HEATED WITH COAL AND PRODUCING PORTLAND CLINKER WORKING WITH DRY METHOD FROM THE RAW MEAL, CONTAINING LIMESTONE AS A SOURCE OF LIME, CALCULATED ON THE BASIS OF DATA FROM (18,19)

Składnik klinkieru Clinker component	Udział składnika Content of component, %	Entalpia Enthalpy ΔH*, GJ/Mg	Emisja dwutlenku węgla, kg CO ₂ /Mg klinkieru** Emission of carbon dioxide, kg CO ₂ /Mg of clinker**		
			Procesowa From the Process (1)	Paliwowa From the fuel (2)	Suma / Sum (1 + 2)
C ₃ S	67	1.85	578/71	282/70	860/71
C ₂ S	13	1.34	511/12	204/10	715/11
C ₃ A	12	1.95	489/11	298/13	787/12
C ₄ AF	6	1.36	362/4	208/4	570/4
CaO _w / CaO _{free}	1	3.18	785/2	486/2	1271/2
Klinkier / Clinker	100	1.77	546/100	271/100	817/100

* – Entalpia tworzenia faz klinkierowych w reakcjach, w których substratami są CaCO₃ i odpowiednio: SiO₂ (C₃S i C₂S), Al₂O₃ (C₃A) oraz Al₂O₃ i Fe₂O₃ (C₄AF) (18) / Enthalpy of clinker phases formation in the reactions, from the substrates in which are CaCO₃ and suitably: SiO₂ for (C₃S and C₂S), Al₂O₃ (C₃A) as well as Al₂O₃ and Fe₂O₃ for (C₄AF) (18).

** – klinkier o składzie fazowym podanym w tabeli / clinker of the phase composition given in this Table

Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, że emisja procesowa tworzenia C₂S wynosi 511 kg CO₂/Mg C₂S, i jest o 67 kg CO₂ czyli o 11,6% niższa niż emisja C₃S – 578 kg CO₂/Mg C₃S.

W tabeli 2 przedstawiono przykład obliczeń jednostkowej emisji CO₂ z instalacji piecowej, wytwarzającej typowy klinkier portlandzki metodą suchą (18,19).

Sumaryczny udział emisji C₃S i C₂S [procesowa, paliwowa, suma tych emisji] w emisjach omawianego klinkieru wynosi odpowiednio: 83%, 80% i 82%.

Jeżeli cała masa C₃S w analizowanym klinkierze wynosząca 67% zostanie zastąpiona przez C₂S, której zawartość osiągnie 80%, to wówczas emisje CO₂ – procesowa, paliwowa i ich suma, wynikające z tej zawartości belitu w klinkierze wynosić będą odpowiednio: 511×0,80 = 409, 204×0,80 = 163, 715×0,80 = 572 kg CO₂/0,80 Mg C₂S. Oznacza to, iż emisje CO₂ z klinkieru, bogatego w belit, zmniejszą się w sposób następujący:

- emisja procesowa: 453 - 409 = 44 kg CO₂/Mg klinkieru (8,1%),
- emisja paliwowa: 216 - 163 = 53 kg CO₂/Mg klinkieru (19,6%),
- suma emisji: 669 - 572 = 97 kg CO₂/Mg klinkieru (11,9%).

Emisje klinkieru o zawartości: C₂S – 80%, C₃A – 12%, C₄AF – 6%, C_w – 1% będą następujące:

- emisja procesowa – 502 kg CO₂/Mg klinkieru,
- emisja paliwowa – 218 kg CO₂/Mg klinkieru,
- suma emisji – 720 kg CO₂/Mg klinkieru.

Zastąpienie C₃S w klinkierze przez C₂S wpłynie znacznie na proces hydratacji i na właściwości użytkowe cementu. Zmiany można prześledzić porównując wskaźniki obliczone w oparciu o stechiometryczny model hydratacji C₂S i C₃S, w którym uwodnio-

In Table 2 the example of the unitary CO₂ emission from the kiln installation working in dry method and producing the typical Portland clinker is shown (18, 19).

The total emission for C₃S and C₂S, from process, fuel and sum of these emissions of this clinker is 83%, 80% and 82% respectively.

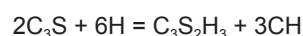
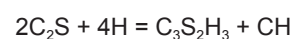
If the whole mass of C₃S in this clinker, equal to 67% will be replaced by C₂S, which content will attain 80%, then the CO₂ emissions – from the process, fuel and their sum, resulting from this belite content in clinker, will be respectively: 511×0.80 = 409, 204×0.80 = 163, 715×0.80 = 572 kg CO₂/0.80 Mg C₂S. It means that the emissions of CO₂ in the case of clinker reach in belite, will be diminished in the following manner:

- process emission: 453 - 409 = 44 kg CO₂/Mg clinker [8.1%],
- fuel emission: 216 - 163 = 53 kg CO₂/Mg clinker [19.6%],
- sum of emissions: 669 - 572 = 97 kg CO₂/Mg clinker [11.9%].

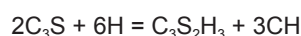
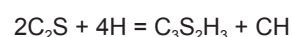
Emissions for clinker with phase composition: C₂S – 80%, C₃A – 12%, C₄AF – 6%, C_w – 1% will be the following:

- process emission: 502 kg CO₂/Mg of clinker,
- fuel emission: 218 kg CO₂/Mg of clinker,
- sum of emissions: 720 kg CO₂/Mg of clinker.

Replacement of C₃S in clinker by C₂S will significantly influence on hydration process and the properties of cement. These changes can be checked on by comparing the indicators, calculated on the basis of a stoichiometric model of C₂S and C₃S, in which for hydrated calcium silicate the following composition was accepted: C₃S₂H₃, and the reactions of C₂S and C₃S with water will give the following formulas (20):



nemu krzemianowi wapnia przypisano wzór $C_3S_2H_3$, a reakcje C_2S i C_3S z wodą opisują równania (20):



Obliczone wskaźniki zestawiono w tabelicy 3.

Dane zamieszczone w tabelicy 3 można podsumować następująco:

- hydratacja tej samej masy C_2S daje o około 30% więcej uwodnionych krzemianów wapnia niż w przypadku reakcji z wodą C_3S ,
- zawartość wodorotlenku wapnia w produktach hydratacji C_2S jest ponad dwa razy mniejsza niż w produktach reakcji z wodą C_3S ,
- masa wody niezbędnej do przeprowadzenia pełnej hydratacji C_2S jest o około 14% mniejsza niż w przypadku hydratacji C_3S .

Zaprawy oraz betony z cementów belitowych wyróżniają się szeregiem wartościowych właściwości użytkowych, między innymi mrozoodpornością, trwałością, szczelnością oraz większą odpornością na działanie czynników agresywnych chemicznie, niż uzyskane w takich samych warunkach zaprawy i betony z cementów alitowych. Przeszkodą w rozwoju produkcji cementów belitowych, jest zbyt mała szybkość hydratacji C_2S i powolne narastanie ich wytrzymałości. W typowym cemencie portlandzkim 50% stopień hydratacji alit osiąga po 2 dniach (18), zaś belit – po około 28 dniach (21). Zależność narastania wytrzymałości zapraw z cementów o module nasycenia wapnem wynoszącym 75–99, prezentują wyniki badań podane w pracy Ludwiga i Pöhlmana (22). Mielenie klinkierów na cement, o dużej zawartości belitu, przebiega trudniej niż klinkierów alitowych i wymaga większego o kilka procent, zużycia energii.

4. Aktywacja krzemianu dwuwapniowego

Próby zwiększenia reaktywności belitu koncentrują się na badaniach mających na celu zmiany jego struktury i mikrostruktury. Alternatywnym rozwiązaniem jest produkcja klinkierów zawierających oprócz belitu składniki pozwalające na uzyskanie podczas hydratacji dużych ilości ettringitu, zapewniającego szybki przyrost wytrzymałości wczesnych (11). Kwestią otwartą pozostają możliwości realizacji proponowanych rozwiązań w warunkach przemysłowych.

Krzemian dwuwapniowy tworzy pięć odmian polimorficznych: α , α'_H , α'_L , β i $Y-C_2S$. W normalnych warunkach odmianą trwałą termodynamicznie jest $Y-C_2S$. Znaczne zwiększenie udziału roztworów stałych może zapewniać trwałość pozostałych odmian polimorficznych w cemencie. Odmianę $\beta-C_2S$ można stabilizować

Tablica 3 / Table 3

WSKAŹNIKI OBLICZONE W OPARCIU O HIPOTETYCZNE RÓWNANIA REAKCJI C_2S I C_3S Z WODĄ

THE INDEXES CALCULATED ON THE BASIS OF HYPOTHETICAL EQUATIONS OF THE REACTIONS OF C_2S AND C_3S WITH WATER

Rodzaj wskaźnika / Type of index	Wartość wskaźnika	
	C_2S	C_3S
Liczba moli $C_3S_2H_3$ powstająca z 1 mola C_2S i C_3S The quantities of moles of $C_3S_2H_3$ formed from 1 mole of C_2S and C_3S	0.5	0.5
Masa $C_3S_2H_3$ powstająca z 1 g C_2S i C_3S , g Mass of $C_3S_2H_3$ formed of 1 g of C_2S and C_3S , g	0.97	0.75
Masa C_2S i C_3S , niezbędna do powstania 1 g $C_3S_2H_3$, g Mass of C_2S and C_3S , needed for the formation of 1 g of $C_3S_2H_3$, g	1.03	1.33
Liczba moli $Ca(OH)_2$ powstająca z 1 mola C_2S i C_3S Number of moles of $Ca(OH)_2$ formed from 1 mole C_2S i C_3S	0.5	1.5
Masa $Ca(OH)_2$ powstająca z 1 g C_2S i C_3S , g Mass of $Ca(OH)_2$ formed of 1 g C_2S and C_3S , g	0.21	0.49
Masa C_2S i C_3S , niezbędna do powstania 1 g $Ca(OH)_2$, g Mass of C_2S and C_3S , needed for 1 g of $Ca(OH)_2$ formation, g	4.65	2.05
Zawartość $Ca(OH)_2$ w produktach hydratacji, % mas. $Ca(OH)_2$ content in the hydration products, % by mass	18	39
Masa H_2O niezbędna do pełnej hydratacji 1 g C_2S i C_3S , g H_2O mass needed for full hydration of 1 g C_2S and C_3S , g	0.21	0.24
Ilość wydzielającego się ciepła w reakcji z wodą, J/g Quantity of heat realized from reaction with water, J/g	264	532

The calculated indexes are presented in Table 3.

The data presented in Table 3 can be summarized as follows:

- hydration of the same mass of C_2S gives the content of hydrated calcium silicate higher by about 30% than in the case of C_3S hydration,
- the content of calcium hydroxide in the products of C_2S hydration is of about two times lower than in the products of the reaction of C_3S with water,
- the mass of water needed for full hydration of C_2S is about 14% lower than in the case of C_3S hydration.

The mortars and concretes from belite cements are favoured by several valuable properties, among others resistance to freeze and thaw, durability, low permeability and higher resistance to chemical attack, than mortars and concretes produced in similar conditions from alite cements. The obstacle in the development of belite cements is too low hydration of C_2S and low increase of strength. In typical Portland cement, 50% hydration is achieved by alite after 2 days (18), and for belite - after about 28 days (21). The strength gain of cements with lime saturation factor equal to 75 – 99 was presented by Ludwig and Pölmann (22). The grinding of clinkers with high belite content in cement production, is more energy-consuming than of alite clinkers, because of lower belite grindability.

również poprzez odpowiednią obróbkę cieplną (11,23). Ze względu na bardzo małe różnice struktur $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ i $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$, odmiany te są traktowane często łącznie jako $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$. W klinkierze portlandzkim w największych ilościach występuje odmiana $\beta\text{-C}_2\text{S}$, czasem może również powstawać odmiana $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$. Obie odmiany wykazują właściwości hydrauliczne. Rozstrzygnięcie, która z odmian szybciej reaguje z wodą jest kłopotliwe, gdyż na szybkość reakcji duży wpływ wywierają: obróbka termiczna, mikrostruktura ziaren cementu oraz rodzaj i zawartość stabilizatorów (16). Lampe i Seydel (24) mają niewątpliwie rację twierdząc, iż bardziej i mniej aktywne formy C_2S mogą mieć zarówno strukturę $\beta\text{-C}_2\text{S}$, jak i $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$.

Prace nad aktywacją C_2S koncentrują się obecnie głównie na uzyskaniu krzemianu dwuwapniowego o bardzo subtelnej, quasi-koloidalnej mikrostrukturze (25,26). Synteza jest prowadzona w temperaturze niższej od 1100°C . Struktura tak otrzymanego krzemianu dwuwapniowego ma bardzo dużo defektów, więc trudno przypisać ją określonej odmianie polimorficznej. Nie zaniechano również aktywacji C_2S w wyniku zwiększania udziału roztworów stałych w jego strukturze. Uzyskane wyniki wykazują jednak, iż jednoskładnikowe stabilizatory $\beta\text{-C}_2\text{S}$, a mianowicie: As^{5+} , B^{3+} , Cr^{6+} , P^{5+} , V^{5+} , nie tylko nie przyspieszają hydratacji C_2S , lecz wręcz ją opóźniają (21). W wielu pracach można jednak znaleźć opinie, że pewne jony, na przykład boru B^{3+} , przyspieszają hydratację C_2S . Nawet jednak w tym przypadku przeczą temu badania wpływu boru na proces wiązania zapraw cementowych wykorzystywanych w energetyce atomowej, z których wynika, że bor może nawet hamować wiązanie cementów (27).

Doświadczenia polegające na bardzo szybkim chłodzeniu klinkierów o module nasycenia wapnem $[\text{M}_N]$ wynoszącym od 70 do 100 wykazały, że przyrost wytrzymałości cementów w znacznie większym stopniu zależy od szybkości chłodzenia niż od wielkości M_N . Natomiast szybkość chłodzenia wywierała większy wpływ na wytrzymałość cementów o niskim, niż o wysokim M_N (16). Zwiększenie zawartości sodu i potasu w klinkierach o niskim M_N zwiększa wytrzymałość normową cementów, natomiast wytrzymałość wczesna pozostaje nadal znacznie mniejsza niż w przypadku cementów alitowych.

Do wzrostu aktywności hydraulicznej C_2S może przyczynić się zwiększenie szybkości dyfuzji jonów wapnia przez warstwę C-S-H, otaczającą zwykle ziarna cementu. Wzrasta wówczas stopień hydratacji C_2S , a tym samym szybciej zwiększa się wytrzymałość zaczynów. O możliwości takich zmian świadczą wyniki badań hydratacji $\beta\text{-C}_2\text{S}$, stabilizowanego jonami baru. Bar wprowadzany do C_2S , w ilości 1 i 3% mol., podstawiający równoważne mu ilości jonów Ca^{2+} , przyspiesza hydratację $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Stwierdzono, iż jony Ba^{2+} , pomimo większego promienia jonowego, szybciej przechodzą do fazy ciekłej niż kationy Ca^{2+} . Świadczy to o sukcesywnie postępującym „rozluźnianiu” struktury hydratyzującego C_2S oraz relatywnie małym oporze dyfuzyjnym produktów hydratacji. Obydwie zmiany prowadzą do zwiększenia postępu hydratacji C_2S , a tym samym do wzrostu szybkości narastania wytrzymałości zaczynów (21).

4. Dicalcium silicate activation

Attempts to increase the reactivity of belite have focused on research aimed at changing its structure and microstructure. The alternative solution is the production of clinkers, containing apart of belite the components which permit to obtain high amount of ettringite, to ensure the quick increase of early strength (11). The possibilities of implementing the proposed solutions in industrial conditions remain an open question.

The dicalcium silicate forms five polymorphs which are as follows: α , α'_H , α'_L , β and $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. In normal conditions, the thermodynamically stable phase is $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. The increase in the proportion of solid solutions can assure the stability of the remaining polymorphic varieties in cement. The $\beta\text{-C}_2\text{S}$ can be also stabilized by adequate thermal processing (11, 23). Because of the very low structural differences between $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ and $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$, these varieties are frequently treated together as $\alpha\text{-C}_2\text{S}$. In Portland clinker $\beta\text{-C}_2\text{S}$ is the most abundant, sometimes also α' -variety can be formed. Both varieties have hydraulic properties. Establishing which variety is reacting more quickly with water is troublesome, because the reaction rate is influenced by many factors, namely: thermal treatment, the microstructure of cement particles, kind and content of stabilizers (16). Lampe and Seydel (24) are right, claiming that low or very active forms of C_2S can have the structure of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ as well as of $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$.

The studies on the activation of C_2S are concentrated principally on the obtaining of dicalcium silicate with very delicate quasi-colloidal microstructure (25,26). The synthesis is conducted at the temperature lower than 1100°C . The structure of dicalcium silicate obtained in such condition is very rich in defects and it is difficult to attribute it to defined polymorphic variety. There are also studies of C_2S concerning the increase of solid solutions. The obtained results are showing, however, that the stabilizers which are composed of one ion, namely: As^{5+} , B^{3+} , Cr^{6+} , P^{5+} , V^{5+} , not only did not accelerate the hydration of $\beta\text{-C}_2\text{S}$, but even delays it (21). However, in many works, the opinions can be found that some ions, for example B^{3+} , accelerate the hydration of C_2S . But even in this case, the influence of boron on the setting process of cement mortars, used in nuclear energetic, which is hampering these processes, is contradictory to this opinion (27).

The experiments, based on very rapid cooling of clinkers with lime saturation factor of 70 to 100, were showing that the cements strength increase is in higher degree dependent of the rate of cooling than of the LSF value. However, the rate of cooling has a greater influence on the strength of cements with low than with high LSF (16). Increase of the content of sodium and potassium in clinkers with low LSF is increasing the standard strength, however the early strength remains still significantly lower than in the case of alite cements.

The increase of hydraulic activity of C_2S can be caused by the increase of the diffusion rate of calcium ions by the layer of C-S-H, usually surrounding the cement particles. It causes the increase

5. C₂S w cementach wapieniowo-siarczanowo-glinianowych

Cementy wapieniowo-siarczanowo-glinianowe [CSG] są zróżnicowaną grupą spoiw hydraulicznych, wytwarzanych z klinkierów składających się głównie z siarczanoglinianu wapnia, belitu i C₄AF, zmielonych z dodatkiem gipsu lub anhydrytu. Siarczanoglinian wapnia o wzorze 3(CaO·Al₂O₃)·CaSO₄, zwany jest rzadko ye'elimitem, a częściej kompleksem Kleina, gdyż to Klein spopularyzował ten związek, stosując go do produkcji cementów ekspansywnych (11).

Klinkiery CSG mogą zawierać również CA, C₁₂A₇, C_w oraz niewielkie ilości gehlenitu, tlenku magnezu i spurrytu siarczanowego. Zawartości poszczególnych składników w cementach CSG według Odlera (28) są następujące:

C₂S 10-60%, C₄A₃S̄ 10-55%, C₄AF 0-40%, CA 0-10%, C₁₂A₇ 0-10%, C_S 0-25%, CaO_w 0-25%.

Cementom CSG, w których dominuje belit przypisywane są akronimy BCSAF [Belite Calcium Sulfo-Aluminate Ferrite Cements] (18) lub BYF [Belite Ye'elimite Ferrite Cements] (22).

Klinkiery BCSAF [BYF] są wytwarzane w typowych instalacjach piecowych, w jakich produkowany jest klinkier portlandzki. Jako składniki namiaru surowcowego można stosować: wapiennie, margle, surowce ilaste, boksyty, gips, anhydryt oraz popioły lotne, żużle hutnicze i fosfogipsy. Temperatura spekania klinkieru wynosi około 1250°C. Mniejsze niż w klinkierze portlandzkim jest jednostkowe zużycie węgla wapnia (29, 30). Ten skład klinkieru oraz łatwość jego mielenia i możliwość wprowadzenia do cementów BCSAF dużych ilości siarczanu wapnia – nawet do 25%, zapewniają niską emisję CO₂ w procesie ich wytwarzania (29). Przykład obliczeń emisji CO₂ klinkieru BCSAF podano w tablicy 4.

Entalpia powstawania C₄A₃S̄ [0,80 GJ/Mg] stanowi około 43% entalpii powstawania C₃S [1,85 GJ/Mg] oraz 41% entalpii tworzenia C₃A 1,95 GJ/Mg], natomiast suma emisji procesowej i paliwowej

Tablica 4 / Table 4

EMISJA CO₂ Z INSTALACJI PIECOWEJ PRACUJĄCEJ METODĄ SUCHĄ, OPALANEJ WĘGLEM, W KTÓREJ WYTWARZANY JEST KLINKIER BCSAF [NA PODSTAWIE (18, 19, 31)]

CO₂ EMISSIONS FROM THE DRY COAL-FIRED KILN PLANT THAT PRODUCES THE BYF CLINKER [BASED ON DATA FROM (18, 19, 31)]

Składnik klinkieru BCFAS BYF clinker component	Udział składnika Content of component, %	Entalpia Enthalpy ΔH*, GJ/Mg	Emisja dwutlenku węgla, kg CO ₂ /Mg klinkieru** Emission of carbon dioxide, kg CO ₂ /Mg of clinker**		
			Procesowa From the Process (18)	Procesowa From the Process (19)	Procesowa From the Process (31)
C ₂ S	51	1.34	511/66	204/57	715/63
C ₄ AF	19	1.36	362/17	208/22	570/19
C ₄ A ₃ S̄	30	0.80	216/17	122/21	338/18
Klinkier / Clinker	100	1.28	395/100	181/100	576/100

* – Entalpia tworzenia faz klinkierowych w reakcjach, w których substratami są CaCO₃ i odpowiednio: SiO₂ (C₂S), Al₂O₃ i Fe₂O₃ (C₄AF) (18), Al₂O₃ i CaSO₄ (C₄A₃S̄) (31). / Enthalpy of clinker phases formation in the w reactions, from the substrates in which are CaCO₃ and suitably: SiO₂ (C₂S), Al₂O₃ i Fe₂O₃ (C₄AF) (18), Al₂O₃ i CaSO₄ (C₄A₃S̄) (31).

** – klinkier o składzie fazowym podanym w tablicy / clinker of the phase composition given in this Table

of the degree of C₂S hydration, and simultaneously the rate of the strength gain of cement paste increase. The possibility of such changes is evidenced by the results of studies on the hydration of β-C₂S, stabilized with barium ions. Barium introduced into C₂S as the solid solution in the amount of 1 and 3 molar %, replacing the equivalent amount of Ca²⁺ ions, accelerate the β-C₂S hydration. It was found that the Ba²⁺ ions, in spite of greater ion radius, are quicker released to the liquid phase than the Ca²⁺ cations. It proves the gradual "loosening" of the C₂S hydrating structure and the relatively low diffusion resistance of the hydration products. Both changes lead to an increase in C₂S hydration progress, and thus to an increase in the strength growth rate of the cement paste (21).

5. C₂S in calcium-sulphate aluminate cements

Calcium sulphoaluminate cements [CSA] are the differentiated group of hydraulic binders, produced of clinkers composed principally of calcium sulpho-aluminate, belite and C₄AF, ground with gypsum or anhydrite. Calcium sulpho-aluminate of the formula 3(CaO·Al₂O₃)·CaSO₄, called sometimes ye'elimite and more frequently Klein's complex, because Klein was popularizing this compound, applying it for expansive cements production (11).

The CSA clinkers can contain CA, C₁₂A₇, CaO_{free} and small quantity of gehlenite, magnesium oxide and sulphuric spurrite. Content of individual ingredients in CSA cements are, according to Odler (28) the following:

C₂S 10-60%, C₄A₃S̄ 10-55%, C₄AF 0-40%, CA 0-10%, C₁₂A₇ 0-10%, C_S 0-25%, CaO_w 0-25%.

For CSA cements, in which belite is dominating, the following acronyms are attributed:

BCSAF [Belite Calcium Sulfo-Aluminate Ferrite Cements] [18] or BYF [Belite Ye'elimite Ferrite Cements] (22).

The BCSAF [BYF] clinkers are produced in typical kilns installations, in which the Portland clinker is produced. As the raw

CO₂ dla siarczanoglinianu wapnia – 338 kg CO₂/Mg C₄A₃S̄, to odpowiednio: 39%, 47%, 43% i 63% emisji CO₂ C₃S, C₂S, C₃A i C₄AF. Entalpia tworzenia klinkieru BCSAF [1,28 GJ/Mg], jest mniejsza o około 38% od entalpii tworzenia klinkieru portlandzkiego, o składzie podanym w tabelicy 1 [1,77 GJ/Mg], zaś suma emisji CO₂ klinkieru BCSAF [BYF] wynosi około 70% jego emisji.

Przebieg hydratacji cementów BCSAF oraz skład i mikrostruktura zaczynów, a tym samym ich właściwości, uzależnione są głównie od składu fazowego cementu. Podstawowymi składnikami dojrzałych zaczynów BCSAF są ettringit [AFt] oraz C-S-H. W zaczynach nie występuje wodorotlenku wapnia, lub tylko w bardzo małych ilościach. Wśród produktów hydratacji mogą być relikty gipsu lub alternatywnie monosiarcaan [AFm]. pH fazy ciekłej w porach zaczynu jest w granicach 9,5-10 (28), lub 10,5-11 (29). Zaczyny z cementów BCSAF wykazują mniejszą porowatość od zaczynów z cementu portlandzkiego, o takim samym stosunku w/c. Wyróżniają się odpornością na korozję siarczanową i chlorkową oraz dobrą mrozoodpornością. Wyróżnia je również: bardzo szybki początek wiązania, który można regulować w szerokich granicach, bardzo szybki przyrost wytrzymałości oraz duża wytrzymałość końcowa. Są przydane zwłaszcza w tych przypadkach, w których konieczne jest uzyskanie bardzo szybkich przyrostów wytrzymałości zapraw i betonów oraz niezbędne jest wyeliminowanie skurczu, w nowych lub regenerowanych elementach betonowych. Mogą być mieszane z cementami portlandzkimi.

6. Podsumowanie

Krzemian dwuwapniowy może w klinkierze portlandzkim zastąpić alit. Konsekwencją takiej zmiany jest jednak powolny przyrost wytrzymałości zapraw i betonów. Próby zwiększenia aktywności hydraulicznej C₂S, przez zwiększenie zawartości roztworów stałych, syntezę belitu w relatywnie niskiej temperaturze, bardzo szybkie chłodzenie, mogą być stosowane w warunkach przemysłowych, jedynie w ograniczonym stopniu. Łączne zmniejszenie emisji CO₂ procesowej i paliwowej, w wyniku zastąpienia przeważającej części alitu w klinkierze belitem może spowodować zmniejszenie emisji CO₂ tylko o około 10%. Większe możliwości ograniczenia emisji CO₂ stwarzają cementy CSG, o dużej zawartości belitu. Rozwój produkcji tych cementów umożliwia równocześnie zagospodarowanie paliw, zawierających duże ilości siarki. W cementach BCSAF wiązanie i wzrost wytrzymałości, następuje szybko, w wyniku krystalizacji ettringitu. Wpływ C₂S na właściwości zaczynów zaznacza się w późniejszych okresach hydratacji, gdy zaprawy z cementów CSG osiągnęły już wytrzymałości normowe. Suma emisji CO₂, procesowej i paliwowej omawianego w pracy klinkieru BCSAF, zawierającego 51% C₂S i 30% C₄A₃S̄ stanowi 70% sumy emisji procesowej i paliwowej CO₂ w przypadku klinkieru portlandzkiego [67% C₃S, 13% C₂S]. Zmniejszenie emisji CO₂ wynosi około 30%. Zyski energetyczne wynikają również z łatwości mielenia klinkierów CSG. Kwestią otwartą pozostaje problem w jakim zakresie zastosowań cementy CSG, mogą zastąpić cementy zawierające klinkier portlandzki.

8materials there can be used: limestones, marls, clays, bauxites, gypsum, anhydrite and fly ashes, metallurgical slags and phosphorus-gypsum. The clinker sintering temperature is about 1250°C. Limestone is used in lower quantities than in the case of Portland clinker manufacturing (29, 30). This clinker composition and its better grindability and the possibility of introducing large amounts of calcium sulphate into BCSAF cements - even up to 25%, ensure low CO₂ emissions in the process of their production (29). The example of CO₂ emission linked with BCSAF clinker production is given in Table 4.

Enthalpy of formation of C₄A₃S̄ [0.80 GJ/Mg] constitutes about 43% of enthalpy of C₃S [1.85 GJ/Mg] and 41% of enthalpy of C₃A [1.95 GJ/Mg], while the sum of process and fuel emissions of CO₂ of calcium sulphate – 338 kg CO₂/Mg C₄A₃S̄, constitutes respectively: 39%, 47%, 43% and 63% of CO₂ emissions of C₃S, C₂S, C₃A and C₄AF. Enthalpy of BCSAF [BYF] clinker formation [1.28 GJ / Mg] is lower by about 38% than the enthalpy of Portland clinker formation, with the composition given in Table 1 [1.77 GJ/Mg], while the sum of CO₂ emissions of BCSAF [BYF] clinker is about 70 % of its emissions.

The course of hydration of BCSAF cements as well as the composition and microstructure of the pastes, and thus their properties, mainly depend on the cement phase composition. The basic ingredients of mature BCSAF slurries are ettringite [AFt] and C-S-H. There is no or only very small amount of calcium hydroxide present in the paste. Among the hydration products may be gypsum relics or alternatively monosulfate [AFm]. The pH of the liquid phase in the pores of the hardened paste ranges from 9.5 to 10 (28) or 10.5 to 11 (29). BCSAF hardened cement pastes show lower porosity than Portland cement pastes with the same w/c ratio. They are distinguished by resistance to sulphate and chloride corrosion and good frost resistance. They are also characterized by: a very quick setting, which can be adjusted within wide limits, a very quick strength gain and a high final strength. They are especially useful in those cases where it is necessary to obtain very rapid strength development of mortars and concretes as well as to eliminate shrinkage in new or regenerated concrete elements. Can be mixed with Portland cements.

6. Summary

Dicalcium silicate can replace alite in Portland clinker. The consequence of such a change, however, is a slow increase in the strength of mortars and concretes. Attempts to increase the hydraulic activity of C₂S by increasing the content of solid solutions, synthesis of belite at a relatively low temperature and very rapid cooling, can be used in industrial conditions only to a limited extent. The combined reduction of process and fuel CO₂ emissions, as a result of replacing most of the alite in clinker with belite, can reduce CO₂ emissions by only about 10%. CSA cements with a high belite content offer greater possibilities to reduce CO₂ emissions. The development of the production of these cements allows for the management of fuels containing large amounts of sulphur. In

Literatura / References

1. J. Klenner, E. Meintrup, W. Rother, Brennen von hydraulischem Kalk im Schwebegas-calculator, *Zement-Kalk-Gips*. **33**(10) 498-504 (1980).
2. M. Kosior-Kazberuk, M. Gawlicki, A. Rakowska, Study on hydraulic mortars produced from artificial hydraulic lime. *Proc. 5th Int. Conf. Structural Analysis of Historical Constructions*. New Delhi. vol. 2, 699-705 (2006).
3. G. Martens, P. Madau, D. Durinck, B. Blanpain, J. Elsen, Quantitative mineralogical analysis of hydraulic limes by X-ray diffraction, *Cem. Concr. Res.* **37**, 1524-1530 (2007).
4. I.L. Znaczk-Jaworski, *Oczerki istori wjazuszczich wieszczestw od driewniejszych wriemien do srednich XIX wieka*, Izdatielstwo AN SSSR, Moskwa-Leningrad, 1963.
5. M.J. Varas, M. Alvarez de Buerego, R. Fort, Natural cement as the precursor of Portland cement: Methodology for its identification, *Cem. Concr. Res.* **35**, 2055-2065 (2005).
6. M. Gawlicki, Twórcy cementu portlandzkiego. Cz. 2, *BTA. Budownictwo–Technologie–Architektura*, **3**, 72–73 (2016).
7. F. Jansen, X. Wei, M.R. Dorfman, J.A. Peters, D.R. Nagy, Performance of dicalcium silicate in hot-corrosive environmental, *Surf. Coat. Techn.* **149**, 57-61 (2002).
8. X. Liu, R.W.Y. Poon, S.C.H. Kwok, P.K. Chu, Ch. Ding, Plasma surface modification of titanium for hard tissue replacements, *Surf. Coat. Techn.* **186**, 227-233 (2004).
9. Xie Y., Liu X., Zheng X., Ding Ch.: Bioconductivity and mechanical properties of plasma-sprayed dicalcium silicate/zirconia coating, *Mater. Sci. Eng.* **C25**, 509-515 (2005).
10. J. Martinez-Frias: La roca de Getafe: trayectoria de caída, efectos del impacto y marcadores morfotexturales de vuelo. *Geogaceta*, **25**, 215-218 (1998).
11. W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*, Wyd. SPC. PWN. Kraków-Warszawa (2010).
12. H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*. 2nd ed. Thomas Telford, London, (1997).
13. D. Lechtenberg, H. Diller, *Alternative fuels and raw materials handbook for the cement and lime industry*. Vol. 1. Düsseldorf Verlag Bau+Technik GmbH, (2012).
14. B. Środa, *Przemysł cementowy w gospodarce o obiegu zamkniętym*. Konferencja: Surowce dla gospodarki Polski. Kraków, (2017).
15. R. Wasilewski, M. Bałazińska, Odzysk energii z odpadów w aspekcie kwalifikacji wytworzonej energii elektrycznej i ciepła, *Inżynieria Ekologiczna*, **18**(5), 170-178 (2017).
16. C.D. Lawrence, The production of low energy cements, in P.C. Hewlett (ed.) *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed., Elsevier, 421-470 (2006).
17. M. Piasecki, *Deklaracja Środowiskowa III Typu EPD. Cementy CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV, CEM V produkowane w Polsce*, ITB, Warszawa, (2020).
18. L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, E. Gartner, Cement and carbon emissions, *Mater. Struct.* **47**, 1055–1065 (2014).
19. E. Gartner, Industrially interesting approaches to „low-CO₂” cements, *Cem. Concr. Res.* **34**, 1489-1498 (2004).

BCSAF cements, setting and strength increase occurs quickly as a result of ettringite crystallization. The influence of C₂S on the properties of pastes is more significant in the later periods of hydration, when the CSA cement mortar has already reached the standard strength. The sum of CO₂, process and fuel emissions of the BCSAF clinker, containing 51% C₂S and 30% C₄A₃S₃, discussed in the work, constitutes 70% of the sum of CO₂ process and fuel emissions in the case of Portland clinker [67% C₃S, 13% C₂S]. The reduction in CO₂ emissions is about 30%. Energy gains also come from the ease of grinding CSA clinker. It remains an open question to what extent CSA cements can replace cements containing Portland clinker.

The work was supported by The Polish National Centre for Research and Development, project No. POIR.01.01.01-00-0263 / 19.

20. J. Sulikowski, Cement – produkcja i zastosowanie. Wyd. Arkady. Warszawa 1981.
21. M. Gawlicki, Aktywność hydrauliczna modyfikowanego β -Ca₂[SiO₄], Prace Komisji Nauk Ceramicznych, **104**, 1-118 (2008).
22. U. Ludwig, R. Pöhlmann, Investigation on the production of low lime Portland cements, Proceedings 8th ICCI, Rio de Janeiro, 1.3, vol. II, 363-371 (1986).
23. M. Gawlicki, Wpływ stabilizatorów na hydratację β -C₂S, Cement Wapno Beton, **13**, 147-154 (2008).
24. F. von Lampe, R. Seydel, On a new form of β -belite, Cem. Concr. Res. **19**, 509-518 (1989).
25. S. Sinyoung, K. Kunchariyakun, S. Asavapisit, K.J.D. MacKenzie, Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two rice husk ashes, J. Env. Manag. **190**, 53-60 (2017).
26. Wesselsky, O.M. Jensen, Synthesis of pure Portland cement phases. Cem. Concr. Res., **39**(11), 973–980 (2009).
27. M. Glinicki, A. Antolik, M. Gawlicki, Evaluation of compatibility of neutron-shielding boron aggregates with Portland cements in mortar, Constr. Build. Mater. **164**, 731-738 (2018).
28. Odler, Special inorganic cements. CRS–Press, 2003.
29. C. Shi, A.F. Jimenez, A. Palomo, New cements for 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. Cem. Concr. Res., **41**(7), 750-763 (2011).
30. C.D. Popescu, M. Muntean, J.H. Sharp, Industrial trial production of low energy belite cement, Cem. Concr. Compos. **25**, 689–693 (2003).
31. E. Gartner, What are BYF cements, and how do they differ from CSA cements? Conference: The Future of Cement, 200 years after Louis Vicat, Paris 6-8 June, 2017.