

*Tomasz Baran
Albin Garbacik
Mikołaj Ostrowski
Henryk Radelczuk*

Rozwiązania produkcji klinkieru portlandzkiego o małej emisji CO₂

METHODS OF PRODUCTION OF LOW EMISSION PORTLAND CLINKER

Streszczenie

W artykule przedstawiono laboratoryjne oraz przemysłowe próby produkcji klinkierów z zestawów surowcowych, w których składzie zastosowano popiół lotny wapienny, granulowany żużel wielkopiecowy lub wapno pokarbidowe.

Przeprowadzone badania laboratoryjne wykazały zmniejszenie emisji CO₂ podczas produkcji klinkieru portlandzkiego przy zastosowaniu tych materiałów jako składników zestawu surowcowego. Badania przemysłowe wypału zestawów surowcowych z dodatkiem 3, 4 i 5% popiołu lotnego wapiennego, zawierającego 25,9% CaO, nie występującego jako węglan, prowadzi do zmniejszenia emisji odpowiednio o 10,2 kg, 12,8 kg i 16,0 kg CO₂ na tonę klinkieru. Natomiast dodatek 2 i 3% wapna pokarbidowego, zawierającego 60,2% CaO powoduje zmniejszenie emisji CO₂ odpowiednio o 11,1 kg i 23,5 kg CO₂ na tonę klinkieru. Przy większym dodatku CaO jako tlenku lub wodorotlenku do zestawu surowcowego możliwe jest zmniejszenie emisji dochodzące nawet do 100 kg CO₂ na tonę klinkieru, w zależności od warunków techniczno-technologicznych cementowni.

Spiekalności zestawów surowcowych z udziałem popiołu lotnego wapiennego i wapna pokarbidowego były lepsze od spiekalności zestawu referencyjnego bez tych dodatków.

Wyniki badań wytrzymałości cementów z klinkierów przemysłowych wykazały, że stosowanie popiołu lotnego wapiennego jako składnika zestawów surowcowych polepsza właściwości hydrauliczne klinkieru, a wapno pokarbidowe nie zmienia jego właściwości, w porównaniu do klinkieru referencyjnego.

dr inż. Tomasz Baran – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie

dr inż. Albin Garbacik, prof. ICiMB – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie

mgr inż. Mikołaj Ostrowski – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie

dr inż. Henryk Radelczuk – CEMEX Polska Sp. z o.o., Cementownia Chełm

Abstract

In the paper, laboratory and industrial trials on ordinary Portland clinker production using calcareous fly ash, granulated blast furnace slag and carbide lime has been discussed.

Laboratory tests showed a reduction of CO₂ emissions during the production of Portland cement clinker using these raw materials as components of raw mixes. Industrial researches burning of raw mixes with the addition of 3, 4, and 5% calcareous fly ash, containing 25.9% non-carbon CaO, reduce CO₂ emission by 10.2 kg and 12.8 kg and 16.0 kg of CO₂ per Mg of clinker respectively. Using 2 and 3% carbide lime containing 60.2 non-carbon CaO allowed to reduce CO₂ emission by 11.1 kg and 23.5 kg CO₂ per Mg of clinker respectively.

With greater addition of non-carbonate raw material to the raw mix, it is possible to reduce the emission by 100 kg of CO₂ per Mg of clinker, depending on the technical and technological conditions of cement plant.

Calcareous fly ash and carbide lime lead to improvement of raw mixes burnability, compared to raw mixes without these additives.

Results of the strength of the cements from industrial clinkers has shown that the use of calcareous fly ash as a constituent of raw mixes improves of hydraulic properties of clinker and carbide lime does not change the hydraulic properties, as compared to the reference clinker.

1. Wstęp

Zmniejszenie zużycia energii i obniżenie emisji CO₂ w procesie produkcji cementu jest jednym z najważniejszych zadań przemysłu cementowego. Argumentem takiej strategii jest wprowadzenie limitów i opłat z tytułu emisji CO₂ do atmosfery z procesów produkcyjnych. Produkcja cementowego klinkieru portlandzkiego OPC jest jedną z najbardziej emisyjnych technologii. Źródłem emisji CO₂ z procesu produkcji klinkieru jest dysocjacja termiczna węglanów w zestawie surowców oraz CO₂ ze spalania paliwa technologicznego w procesie spiekania klinkieru. Odpowiedni rozwój technologii produkcji cementu w kierunku ograniczenia emisji CO₂ obejmuje dwa rozwiązania modyfikacji procesu wytwarzania cementu:

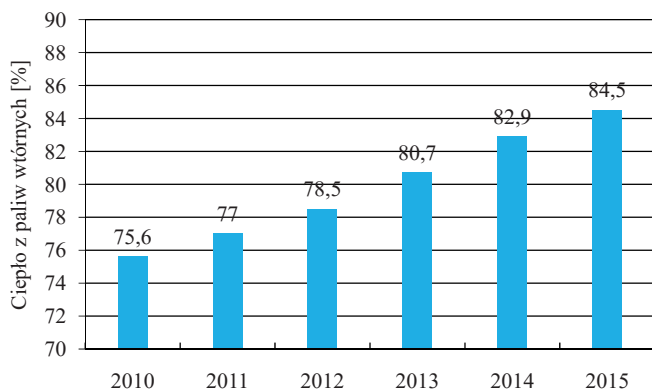
- produkcję cementów wieloskładnikowych z dużą ilością dodatków mineralnych,
- modyfikację procesu produkcji klinkieru cementowego, poprzez zmianę zestawu surowcowego oraz stosowanego paliwa.

Rozwój produkcji cementów wieloskładnikowych pozwala na zmniejszenie emisji CO₂ na jednostkę produktu końcowego (cementu), poprzez obniżenie udziału klinkieru portlandzkiego w cemencie i zastosowanie nieklinkierowych składników głównych, wymienianych w normie PN-EN 197-1. W Polsce do produkcji cementów wieloskładnikowych stosuje się głównie granulowany żużel wielkopiecowy (S) oraz popiół lotny krzemionkowy (V). Wzrasta wykorzystanie także wapienia (LL), głównie jako składnika drugorzędowego. W okresie wdrażania strategii obniżania emisji CO₂ na jednostkę produktu, w ciągu ostatnich 15 lat produkcja cementów z dodatkami mineralnymi wzrosła w Polsce, z 57 do 71% [1].

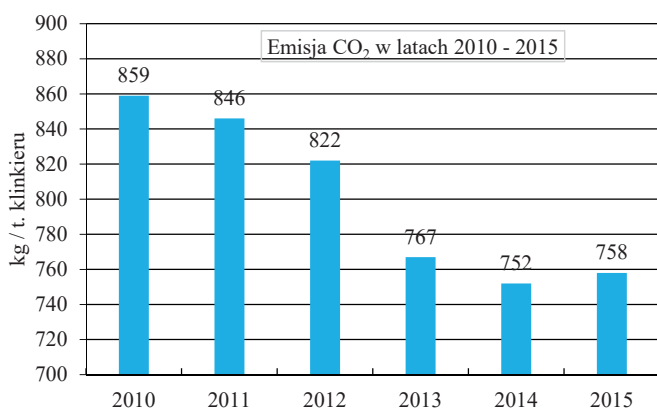
Drugim, realizowanym kierunkiem redukcji emisji CO₂ w procesie produkcji cementu, jest modyfikacja procesu technologii wypalania klinkieru. Realizowane są następujące rozwiązania prowadzące do ograniczenia emisji CO₂ na jednostkę produkowanego klinkieru [2–8]:

- poprawę efektywności procesu klinkieryzacji poprzez stosowanie paliw wtórnych, zawierających węgiel biogeny, który nie wlicza się do emisji CO₂, tzw. biomasa neutralna, stosowanie mineralizatorów, wtrysk tlenu czy zastosowanie suszarni paliw RDF.
- modyfikacje składu fazowego klinkieru portlandzkiego w kierunku specjalnych klinkierów z małym udziałem alitu i glinianu trójwapieniowego lub bez ich udziału; aktywne klinkiery belitowe i belitowo-siarczano-glinianowe.
- produkcja klinkierów z surowców zawierających tzw. wapno niewęglanowe, które może w postaci CaO, Ca(OH)₂ lub innych niewęglanowych związków CaO.

Z wymienionych rozwiązań obniżenia emisji CO₂ w procesie klinkieryzacji, najczęściej stosowanym w Polsce w przemyśle cementowym jest wykorzystanie paliw wtórnych, zawierających węgiel biogeny. Przeciętnie udział paliw wtórnych w zużyciu ciepła w procesie klinkieryzacji wynosi obecnie około 50% [9]. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wskaźniki progresji stosowania paliw wtórnych w cementowniach Cemex Polska, lidera w Polsce i globalnie w CEMEX, pod względem wykorzystania ciepła z paliw wtórnych do produkcji klinkieru. W ciągu ostatnich lat 2010 - 2015 zakładach Cemex Polska, obserwuje się dalszy wzrost wskaźnika wykorzystania ciepła z paliw wtórnych w procesie produkcji klinkieru odpowiednio z: 75,6 do 84,5% ekwiwalentu ciepła, co przekłada się na dalsze obniżenie emisji CO₂ z procesu klinkieryzacji, odpowiednio z 859 w roku 2010 do 758 kg/tonę klinkieru w 2015. Wartości wskaźnika obniżenia emisji CO₂ są efektem wzrastającego udziału stosowania różnego rodzaju paliw wtórnych i modyfikacji zestawu surowcowego.



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



Rys. 2. Jednostkowa emisja CO₂ z produkcji klinkieru w jednej z cementowni Cemex Polska

Modyfikacja składu fazowego klinkieru oraz produkcja klinkierów przy wykorzystaniu surowców zawierających wapno niewęglanowe, są przedmiotem wzrastającego zainteresowania w świecie, pozwalając w zależności od rozwiązań surowcowo-technologicznych na duże obniżenie wskaźnika emisji CO₂ [6, 7]. Rozwiązania takie w Polsce są przedmiotem prac, prowadzonych w skali laboratoryjnej i przemysłowej, uwzględniających warunki produkcji aktywnych klinkierów belitowych o ograniczonej zawartości alitu i C₃A oraz klinkierów specjalnych belitowo-siarczano-glinianowych [6, 7]. Ostatnie prace uwzględniają stosowanie surowców zawierających wapno niewęglanowe, np. popiół lotny wapienny, granulowany żużel wielkopiecowy czy wapno pokarbidowe do produkcji tych klinkierów. Uwzględniają one wykorzystanie jako źródła CaO, odpadowych surowców przemysłu chemicznego i energetyki zawodowej o dużej zawartości CaO lub Ca(OH)₂ oraz popiołów lotnych z kotłów fluidalnych z odsiarczaniem spalin, bogatych w CaO niewęglanowe i SO₃ [6, 7, 10].

W artykule przedstawiono rezultaty badań laboratoryjnych i przemysłowych, dotyczące obniżenia emisji CO₂ w wyniku zastosowania niewęglanowych składników w zestawach surowcowych, do produkcji zwykłego klinkieru portlandzkiego OPC. Jako składniki zestawów surowcowych zastosowano popiół lotny wapienny, granulowany żużel wielkopiecowy oraz wapno pokarbidowe. Określono wskaźniki spiekalności zestawów surowcowych z tymi materiałami, obliczono obniżenie emisji CO₂ oraz zbadano wytrzymałości, wyprodukowanych klinkierów przemysłowych.

2. Materiały i metody badawcze

Do zestawów surowcowych zastosowano następujące materiały, zawierające wapno niewęglanowe:

- popiół lotny wapienny „Bełchatów” – pozostałość po procesie 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 ww. materiałów zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Składy chemiczne surowców zawierających wapno niewęglanowe

Surowiec	Składnik									
	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO*	CaO**	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
	% masy,									
popiół lotny wapienny	2,12	44,9	19,0	4,25	26,6	25,9	1,73	0,13	0,14	3,94
granulowany żużel wielkopiecowy	+0,5	39,6	6,47	0,49	42,3	42,3	8,03	0,42	0,84	0,08
wapno pokarbidowe	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

Składy zestawów surowcowych do badań laboratoryjnych i przemysłowych, z wymienionymi surowcami zawierającymi wapno niewęglanowe zostały obliczone przy tych samych założeniach, jak w procesie bieżącej produkcji klinkieru OPC:

- 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 paliw wtórnych i dostarczonego z nimi ciepła.

W tabeli 2 przedstawiono składy chemiczne pozostałych surowców: kredy, gliny, pyłu żelazonośnego i popiołu lotnego krzemionkowego. W tabeli 3 przedstawiono składy trzech referencyjnych zestawów surowcowych, do których dodawano wymienione surowce zawierające wapno niewęglanowe.

Tabela 2. Składy chemiczne surowców

Surowiec	Składnik								
	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
	% masy,								
Kreda	40,20	5,63	1,83	0,60	50,31	0,46	0,10	0,27	0,17
Glina	4,40	77,00	6,03	2,36	4,36	0,63	0,63	1,69	0,31
Popiół lotny krzemionkowy	5,00	50,00	24,00	2,70	4,00	1,54	0,24	1,70	0,80
Pył żelazonośny	4,00	7,00	2,00	67,00	1,00	1,30	0,30	0,90	0,00

Tabela 3. Składy referencyjnych zestawów surowcowych

Rodzaj zestawu referencyjnego	Surowce				
	Kreda	Glina	Popiół lotny krzemionkowy	Pył żelazonośny	Popiół lotny wapienny
	% masy				
Zestaw z popiołem lotnym wapiennym	85,26	8,26	5,30	1,18	0,00
Zestaw z wapnem pokarbidowym	86,94	8,83	0,00	1,83	2,40
Zestaw z żużłem wielkopieczowym	86,88	8,79	0,00	1,93	2,40

Do obliczeń i badań laboratoryjnych przygotowano zestawy surowcowe zawierające 2, 4, 6, 8, 10 i 12% dodatku popiołu lotnego wapiennego, granulowanego żużla wielkopieczowego oraz wapna pokarbidowego. Badania przemysłowe produkcji klinkieru były prowadzone na zestawach surowcowych zawierających 2 i 3% wapna pokarbidowego oraz 3, 4, 5% popiołu lotnego wapiennego.

Wielkość emisji CO₂ zestawów surowcowych z dodatkiem surowców zawierających wapno niewęglanowe obliczono opierając się na oznaczeniu zawartości węgla całkowitego TC. Poziom redukcji CO₂ obliczono z różnicy pomiędzy zawartością węgla całkowitego TC w referencyjnym zestawie surowcowym, a zawartością TC w zestawie surowcowym z dodatkiem surowców zawierających wapno niewęglanowe. Zawartość TC oznaczono metodą elementarnej analizy w podczerwieni.

Do oceny spiekalności zestawów surowcowych zastosowano eksperymentalną metodę Musikasa [11]. Metoda ta polega na oznaczaniu CaO wolnego zawartego w zestawach surowcowych, wygrzewanych w temperaturach od 1000°C do 1450°C w czasie 20 minut. Próbkę w postaci pastylek, uformowanych pod ciśnieniem 17 MPa, przed spiekaniem poddawano procesowi kalcynacji w temp. 900°C w czasie 90 minut. Kryteria spiekalności zgodnie z metodą Musikasa podano w tabeli 4.

Tabela 4. Kryteria spiekalności zestawów surowcowych wg Musikasa [11]

Współczynnik Musikasa	Spiekalność
> 4,2	Doskonała
3,7 – 4,2	Bardzo dobra
3,3 – 3,7	Dobra
2,7 – 3,2	Umiarkowana
2,3 – 2,7	Słaba
< 2,3	Bardzo słaba

3. Wyniki badań i dyskusja

Teoretyczną redukcję emisji CO₂ dla zestawów surowcowych z dodatkiem surowców zawierających wapno niewęglanowe podano w tabeli 5.

Tabela 5. Obliczenia teoretyczne redukcji emisji CO₂

Ilość dodatku surowca w zestawie surowcowym, % masy	Rodzaj surowca w zestawie surowcowym		
	Popiół lotny wapienny	Wapno pokarbidowe	Granulowany żużel wielkopiecowy
	Redukcja CO ₂ /tonę klinkieru, kg		
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

Redukcję emisji CO₂ w przypadku surowców zawierających wapno niewęglanowe obliczono biorąc pod uwagę, że niezależnie od rodzaju materiału, zastosowanie 1% masy CaO do zestawu surowcowego powoduje redukcję około 12 kg CO₂ na tonę klinkieru, w porównaniu do zastosowania CaCO₃ w zestawie surowcowym. Odpowiednio, zastosowanie 10% popiołu lotnego wapiennego, zawierającego 25,9% CaO, powoduje redukcję emisji CO₂ o 30 kg na tonę wyprodukowanego klinkieru – tabela 5. Stosując 10% wapna pokarbidowego lub żużla wielkopiecowego, zawierających odpowiednio 60,2% i 42,3% CaO, można obniżyć emisję CO₂ o 72,4 kg i 48,9 kg CO₂ na tonę klinkieru. Próby przemysłowe produkcji klinkieru z zestawów surowcowych zawierających wapno niewęglanowe zostały przeprowadzone w Cementowni Cemex Polska, w nowoczesnym piecu o wydajności 5000 ton klinkieru na dobę, z podgrzewaczem cyklonowym i precalcynatorem. Zakres prac uwzględniał zestawy surowcowe zawierające 2 i 3 % wapna pokarbidowego oraz 3, 4 i 5% popiołu lotnego wapiennego. Wyniki redukcji emisji CO₂ podano w tabeli 6.

Tabela 6. Redukcja emisji CO₂ dla klinkierów przemysłowych Cementowni Cemex Polska

Ilość dodatku w zestawie surowcowym, % masy	Zestaw surowcowy z popiołem lotnym wapiennym		Zestaw surowcowy z wapnem pokarbidowym	
	Teoretyczna redukcja CO ₂ /tona klinkieru	Przemysłowa redukcja CO ₂ /tona klinkieru	Teoretyczna redukcja CO ₂ /tona klinkieru	Przemysłowa redukcja CO ₂ /tona klinkieru
	kg			
2	6,2	nie badano	14,5	11,1
3	9,3	10,2	21,8	23,5
4	12,4	12,8	29,0	nie badano
5	15,5	16,0	36,2	nie badano

Dla przemysłowych zestawów surowcowych, zawierających popiół lotny wapienny i wapno pokarbidowe określono spiekalność metodą Musikasa. Wyniki spiekalności zestawów surowcowych w postaci współczynników Musikasa podano w tabeli 7. Na rysunku 3 przedstawiono wyniki wytrzymałości cementów, wykonanych z wypalonych klinkierów przemysłowych. Cementy do badań wytrzymałości wykonano przez wspólny przemiał klinkierów z tą samą ilością dodatku regulatora wiązania (ok. 2,9% SO₃), do zbliżonej powierzchni właściwej ok. 3900 cm²/g.

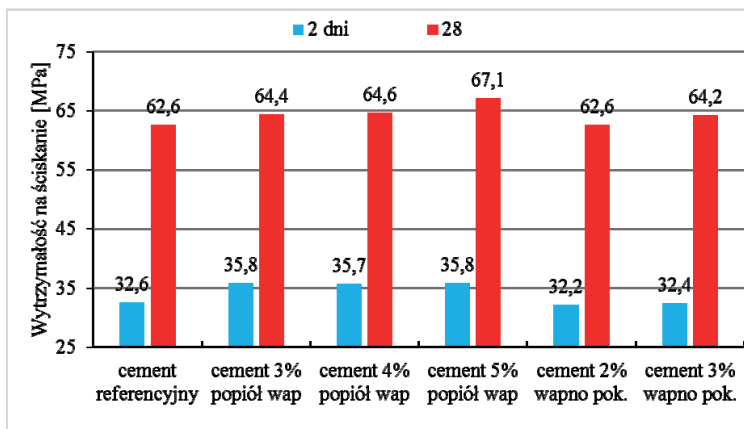
Tabela 7. Spiekalność przemysłowych zestawów surowcowych

Opis zestawu surowcowego	Ilość dodatku w zestawie surowcowym, % masy	Spiekalność wg Musikasa współczynnik (wg tabeli 3)
Referencyjny	0	2,8 – umiarkowany
Popiół lotny wapienny	3	3,3 – dobry
	4	3,4 – dobry
	5	3,7 – dobry
Wapno pokarbidowe	2	3,4 – dobry
	3	3,6 – dobry

Wyniki z prób przemysłowych potwierdziły obliczenia teoretyczne obniżenia emisji CO₂ w funkcji ilości dodatku surowca zawierającego wapno niewęglanowe (tabele 5, 6). Stosowanie 3, 4 lub 5% dodatku popiołu lotnego wapiennego w składzie zestawu surowcowego pozwala na redukcję 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 obniżenia emisji CO₂ odpowiednio o 11,1 kg i 23,5 kg CO₂ na tonę klinkieru.

Popiół lotny wapienny i wapno pokarbidowe poprawiają spiekalność zestawów surowcowych, co przyczynia się do dodatkowego zmniejszenia zużycia energii w procesie produkcji klinkieru.

Badania wytrzymałości cementów z klinkierów przemysłowych wykazały, że w porównaniu do klinkieru referencyjnego, stosowanie popiołu lotnego wapiennego jako składnika zestawów surowcowych polepsza właściwości hydrauliczne klinkieru, a wapno pokarbidowe nie zmienia właściwości hydraulicznych.



Rys. 3. Wytrzymałości cementów z klinkierów przemysłowych Cemex Polska

4. Wnioski

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

- Zastosowanie dodatku popiołu lotnego wapiennego, wapna pokarbidowego, czy granulowanego żużla wielkopieczowego, do zestawu surowcowego przy produkcji klinkieru, powoduje obniżenie emisji CO₂ w procesie produkcji klinkieru portlandzkiego. Poziom redukcji zależy od ilości dodanego składnika i zawartości wapna niewęglanowego w tym składniku.
- Zastosowanie w składzie zestawu surowcowego 3, 4 lub 5% dodatku popiołu lotnego wapiennego, zawierającego 25,9% CaO, powoduje redukcję emisji 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 obniża redukcję CO₂ odpowiednio o 11,1 kg i 23,5 kg CO₂ na tonę klinkieru.
- Przy większym dodatku popiołów lotnych wapiennych „Bełchatów”, surowca łatwo dostępnego, do zestawu surowcowego istnieje możliwość obniżenia emisji do poziomu powyżej 60 kg CO₂ na tonę klinkieru. Praktycznie, jest to uzależnione od warunków techniczno-technologicznych i surowcowych cementowni.
- W porównaniu do klinkieru referencyjnego, badania wytrzymałości cementów z klinkierów przemysłowych wykazały, że stosowanie popiołu lotnego wapiennego jako składnika zestawów surowcowych polepsza właściwości hydrauliczne klinkieru, a wapno pokarbidowe nie zmienia tych właściwości.
- Klinkier produkowany z udziałem popiołu wapiennego czy wapna pokarbidowego, wykazuje lepszą mielność, co przejawia się wzrostem mialkości cementu lub redukcją jednostkowego zużycia energii w procesie przemiału, rzędu 0,5–1,3 kWh/t cementu (1,5–3%).
- Badania laboratoryjne i próby przemysłowe były podstawą do ciągłego stosowania popiołów lotnych wapiennych „Bełchatów”, jako surowca glinokrzemianowego zawierającego wapno niewęglanowe, w ilości 3–5% w zestawach surowcowych do produkcji klinkieru portlandzkiego w zakładzie Cementownia Chełm Cemex Polska.

Literatura

- [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*, vol, 61, 2007, p, 1889–1892.
- [3] L, Kacimi, M, Cyr; P, Clasters, Synthesis of α'_L -C₂S cement from fly ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure, *Journal of Hazardous Materials*, vol, 181, 2010, p, 593–601.
- [4] L, Kacimil, A, Simon-Masseron, S, Salem, A, Ghomari, Z, Derriche, Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity, *Cement and Concrete Research*, vol, 39, 2009, p, 559–565.
- [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, *Cement and Concrete Research*, vol, 37, 2007, p, 639–646.
- [6] A, Garbacik, T, Baran; M, Ostrowski, Energy saving low emissions belite cements, XIII ICC, Madrid, 2011, p, 22.
- [7] A, Garbacik, T, Baran; M, Ostrowski, H.Radelczuk, Calcareous fly ash in production of low emission ordinary Portland clinker Proceedings from XIV ICC, 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, Krakow 02.11.2011.
- [11] A, Garbacik, E, Pałka; H, Szelaąg, Burnability of raw mixes with great sand content, *Cement Wapno Beton*, vol, 7, p, 93–103.