

RE: SOURCE

Slutrapport för projekt

Minskade CO₂-utsläpp och förbättrad resurseffektivitet genom användning av järn- stålslagg vid cement- tillverkning

Projektperiod: Juni 2017 till december 2019
Projektnummer: 44218-1

Med stöd från:



STRATEGISKA
INNOVATIONS-
PROGRAM

Titel på projektet – svenska Minskade CO ₂ -utsläpp och förbättrad resurseffektivitet genom användning av järn- stålslagg vid cement-tillverkning
Titel på projektet – engelska Reduced CO ₂ emissions and improved resource efficiency through use of iron-steelmaking slags in cement production.
Universitet/högskola/företag Luleå tekniska universitet (LTU)
Adress Laboratorievägen 14, 971 87 LULEÅ
Namn på projektledare Fredrik Engström
Namn på ev övriga projektdeltagare Bodil Wilhelmsson, Erik Viggh, Tina Hjellström, Jose Aguirre Castillo, Stefan Sandelin, Matias Eriksson, Anita Wedholm, Jeanette Stemne, Anders Stenberg, Daniel Söderström, Magnus Heintz, Jan Bida, Rainer Backman och Bo Björkman
Nyckelord: 5-7 st Slagg, Cement, Resurseffektivitet, Koldioxid, Materialförsörjning, Cirkulär ekonomi

Med stöd från:



STRATEGISKA
INNOVATIONS-
PROGRAM

Förord

Projektet finansieras av Energimyndigheten, Vinnova och Formas genom det strategiska innovationsprogrammet RE:Source och genom medverkan av parter från industrin: Cementa AB, Föreningen mineralteknisk forskning, Nordkalk AB, SSAB EMEA AB, och SSAB Merox AB.

Innehållsförteckning

Sammanfattning	3
Summary	4
Inledning och bakgrund	5
Genomförande	5
Resultat och diskussion.....	8
Slutsatser, nyttiggörande och nästa steg	12
Publikationslista.....	13
Projektkommunikation.....	14
Referenser	14
Bilagor	14

Sammanfattning

Syftet med projektet har varit att förbättra den miljömässiga hållbarheten för cement-, kalk- och stålindustrin genom att ta fram ny kunskap hur slagg från stålindustrin kan ersätta kalksten i cementproduktion. Arbetet har bedrivits inom två arbetspaket. Arbetspaket ett har fokuserat på slaggmodifiering och tillägg av ett extra förädlingssteg för att möjliggöra användningen av större mängder restprodukter från stålindustrin vid cementproduktion. I arbetspaket två har kunskapen om inblandning av slagg till cementprodukten, som tagits fram i arbetspaket ett, applicerats i full industriell skala. Tillsammans med svenska industripartners (Cemeta AB, Föreningen mineralteknisk forskning, Nordkalk AB, SSAB EMEA AB, och SSAB Merox AB), har två universitet varit aktiva forskningsparter inom projektet (Luleå tekniska universitet, LTU samt Umeå Universitet, UMU).

Studier kring magnesiumoxidens inverkan på Ordinary Portland Cement (OPC) har tillsammans med en utredning kring potentialen att blanda slaggar i flytande tillstånd genomförts. Ett designverktyg för processförutsägelser för såväl kalk- som cementtillverkning har utvecklats. Karakteriseringsarbeten har genomförts på flertalet material.

Parallellt med forskningsaktiviteterna har företagsaktiviteter genomförts. Under hösten 2018 producerades cirka 1300 ton specialtillverkad LD-slagg med lågt innehåll av magnesiumoxid vid SSAB EMEA i Luleå. Under 2019 genomfördes fullskaleförsök vid Cementas produktionsanläggning i Slite på Gotland. Tillsammans med masugnsslagg stod den specialtillverkade LD slaggen för dryga 17 % av ingående materialmängd i cementugnen. Resultaten från fullskaleförsöken visar på besparingar inom såväl jungfruligt råmaterial som bränslen och utsläpp av CO₂. Totalt minskade utsläppen av CO₂ med dryga 15 %.

Projektet har uppnått samtliga uppställda mål och de förväntningar som fanns vid projektstart. Full effekt av resultaten kan inte nås efter detta projekt men en mycket bra grund är lagd för vidareutveckling av de vetenskapliga resultaten och för fortsatt utprovning kring lämpliga materialblandningar. För att klara av att ta steget helt ut har ett antal förslag på fortsatt forskning tagits fram.

Summary

The aim of the project has been to improve the environmental sustainability of the cement, lime and steel industries by producing new knowledge of how slag from steelmaking can be used to replace limestone in cement production. The work has been conducted in two work packages: The first work package has focussed on slag modification and the addition of an extra process step to enable the use of larger amounts of residual products from the steel industry in cement production. In Work Package 2 knowledge derived from Work Package 1 concerning the mixture of slag into the cement product has been applied in full industrial scale. Together with Swedish industry partners (Cementa AB, Föreningen mineralteknisk forskning (the Swedish Mineral Processing Research Association), Nordkalk AB, SSAB EMEA AB and SSAB Mercox AB), two universities have been active research partners in the project (Luleå University of Technology, LTU, and Umeå University, UMU).

Studies surrounding the impact of magnesium oxide on Ordinary Portland Cement (OPC) and a study on the potential of mixing slags in liquid form have been conducted. A design tool for process forecasting for both lime and cement manufacturing has been developed. Characterization of several materials has been performed.

Activities in companies have been conducted concurrently with the research activities. During autumn 2018 about 1,300 tonnes of specially manufactured LD slag with a low content of magnesium oxide was produced at SSAB EMEA in Luleå. During 2019 full-scale trials were carried out at Cementa's production plant at Slite, Gotland. Together with blast furnace slag, the specially manufactured LD slag accounted for just over 17 % of the input material in the cement kiln. Results from the full-scale trials show a reduction in the use of both virgin raw materials and fuel and a reduction in emissions of CO₂. Total reduction of CO₂ emissions amounted to more than 15 %.

All of the stated project objectives have been achieved and the expectations at the start of the project have been confirmed. The full effects of the results of the project cannot yet be realized, but there is now a very good basis for fine-tuning the scientific outcomes and further testing of appropriate material mixtures. To take the next step several proposals for continued research have been produced.

Inledning och bakgrund

Syftet med projektet är att förbättra den miljömässiga hållbarheten för cement-, kalk- och stålindustrin genom att ta fram ny kunskap hur slagg från stålindustrin kan ersätta kalksten i cementproduktion. Projektet har potential att bidra till såväl minskad deponering av slagg som minskat behov av råvaruutvinning då behovet av kalksten minskar vilket i sin tur leder till minskade utsläpp av växthusgaser.

Cement-, kalk- och stålindustrin är viktiga basindustrier för Sverige. I samband med produktion av cement, kalk och metall förbrukas årligen stora mängder naturresurser samtidigt som växthusgaser genereras. Cement som produceras i Sverige förbrukar årligen cirka 3,7 Mton kalksten samtidigt som 2,0 Mton CO₂ släpps ut. Kalkproduktionens motsvarande siffror är cirka 1,3 Mton respektive 0,7 Mton. Den malmbaserade stålindustrin i Sverige förbrukar årligen 0,45 Mton kalksten, släpper ut 2,7 Mton koldioxid och producerar mer än 0,8 Mton slagg, som delvis används eller återvinns men inte till fullo. Slaggen härrör från masugn (0,4 Mton), LD-konverter (0,3 Mton) och skänkgugn.

Masugnsslagg produceras som en restprodukt vid råjärnstillverkning via masugn. Masugnsslaggen bildas kontinuerligt i masugnen (1500°C) då kalksten (och/eller dolomit) tillsammans med tillsatsämnen och gråbergsmineral reagerar och bildar en smälta. Beroende på hur den flytande slaggen behandlas efter tappningen görs indelning i; luftkyld- respektive granulerade masugnsslagg. LD slagg produceras som en restprodukt då råjärn konverteras till råstål i LD (Linz–Donawitz) konvertern eller liknande processer genom tillsats av syrgas. Slaggen produceras genom att slaggbildare såsom kalksten och dolomit tillsätts till processen. Önskad element såsom kol, kisel och fosfor oxideras och bildar gas eller binds upp till slaggen. LD-slagg återvinns idag delvis internt men cirka 50 % av den producerade LD-slaggen deponeras. I LD-processen kan vissa spårelement såsom vanadin och krom anrikas till slaggen. Möjligheten med att använda slagg för cementproduktion ligger i dess kemiska natur. Då samtliga slagger från malmbaserad ståltillverkning innehåller mellan 30-50 % CaO och nästan ingen CO₂ torde potentialen vara stor.

Tidigare studier som utförts (Hökfors, 2015) har visat att den kemiska sammansättningen på cementklinkern förändras då masugnsslagg tillsätts som råvara vid cementproduktion. Uppskattade och uppmätta effekter är lägre kalkmättnadsfaktor, kiseldioxidkvot och högre aluminatkvot (Taylor, 1997) samt förändrade lakningsegenskaper. Resultat som erhållits inom Mistra Closing the Loop 1 har visat att det är möjligt att ersätta 5 % av råmjölet med masugnsslagg för produktion av Ordinary Portland Cement (OPC) och att det finns en potential att öka ersättningsgraden avsevärt. Resultaten visade även att masugnsslaggen ersatte både kalksten och kvartssand, vilket således ökade livslängd för såväl kalkbrott som sandresurs. Utsläppen av koldioxid minskade, vilket därigenom resulterade i minskad miljöpåverkan. Andra forskare har också visat på möjligheten att använda masugns-, LD- och skänkslagg som råmaterial vid cementklinkerproduktion (Monshi och Asgarani, 1999, Tsakiridis et al., 2008).

Vid låga temperaturer påverkar den kemiska sammansättningen de kemiska reaktionerna i cementklinkerprocessen som i sin tur påverkar bildningen av klinkermineraller och därmed också slutproduktens egenskaper. Av två skäl är magnesiumoxidhalten särskilt viktig. För det första är magnesiumoxid en önskad komponent som förbättrar egenskaperna hos råmaterialet samt produktkvaliten. För det andra begränsar produktstandarder mängden magnesiumoxid i cementprodukten. Då slagger från malmbaserad ståltillverkning oftast innehåller högre halter av just magnesiumoxid är det av största betydelse att studera effekterna med högt magnesiumoxidinnehåll på kemiska reaktioner som äger rum vid låga temperaturer. Enligt tidigare forskning får inte magnesiumoxidhalten överstiga 2 % i klinkern innan periklas (fri magnesiumoxid) bildas, ett oönskat mineral i klinkern som orsakar expansion i cementprodukten (Taylor, 1997). Denna kunskap är baserad på det faktum att magnesiumoxiden ursprungligen är bunden till dolomitisk kalksten. Magnesiumoxidinnehållet i LD-slaggen borde i princip kunna sänkas genom att minska eller utesluta dolomiten som tillsätts som slaggbildare. Däremot måste en ändring av slaggbildare undersökas noggrant då detta allvarligt kan påverka slitaget på infodringsmaterialet i LD-konvertern. För att erhålla en önskvärd sammansättning hos slaggen måste mängden kalk som tillsätts till processen optimeras vilket kräver arbete med förändringar av systemet och drift för matning av kalk till LD-konvertern. Genom att minska mängden magnesiumoxid till LD-konvertern kan en förbättrad fosforaffinering erhållas (Eriksson, 2012). Innehållet av magnesiumoxid, krom och vanadin är förmodligen de främsta orsakerna till att det inte används någon LD-slagg för cementproduktionen i Sverige.

Cementklinker produceras huvudsakligen i roterugnar d.v.s. i en motströmsreaktor, vilket innebär att de fasta faserna går åt ett håll i processen medan gasfasen rör sig i motsatt riktning. Varma gaser innehållande vissa element (till exempel S, Na och K) kommer således möta kalla material och kondensera. Varje anläggning har dessutom sina egna egenskaper på grund av de kemiska och fysiska egenskaperna hos råvaror och bränslen, liksom typ av utrustning installerad. Beroende på var i klinkerprocessen slaggen tillförs ger det olika inverkan på processen och så småningom på slutprodukten.

Bränd kalk produceras huvudsakligen i schakt- och/eller roterugnar. Precis som för cementproduktionen påverkar kalkstenråvaror och bränslen processen och produktkvaliteten. För att upprätthålla produktkvalitet och processförmåga måste processen således optimeras för de olika råmaterialen (kalkstenskvalitéerna). Ett verktyg för att optimera processen och produktkvaliteten, t.ex. när det gäller slaggbildande egenskaper skulle möjliggöra en minskning av koldioxidutsläppen och ett högre utnyttjande av stenbrott, minska avfall och miljöpåverkan samtidigt som konkurrenskraften förbättras.

Forskargruppen vid Luleå tekniska universitet har i mer än femton år byggt upp lång erfarenhet kring återvinning och återanvändning av sidoströmmaterial tillsammans med svensk stålindustri och extern finansiering. Forskningsgruppen i Umeå har över tio års erfarenhet av processmodellering av termiska processer baserat på både

grundläggande laboratorieexperiment med avancerade analytiska instrument och i full skala i samarbete med mineral- och energibranschen.

Projektet finansieras av Energimyndigheten, Vinnova och Formas genom det strategiska innovationsprogrammet RE:Source och genom medverkan av parter från industrin (Cementa AB, Föreningen mineralteknisk forskning, Nordkalk AB, SSAB EMEA AB, och SSAB Merox AB). Projektet har pågått mellan 1 juli 2017 och 31 december 2019.

Genomförande

För att nå de uppsatta målen är projektet uppdelat i två huvudsakliga arbetspaket (WP). WP1 fokuserar på slaggmodifiering och tillägg av ett extra förädlingssteg för att möjliggöra användningen av större mängder restprodukter från stålindustrin vid cementproduktion. I WP2 ska kunskapen kring inblandning av slagg till cementprodukten som tagits fram i WP1, appliceras i full industriell skala.

WP1

WP1.1 Blanda slagg med olika kalkinnehåll för att hitta ett material optimalt för cementtillverkning. Detta görs genom termodynamiska beräkningar och laboratorieexperiment.

WP1.2 Reduktion av magnesiumhalten i slagg från LD-konvertern. Arbetspaketet ska optimera slaggen från LD-konvertern för att minimera magnesiuminnehållet i slaggen. Detta skall genomföras genom fullskaleförsök vid konvertrarna i Luleå. Totalt skall 1000 ton lågmagnesiuminnehållande LD-slagg produceras.

WP1.3 Högtemperatur-röntgenkristallografimätningar (XRD) vid cementproduktion med kalk respektive slagg. Maximalt tillåten nivå av magnesiumoxid i standardcement är 5 %, detta eftersom magnesiumoxid tenderar att bilda en kristallstruktur som ger instabilitet hos produkten (periklas). Arbetspaketet ska med hjälp av XRD, studera om en cement med en högre halt magnesiumoxid men i en annan kristallstruktur går att tillverka. Arbetspaketet innefattar även beräkningar på kristallstrukturer.

WP2

WP2.1 Fullskaleförsök, cementfabriken. Fullskaleförsök vid cementfabriken i Slite, Gotland genomföras där inblandning av slagg som råvara i cement kommer undersökas. Såväl masugnsslagg som LD-slagg kommer att undersökas. Parallellt till fullskaleförsöken kommer ett designverktyg för optimering av processen och produkten tas fram.

WP2.2 Design av kalkprodukter. Designverktyget som tas fram i WP2.1 kommer anpassas för kalktillsats till cementproduktionen.

WP2.3 Sekundära egenskaper hos cementklinker tillverkad med slagg. Som ett led i utvecklingen att använda slagg vid tillverkning av cement måste den nya slagg-cementens egenskaper undersökas och säkerställas.

Projektet har letts av Luleå tekniska universitet och utförs i samarbete med Umeå universitet, Cementa AB, Föreningen mineralteknisk forskning, Nordkalk AB, SSAB EMEA AB, och SSAB Merox AB.

Resultat och diskussion

WP1.1 Blanda slagg med olika kalkinnehåll för att hitta ett material optimalt för cementtillverkning

WP1.1.1 Slaggblandningar

Årligen producerar SSAB's två stålverk i Sverige ca 450 000 ton masugnsslagg och 300 000 ton LD-slagg, materialströmmar som mycket väl skulle kunna användas som råmaterial vid cementtillverkning. Parallellt med dessa två större materialströmmar producerades även andra material som mycket väl skulle kunna användas som bland annat järnråvara i cement. Då slaggerna lämnar respektive process är de ofta i flytande form med en temperatur på 1400 till 1600 °C. Genom att utnyttja den värme som finns bunden i materialen och blanda slaggerna dels med varandra men även med externa material kunde såväl tillgängliga materialmängder som kvalitéer på cementråvara säkerställas. Syftet med studien har varit att i) undersöka vilka blandningar av slagg som skulle kunna vara lämpliga råmaterial för cementtillverkning ii) undersöka hur fördelningen av krom, vanadin, svavel samt fosfor fördelas i dessa blandningar iii) tillverka ett antal av dessa experimentellt och karakterisera dessa. Studien delades upp i två delar (A och B), där studie A fokuserade på att skapa en överblick över möjliga materialblandningar. Ett antal av de blandningar som togs fram i studie A studerades sedan vidare i studie B där spårelements-fördelning samt tillverkning och karakterisering i labbskala genomfördes.

I studien har totalt sju olika material ingått. Två olika typer av masugnsslagg, två olika LD-slagger, AQS slagg samt slam och stoft från SSAB (Luleå och Oxelösund) samt två olika typer av kalksten (Nordkalk) den ena hög i kisel och den andra låg i kisel. Totalt studerades 44 olika slaggblandningar med hjälp av termodynamiska beräkningar. Baserat på de resultat som framkom valdes åtta materialblandningar ut för fortsatta studier. Smältpunkt, smältintervall, kiselhalter samt tillgänglig mängd material låg bland annat som grund för beslutet.

Målet med detta arbete har varit att undersöka potentialen i att blanda slagg för att på så sätt erhålla större mängder material, lämpliga för cementtillverkning. Störst potential har blandningarna baserade på masugnsslagg/LD-slagg. Fullständigt implementerat, skulle 600 000 ton av denna materialblandning årligen kunna levereras för cementtillverkning.

WP1.2 Reduktion av magnesiumhalten i slagg från LD-konvertern

WP1.2.1 Produktion och framtagande av LD-slagg

Under tidig höst 2018 genomfördes en kampanj på stålverket i Luleå i syfte att tillverka en LD-slagg med lägre MgO-halt som råvara till Cementas cementtillverkning.

LD-slaggen med låg MgO-halt hanterades separat utan att riskera sammanblandning med ordinarie LD-slagg. Totalt kunde 2770 ton utgjuten försöksslagg brytas från slaggtippen. Av detta blev 57 % i fraktionen 0-5 mm, vilken siktades om på 4 mm eftersom den innehöll en del överkorn som kunde orsaka problem under försöken med LD-slagg i Cementas klinkerugn. Slutligen lastades 1228 ton LD-slagg på båt för leverans till Cementa. Analysmässigt innehöll den MgO-låga slaggen som förväntat högre halt av CaO och lägre halt av MgO, skillnaden i förhållande till ordinarie LD-slagg var ca 3 % högre respektive 2-3 % lägre.

WP1.2.2 Karakterisering av LD-slagg

Inom projektet producerades ca 1300 ton specialtillverkad LD-slagg, för cementtillverkning vid SSAB i Luleå. Slaggen som producerades hade lägre magnesiumoxidhalt (MgO) om jämförelse görs mot ordinarie produktionssammansättning, allt för att möjliggöra en användning som cementråvara. Som en del i arbetet genomfördes en karakterisering av det producerade materialet för att på så sätt erhålla en djupare förståelse. Smältpunktsbestämningar genomfördes i ett varmbordsmikroskop enligt ISO 540 (1995-03-15). Röntgendiffraktionsmätningar (XRD) genomfördes i en Panalytical Empyrean med koppar som strålningskälla. SEM/EDS mätningar genomfördes i ett Zeiss Merlin FEG-SEM utrustat med en Oxford X-max 50mm² EDS-detektor.

Smält- och sintringstemperaturen för den specialtillverkade slaggen låg på 1401 resp 1388 °C. Såväl smält- som sintringstemperaturen är något högre för den specialtillverkade slaggen då jämförelse görs mot normalproducerad slagg. Fem slaggineral identifierades med hjälp av röntgendiffraktion och SEM/EDS, brownmillerit (Ca₂(Fe,Al)₂O₅, monoxid fast lösning (Fe,Mg,Mn)O, larnit (Ca₂SiO₄), portlandit (Ca(OH)₂) och kalk (CaO).

Utifrån den karakterisering som genomförts går det att konstatera att den slagg som karakteriserats, mineralogiskt sett är mycket lik den slagg som normalt produceras vid LD-konvertern med undantag för den lägre halten magnesiumoxid. En något förhöjd smält- och sintringstemperatur kunde dock konstateras mest troligen beroende på den förskjutning i halten bränd kalk kontra MgO som uppstår då ingående magnesiummängd minskats.

WP1.3 Högtemperatur-röntgenkristallografimätningar (XRD) vid cementproduktion med kalk respektive slagg

Råmaterial för cementklinkertillverkning består av kalksten, lera, sand och mineraliska tillsatser för att justera aluminium- eller järn-oxid halten. I kalkstenen förekommer mineralen calcit som innehåller karbonater som står för huvuddelen av CO₂ emissioner. Att frigöra karbonat är den mest energikrävande del av processen. För att minska emissioner och behovet av naturlig kalksten har råmjöl där masugnsslagg och LD slagg ersätter kalkstenen och sand undersökts. Undersökningarna utfördes i två temperaturområden 600°C - 1050°C och 1250°C - 1450°C.

De kemiska reaktionerna som bildar alit (Ca₃SiO₅) sker i roterugnen när en smälta har bildats när materialtemperaturen överstiger 1300°C. Lera bildar smältan där MgO finns bundet i naturliga mineraler som dolomit och leror. Slagg innehåller MgO bundet i mineralerna periklas (MgO), gelenit, åkermanit och monticellit. Efter kylning från 1450°C har klinkermineraler bundit 1.5 % av den total MgO i gittret och den återstående MgO faller ut från smältan som periklas.

Reaktioner under 1100°C

Den första studien undersökte mängden belit (Ca₂SiO₄) som bildas som fast fas vid temperaturer under 1100°C. Den begynnande belitbildningen är ett viktigt steg i processen innan smältan bildas. Råmjöl blandades med 10 % masugnsslagg och 10 % LD slagg och undersöktes med högtemperatur röntgendiffraktion (HT-QXRD) i temperatur området 600° - 1050°C för att mäta belitbildningen in-situ med en mantelugn monterad i en Bruker AXS D8 Advance. Kvantifiering av faser gjordes med Rietveld metoden.

Inblandning med slagg minskade sandandelen från 4 % till 1 % och andelen kalksten minskade med 7 % i råmjölet. Reaktionen mellan sand och kalksten bildade belite, kalciumaluminat (Ca₃Al₂O₆), kalciumferrit (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀) och fri kalk (CaO). Utan slagg bildades 25 % belit och med slagg ca 10 % belit. Slutsatsen var att endast kalksten och sand reagerade i temperaturområdet för att bilda begynnande belit. Slagg deltog inte i reaktionen.

Reaktioner mellan 1250° och 1450°C

Tre slaggsorter ingick i studien där 15 % av kristallin masugnsslagg, LD slagg respektive amorf granulerad masugnsslagg blandades med 85 % råmjöl från produktionen. Syftet med studien var att jämföra lika mängder av olika slaggar i råmjöl och hur detta påverkar brännbarheten och mineralbildningen vid 1250°C, 1350°C och 1450°C. Proverna undersöktes med en Panalytical X'Pert Pro MPD system XRD där mineraler kvantifierades med Rietveld metoden.

Resultaten visade att alla tre slaggsorter förbättrade brännbarheten. Jämfört med 100 % råmjöl bildades alit redan vid 1350°C med LD slagg i råmjölet. I jämförelse har båda masugnslaggar inte bildat lika mycket alit. Slutsatsen var att alla slaggsorter bidrar till lägre CO₂ emissioner och LD slagg har med en högre mängd Fe₂O₃ en bättre kemisk kompatibilitet med råmjölet för att bilda klinker. Hur mängden total

MgO är bundet i råmaterialet eller slagger har inte påverkat smältbildningen eller den mängd periklas som har bildats.

Slagg och kalksten reaktioner mellan 1250°C och 1450°C

Den här studien har mätt diffusion av Mg från LD slagg till kalk. Syftet med studien var att kvantifiera hur fort Mg diffunderar in i kalken. Inledningsvis pressades mald LD slagg ihop med mald calcinerad kalksten. Provet värmdes vid 1250°C, 1350°C och 1450°C i 15 och 30 minuter.

Vid pressningen provet bildades det ett gränssnitt mellan kalk och slagg. Mängden Mg kvantifierades med SEM (Carl Zeiss Evo) och EDS detektor (Oxford instruments; detektor X-max 80mm²)

I samband med studien har metodik utvecklats där linjeanalys tillämpades i ett område $\pm 100 \mu\text{m}$ över gränssnittet för skapa en profil av mängden uppmätt Mg i relation till gränsen. Matano-Boltzmann beräkningen tillämpades sedan på profilen för att kvantifiera diffusionskoefficienten och hur långt in i kalken Mg har diffunderat.

Resultaten visade att efter 15 min vid 1350°C hade Mg det högsta värdet på koefficienten $0.65 \text{ cm}^2/\text{s}$ och diffunderat in $60 \mu\text{m}$ i kalken jämfört med de andra två temperaturerna. Efter 30 minuter minskade koefficienten ner till $0.12 \text{ cm}^2/\text{s}$ men nådde in $78 \mu\text{m}$ i kalken. Vid 1250°C var koefficienten ca $0.4 \text{ cm}^2/\text{s}$ för båda tider och fanns $60 - 75 \mu\text{m}$ in i kalken. Vid 1450°C hade koefficienten en nivå på $0.5 - 0.7 \text{ cm}^2/\text{s}$ efter 30 och 15 minuter. Slutsatsen var att 1350°C är den optimala temperaturen av de testade temperaturerna där reaktionen mellan kalk och LD slagg partiklar initieras.

WP2.1 Fullskaleförsök, cementfabriken

Ett fullskaleförsök genomfördes vid cementfabriken i Slite på den mindre av de två ugnslinjerna där klinker för anläggningscement tillverkas. Det innebär gränsvärden för aluminiuminnehåll, alkalihalt och reaktionsvärme. Såväl masugnsslagg som LD-slagg användes som råmaterial vid försöket. 6,9 % av råmaterialet utgjordes av masugnsslagg och 9,3 % av LD-slagg. Den minskade halten av magnesiumoxid, MgO i LD-slaggen gjorde att standardkravet på maximalt 5 % MgO i cement kunde uppfyllas. Vissa åtgärder utöver normal rutin behövdes för att garantera arbetsmiljökrav, dvs främst att undvika vistelse i miljö där krom- och vanadin-haltigt damm från LD-slaggen kunde förekomma och vid behov använda andningsmask.

Produkten fick under försöket låg långtidshållfasthet (28 dygn). Det berodde på begränsad möjlighet till styrning vid tillsats av flera alternativa råmaterial samtidigt. Bedömningen är att vid kontinuerlig användning av dessa material kan matningen anpassas till material och mängd. I produkten blev halterna av krom och vanadin förhöjda men överskred vid försöket ej de individuella gränsvärdena. Mätningar av emissioner under försöket visade att inga satta gränser överskreds. Lakning av spårelement från betong gjuten med produkt från försöket visade halter inom Naturvårdsverkets gränsvärden för inert material.

Resultatet från fullskaleförsöket gav 15 % minskning av CO₂ från råmaterialet och 10 % minskning av CO₂ från bränsle. Även en produktionsökning på 5 % uppnåddes och en energibesparing på knappt 4 %.

WP2.2 Design av kalkprodukter

Ett beräkningsverktyg i excel har utformats, nedan kallat Design Tool. Verktøget kommer att underlätta optimering av slutprodukten och fungera som hjälp för produktionen samt i utvecklingssyfte.

Genom ett antal variabler, så som val av råmaterial och bränslen optimeras råmjölsrecept mot önskade mål.

Verktøget kan efterhand byggas på med fler möjligheter av materialval och bränsletyper och begränsningsparametrar. Beräkningarna beräknar ett råmjölsrecept baserat på lägsta kostnad för tillverkning där valda variablers min- och maxvärde specificeras. Efter utförda optimeringsberäkningar kan resultaten processas vidare för att t.ex. beräkna CO₂-emissioner för cementtillverkning med slaggar som råmaterial.

WP2.3 Sekundära egenskaper hos cementklinker tillverkad med slagg.

Baserat på försök med slagg som råmaterial så har CO₂-besparingar för produkten beräknats ur ett livscykelperspektiv. Råmaterialbesparing har kalkylerats utifrån minskat karbonat innehåll vilket vidare baserats på kemiska analyser av ingående material. Bränslebesparing har beräknats utifrån minskad bränslemängd använt under försöket.

Klimatbesparingen att använda slaggcement är 12,8% per ton producerad anläggningscement eller 10 kton CO₂ för en 15 lång plattambro.

Slutsatser, nyttiggörande och nästa steg

Den övergripande slutsatsen från projektet är att slagg från malmbaserad ståltillverkning har egenskaper som i många fall direkt kan utnyttjas vid cementtillverkning. Besparing på upp till 15 % av de totala utsläppen av CO₂ har under fullskaleförsöken uppnåtts. Totalt har 17 % av den ingående materialmängden bestått av slagg. Fullt implementerat ligger besparingspotentialen CO₂-mässigt på dryga 0.5Mton årligen. Masugnsslaggen som använts i försöken har använts direkt utan någon anpassning av sammansättning medan en specialtillverkad LD-slagg tagit fram. Det torde därför finnas en stor potential att öka mängden slagg, om det finns en möjlighet att anpassa sammansättningen av slaggerna ytterligare, självklart utan att äventyra kvaliteten på det stål som framställs. Den stora utmaningen slagginnehållsmässigt är fortfarande de förhöjda halterna av magnesium-, krom- och vanadinoxid.

Projektet har uppnått samtliga uppställda mål och de förväntningar som fanns vid projektstart. Full effekt av resultaten kan inte nås efter detta projekt men en mycket bra grund är lagd för vidareutveckling av de vetenskapliga resultaten och för fortsatt

utprovning kring lämpliga materialblandningar. I ett tidsperspektiv om 5-10 år efter projektets avslutande borde värdekedjan ha öppnats tillräckligt för att resurseffektiviteten ska märkas av.

Projektet har bidragit till uppfyllandet av visioner som finns i SIO-programmet definierat som hållbart erbjudande, hållbar användning samt hållbart cirkulationssystem. Projektet har inte minst levererat ny kunskap om material som kan bli tillgängliga för samhället och därmed minskad miljöpåverkan. Då gäller det inte bara industrins egen påverkan utan också andra sektorer som kan nyttja slaggklinkercement och på så sätt uppnå olika miljömål.

Projektet har kontinuerligt arbetat med att återföra den vetenskapliga kunskapen in i företagen, framförallt när det gäller drift och produktutveckling. Ytterligare forskningsinsatser krävs för att få full effekt på de förslag som projektet arbetat med. Det gäller viss typ av grundforskning om slaggers egenskaper, tillverkning och industriell användning innan slaggklinkercement som unik produkt kan presenteras på den svenska marknaden. Fortsatt forskning inom området borde förslagsvis innehålla följande:

- Metoder att styra processer vid ståltillverkningen och cementtillverkningen så att slaggers och andra råmaterials sammansättning och egenskaper uppnår miljö- och affärsmässiga fördelar för cementtillverkning, framförallt med avseende på magnesium-, krom- och vanadinoxid.
- Fortsatta studier kring hur spårelements fördelningen i råmaterialen (kalksten, slagg och sand) påverkar cementets slutgiltiga egenskaper.
- Fortsatta studier kring materialhantering, allt från transport till hur slaggen på bästa sätt tas in i befintlig process.
- Fler och längre fullskaleförsök där inverkan på stål- och cementprocessen kan undersökas noggrannare.
- Undersöka potentialen med andra restmaterial.

Publikationslista

Erik Viggh, Dan Boström och Bodil Wilhelmsson, Raw meal and slag reactions during cement clinker formation, 15:th International Congress on the Chemistry of Cement, Prague, Czech Republic, September 16-20, 2019.

Erik Viggh, Matias Eriksson, Bidil Wilhelmsson och Rainer Backman, Early formation of belite in cement clinker raw materials with slag, Manuscript.

Projektkommunikation

Resultaten från studien har spridits via kontakter, branschorganisationer samt inom företagen. Resultaten har även presenterats på internationella konferenser och i vetenskapliga artiklar.

Referenser

Hökfors B (2015) "Blast furnace slag as raw material in cement clinker production" Internal report Mistra Closing the Loop 1.

Hökfors B, Backman R, Boström D, Vigg E (2015) "On the phase chemistry of Portland Cement" *Advances in Cement Research* (27)1, 50-60.

Taylor H F W, *Cement Chemistry* 2nd Edition, (1997), Thomas Telford, ISBN 0 7277 2592 0.

Monshi A, Asgarani K M (1999) Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone, *Cement and Concrete Research* (29), 1373-1377.

Tsakiridis P E, Papadimitriou S, Tsivilis S, Koroneos C (2008) "Utilisation of steel slag for Portland cement clinker production" *Journal of Hazardous Materials* (152) 805-811.

Eriksson E (2012) "Dolomite as flux in the LD-converter and its effect on the dephosphorization" LTU-EX-2012-36104060.pdf.

Bilagor

Administrativ bilaga

Hållbarhetsanalys