

## Εισαγωγή σκωριών EAFS στο μίγμα A! υλών για την παραγωγή τσιμεντών μπελιτικού τύπου

**Δ. Κουμπούρη, Α. Χριστογέρου, Γ. Ν. Αγγελόπουλος\***

*Εργαστήριο Υλικών και Μεταλλουργίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή Πανεπιστημίου Πατρών, 26500 Ρίο, \*angel@chemeng.upatras.gr*

*Λέξεις κλειδιά: Αξιοποίηση μεταλλουργικών σκωριών, μπελιτικά τσιμέντα, τσιμέντα blended*

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ:** Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η αξιοποίηση σκωρίας κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου (Electric Arc Furnace Slag, EAFS), στην παραγωγική διαδικασία τσιμέντου μπελιτικού τύπου. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν τέσσερα μίγματα τσιμέντου BC, BC5, BC10 και BC20 (0, 5, 10 και 20% κ.β προσθήκη EAFS). Η εκτίμηση των μιγμάτων έγινε βάση των σχέσεων του Bogue. Ως κατάλληλη θερμοκρασία έψησης επιλέχθηκαν οι 1380°C. Τα τελικά προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με αναλύσεις XRD και SEM, μετρήθηκαν οι φυσικές τους ιδιότητες, όπως η ειδική επιφάνεια, η απαίτηση σε νερό, ο χρόνος πήξης και οι αναπτυσσόμενες αντοχές, σύμφωνα με το EN-196. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αύξηση της EAFS στο μείγμα των A! υλών μειώνει τις αντοχές και τον χρόνο πήξης. Τέλος παρασκευάστηκαν έξι “blended” τσιμέντα με ανάμειξη τσιμέντου τύπου Portland και BC, BC5 και BC10 σε διάφορα ποσοστά. Αυτά παρουσίασαν τιμές αντοχών συγκρίσιμες με αυτές του τσιμέντου αναφοράς τύπου Portland.

## Introduction of EAF slag in the raw material mill for the production of belite cement

**D. Koumpouri, A. Christogerou, GN Angelopoulos\***

*Laboratory of Materials and Metallurgy, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering University of Patras, 26500 Rio, \*angel@chemeng.upatras.gr*

*Keywords: Valorization of metallurgical slags, belite cements, blended cements*

**ABSTRACT:** The aim of this study is the valorization of electric arc furnace slag (Electric Arc Furnace Slag, EAFS) as a raw material for the production of belite cement. Four cement mixtures were prepared and studied BC, BC5, BC10 and BC20 (0, 5, 10 and 20 wt% EAFS addition). The cement mixtures were estimated by the Bogue equations. The appropriate firing temperature was chosen to be 1380°C. The final products were characterized by means of XRD and SEM analysis and their physical properties such as Blaine, water demand, setting time and compressive strength were determined according to EN-196. The results indicate that increasing the amount of EAFS's in the raw materials mix leads to reduced compressive strength and setting time values of the cement. Finally, six blended cements were prepared by replacing typical Portland cement (OPC\_42.5N) with different amounts of BC, BC5 and BC10. The so-obtained blended cements presented compressive strength values comparable to the reference one.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παγκόσμια παραγωγή σε σκωρία χάλυβα ανέρχεται στους 50 Mt ετησίως ενώ στην Ευρώπη η ετήσια παραγωγή είναι 12 Mt (I. Akln Altun, κ.α, 2002). Σήμερα περισσότερο από το 40% της παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα πραγματοποιείται σε κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου (ISI Steel Statistical Yearbook, 2004) η ετήσια παραγωγή των οποίων είναι 20 Mt ενώ στην Ελλάδα η ετήσια παραγωγή σκωρίας EAF (Electric Arc Furnace Slag) κυμαίνεται από 0.3 Mt έως 0.4 Mt. Τα κύρια περιβαλλοντικά προβλήματα, που σχετίζονται με την απόθεση και τη διάθεση των σκωριών, είναι η κονιοποίηση (dusting) τους καθώς και η απελευθέρωση εκλουσμάτων.

Επιπλέον οι βιομηχανίες τσιμέντου παγκοσμίως παρήγαγαν 3.3 Gt τσιμέντου το 2010. Στην Ελλάδα λειτουργούν 8 εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου η συνολική παραγωγή των οποίων το 2008 ανήλθε στους 14.6 Mt από περίπου 21Mt A! υλών. Παγκοσμίως οι βιομηχανίες τσιμέντου συμμετέχουν σε ποσοστό 5% στις συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές CO<sub>2</sub> στο περιβάλλον (E. Worrell, κ.α, 2001.). Αυτό οφείλεται τόσο στη χρήση καυσίμων για την παραγωγή της απαιτούμενης ενέργειας, όσο και στη βασική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την παραγωγή τσιμέντου, δηλαδή την διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου.

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η αξιοποίηση σκωρίας κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου της χαλυβουργίας «SOVEL» (θυγατρική της «ΣΙΔΕΝΟΡ»), της οποίας η ετήσια παραγωγή σε EAFS ανήλθε στους 97.5 kt, για την παραγωγή τσιμέντων μπελιτικού τύπου. Τα μπελιτικά τσιμέντα είναι ένας τύπος τσιμέντου, στο οποίο έχει στραφεί το επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία 20 χρόνια (J.H Sharp, κ.α,1999/ J.F Young, κ.α, 2004). Τα τσιμέντα αυτά χαρακτηρίζονται σαν φιλικά προς το περιβάλλον λόγω της μειωμένης ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή τους και της ελάττωσης του παραγόμενου CO<sub>2</sub> σε σχέση με τα συμβατικά τσιμέντα Portland αλιτικού τύπου (J. Stark, κ.α, 1981/ J. Barrett, κ.α, 1995/ P.C. Hewlett, 1998). Σήμερα στην βιομηχανία τσιμέντου απορροφάται λιγότερο από το 1% των παραγόμενων σκωριών, συνεπώς η αξιοποίηση τους θα έχει θετικό αντίκτυπο στη ζήτηση A! υλών από την τσιμεντοβιομηχανία. Οι απορριπτόμενες ποσότητες σκωρίας καθώς και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν από αυτές αναμένεται να μειωθούν. Επιπλέον, θα επιτευχθεί ελάττωση του εκπεμπόμενου CO<sub>2</sub> λόγω της μείωσης της ενεργειακής κατανάλωσης των κλιβάνων και της διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου καθώς στη σκωρία EAFS δεν παρουσιάζονται ανθρακικές ενώσεις.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για την προετοιμασία των μιγμάτων χρησιμοποιήθηκαν σκωρία κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου της χαλυβουργίας «SOVEL» καθώς και ασβεστόλιθος και αργιλικός σχιστόλιθος ως φορείς ασβεστίου και πυριτίου αντίστοιχα. Παρασκευάστηκαν, ένα μίγμα αναφοράς με 0% κ.β σε σκωρία (BC) και τρία μίγματα με 5, 10 και 20% κ.β σε σκωρία (BC5, BC10 και BC20 αντίστοιχα). Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εψησιμότητας στους 1280°C, 1300°C, 1320°C, 1350°C, 1380°C και 1400°C, με χρόνο παραμονής 40min και ακολούθησε ταχεία ψύξη με θραύση σε ρεύμα πεπιεσμένου αέρα. Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων επιλέχθηκε ως κατάλληλη θερμοκρασία έψησης οι 1380°C. Το παραγόμενο κλίνκερ συναλέστηκε με 5% γύψο προκειμένου να παραχθεί το τελικό τσιμέντο. Τα ποσοστά των ορυκτολογικών φάσεων εκτιμήθηκαν από τις σχέσεις του Bogue, ενώ η ορυκτολογική σύσταση και μικροδομή τους αναλύθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD), οπτική μικροσκοπία, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και μικροανάλυση (SEM/EDS) αντίστοιχα. Η ειδική επιφάνεια των παραγόμενων τσιμέντων (Blaine) μετρήθηκε σύμφωνα με το EN 196-6. Ο χρόνος πήξης και η απαίτηση σε νερό υπολογίστηκε

σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-3. Οι αντοχές προσδιορίστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1. Τέλος παρασκευάστηκαν “blended” τσιμέντα με ανάμειξη τσιμέντου τύπου Portland και BC, BC5 και BC10 σε ποσοστό από 20 έως 80%.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

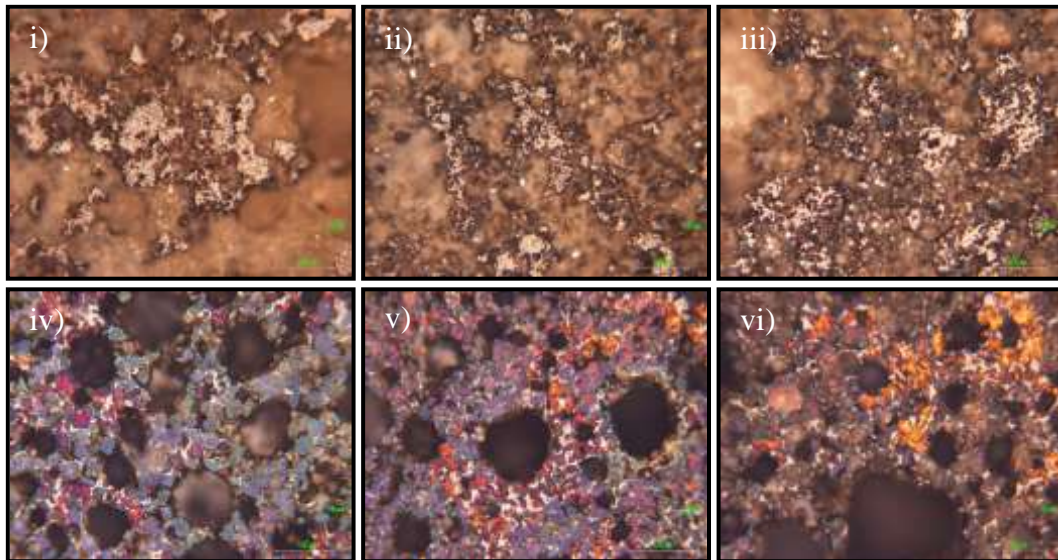
Για την εκτίμηση των ποσοστών των ορυκτολογικών φάσεων στα παραγόμενα κλίνκερ BC, BC5, BC10 και BC20 (0, 5, 10 και 20% κ.β. προσθήκη σε EAFS) χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις του Bogue. Ο παραγωγικός δείκτης LSF διατηρήθηκε μεταξύ 78-80%, ώστε το ποσοστό του μπελίτη των παραγόμενων κλίνκερ να διατηρηθεί σε υψηλά ποσοστά ( $C_2S > 40\%$ ).

**Πίνακας 1.** Ορυκτολογικές φάσεις και δείκτες των παραγόμενων κλίνκερ.

	<b>BC</b>	<b>BC5</b>	<b>BC10</b>	<b>BC20</b>
<b>% C<sub>3</sub>S*</b>	27.37	22.50	17.50	27.10
<b>% C<sub>2</sub>S*</b>	55.04	56.00	57.50	41.73
<b>% C<sub>3</sub>A*</b>	9.12	7.50	6.00	2.41
<b>% C<sub>4</sub>AF*</b>	8.47	14.00	19.00	28.76
<b>Παραγωγικοί Δείκτες</b>				
<b>LSF</b>	80.00	79.00	78.00	82.50
<b>SM</b>	1.87	2.47	1.96	0.73
<b>AM</b>	3.29	1.26	1.00	1.32

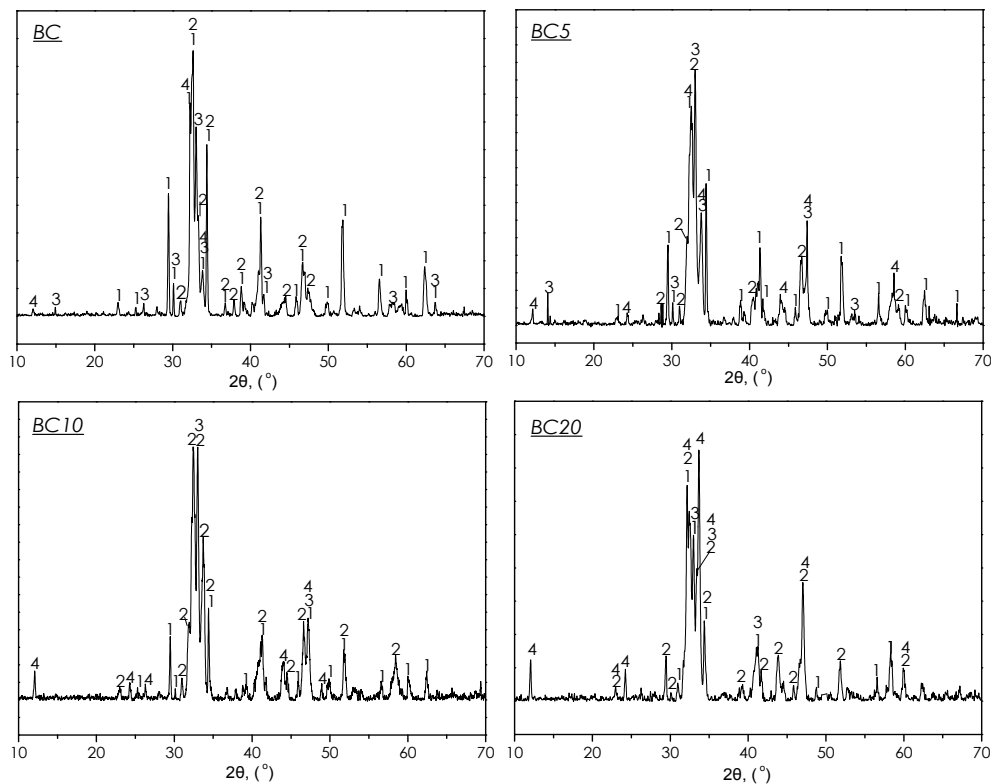
\* υπολογισμός από τις σχέσεις του Bogue

Στην εικόνα 1 παρατίθενται εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο του BC10 για έξι διαφορετικές θερμοκρασίες δοκιμών ενησιμότητας (δείγματα μετά από λείανση και χημική προσβολή με nital 1%). Παρατηρείται ότι στη θερμοκρασία 1280°C δεν υπάρχει σχηματισμός κόκκων C<sub>2</sub>S ή C<sub>3</sub>S αλλά μόνο άμορφης φάσης. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας (1300°C και 1320°C) αρχίζει ο σχηματισμός του μπελίτη, που εμφανίζεται σε σφαιρική μορφή και με μπλε απόχρωση. Από τους 1350°C και μετά ο μπελίτης παρουσιάζεται πιο καλά σχηματισμένος με μεγαλύτερες διαστάσεις, με φυλλοειδή (lamellas) μορφή, σε μπλε και χρυσό/καφέ αποχρώσεις. Ο σχηματισμός του αλίτη είναι πιο ξεκάθαρος στις θερμοκρασίες 1380°C και 1400°C σε γωνιώδεις κρυστάλλους μπλε και χρυσής απόχρωσης. Τέλος η αργλική και φερριτική φάση παρουσιάζεται ως μήτρα (γκρι απόχρωσης) γύρω από τους κρυστάλλους του μπελίτη και του αλίτη. Παρόμοιες εικόνες παρουσιάζουν και τα δείγματα BC, BC5, και BC20. Ως συνέπεια των παραπάνω επιλέχθηκε ως θερμοκρασία ένησης για όλους τους τύπους κλίνκερ οι 1380°C. Το ποσοστό ελευθέρως ασβέστου μετρήθηκαν με τη μέθοδο της αιθυλενογλυκόλης (ASTM C 114-03) και σε όλες τις περιπτώσεις βρέθηκε <1%.



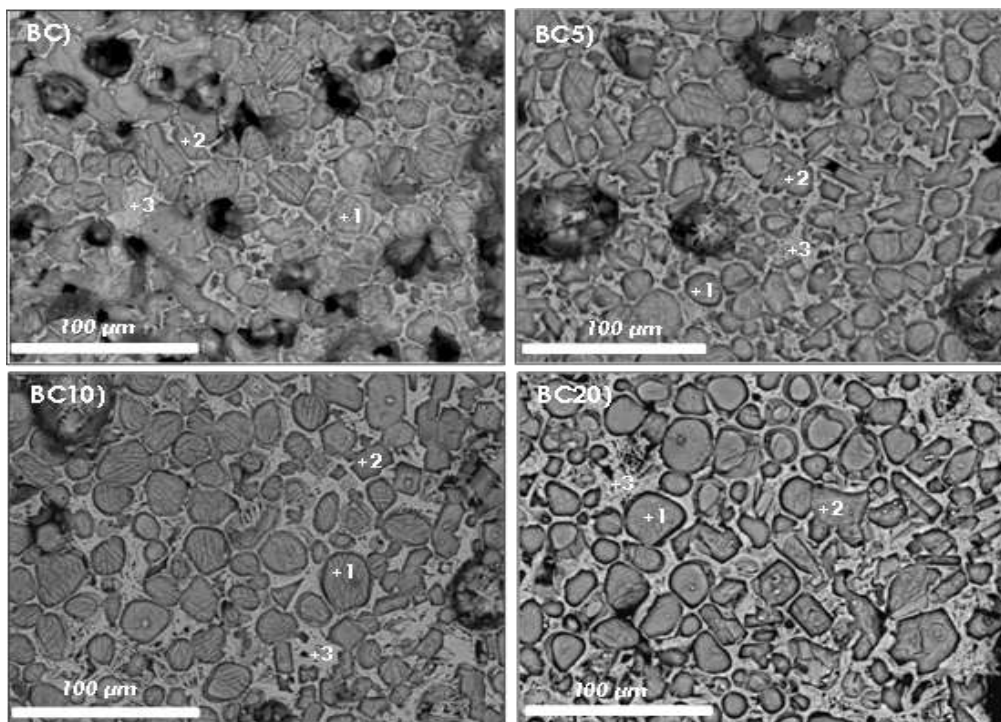
Εικόνα 1. Μικροδομή παραγόμενων κλίνκερ BC10 σε θερμοκρασίες μετά από λείανση και χημική προσβολή με nital 1% ( $\times 200$ ): i)1280°C, ii)1300°C, iii)1320°C, iv)1350°C, v)1380°C και vi)1400°C.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση της ορυκτολογικής σύστασης των κλίνκερ BC, BC5, BC10 και BC20 με θερμοκρασία έψησης 1380°C (εικόνα 2). Οι κρυσταλλικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν είναι ο αλίτης ( $C_3S$ ), ο μπελίτης ( $C_2S$ ), το αργιλικό τριασβέστιο ( $C_3A$ ) και σιδηραργιλικό τετρασβέστιο ( $C_4AF$ ). Τα αποτελέσματα έρχονται σε αρκετή συμφωνία με τις προβλεπόμενες φάσεις από τις εξισώσεις του Bogue.



Εικόνα 2. Ακτινογράμματα XRD των παραγόμενων κλίνκερ (1. $C_3S$  2. $C_2S$  3. $C_3A$  4. $C_4AF$ ).

Στην εικόνα 3 παρουσιάζονται εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για τους τέσσερις τύπους κλίνκερ BC, BC5, BC10 και BC20. Και στις δυο περιπτώσεις είναι εμφανής ο καλά σφαιρικά σχηματισμένος κρύσταλλος του μπελίτη (σημείο1) καθώς και ο γωνιώδης κρύσταλλος του αλίτη (σημείο2). Επίσης φαίνεται καθαρά η αργιλοφερριτική φάση, η οποία παρουσιάζει μικροκρυσταλλική δομή (σημείο3). Πραγματοποιήθηκε μικροανάλυση στους σφαιρικούς και γωνιώδεις κρυστάλλους καθώς και στη μήτρα που τους περιβάλλει. Τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης έδειξαν ότι η αναλογία Ca/Si είναι 2/1 και 3/1 στους σφαιρικούς και γωνιώδεις κρυστάλλους αντίστοιχα, ενώ στη μήτρα γύρω από αυτούς η περιεκτικότητα σε Al και Fe πιστοποιεί τον αργιλοφερριτικό της χαρακτήρα.



Εικόνα 3. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (×500)

Η ειδική επιφάνεια (Blaine) των παραγόμενων τσιμέντων που παρασκευάστηκαν με συνάλεση 95% κλίνκερ με 5% βιομηχανικό γύψο που πραγματοποιήθηκε σε πλανητικό σπαστήρα για χρόνο <2min και στις δυο περιπτώσεις. Τα αποτελέσματα του Blaine παρατίθεται στον πίνακα 2, μαζί με την απαίτηση σε νερό, το χρόνο πήξης και τη σταθερότητα. Η απαίτηση σε νερό ήταν η ίδια αλλά παρατηρήθηκε διαφορά στον χρόνο έναρξης πήξης. Το BC5 παρουσίασε χρόνο έναρξης πήξης μεγαλύτερο από 2h. Αντίθετα το BC20 μπορεί να χαρακτηριστεί ταχύπηκτο καθώς η έναρξη πήξης πραγματοποιήθηκε στα 20min και το τέλος πήξης πραγματοποιήθηκε πολύ γρήγορα και δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί.

Πίνακας 2. Φυσικές ιδιότητες παραγόμενων τσιμέντων.

	<b>BC</b>	<b>BC5</b>	<b>BC10</b>	<b>BC20</b>
<b>Ειδική επιφάνεια (cm<sup>2</sup>/g)</b>	4000	4080	4057	4052
<b>Έναρξη πήξης (min)</b>	240	170	20	<1
<b>Απαίτηση σε νερό (%)</b>	27.6	27,6	27,6	δ.π.*
<b>Σταθερότητα (mm)</b>	1	1	1	1

\*δ.π.: δεν προσδιορίστηκε

Στη συνέχεια εξετάστηκαν οι αντοχές (πίνακας 3) των τσιμέντων BC, BC5, BC10 και BC20 στο χρονικό διάστημα των 28 ημερών. Όπως ήταν αναμενόμενο για τσιμέντα μπελιτικού τύπου οι πρώιμες αντοχές είναι αρκετά μειωμένες σε σχέση με αυτές του OPC. Για το BC, οι αντοχές στις 2 ημέρες ήταν 6.5 MPa ενώ τα BC5, BC10 και BC20 παρουσίασαν ακόμη πιο μειωμένες τιμές αντοχών ίσες με 2.5 MPa, 1.6 MPa και 1.7 MPa αντίστοιχα. Για τις 28 ημέρες τα αποτελέσματα για τα BC, BC5, BC10 και BC20 ήταν 47.5 MPa, 46.6 MPa, 42.8 MPa και 35.5 MPa αντίστοιχα, που είναι συγκρίσιμα με το OPC CEM I 32.5N (32.5 MPa έως 52.5 MPa) σύμφωνα με το EN 197-1. Οι μειωμένες πρώιμες αντοχές όπως και στην περίπτωση της ταχείας πήξης αποδίδεται στον εκτεταμένο σχηματισμό φερριτικής φάσης αλλά και της μειωμένης περιεκτικότητας σε αλίτη. Το BC παρουσιάζει υψηλότερες τιμές πρώιμων αντοχών λόγω του υψηλότερου ποσοστού σε C<sub>3</sub>S και C<sub>3</sub>A, σε σύγκριση τα υπόλοιπα τσιμέντα.

Πίνακας 3. Ανάπτυξη αντοχών παραγόμενων τσιμέντων μπελιτικού τύπου

<b>Τύπος τσιμέντου</b>	<b>Αντοχή (MPa)</b>		
	<b>2 ημέρες</b>	<b>7 ημέρες</b>	<b>28 ημέρες</b>
<b>BC</b>	6.6	19.0	47.5
<b>BC5</b>	2.5	8.3	46.6
<b>BC10</b>	1.6	5.0	42.8
<b>BC20</b>	1.7	4.1	35.5

Τέλος παρασκευάστηκαν 6 blended τσιμέντα, δυο με ανάμιξη 80% OPC\_42.5N και 20% BC και BC5, και τέσσερα με ανάμιξη 20%, 40%, 60% και 80% BC10 με OPC\_42.5N σε κατάλληλο ποσοστό. Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν οι αντοχές τους για 2, 7 και 28 ημέρες με βάση το πρότυπο EN 196-1, τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Ανάπτυξη αντοχών παραγόμενων μπελιτικού τύπου

<b>Ποσοστό ανάμιξης</b>	<b>Αντοχή (MPa)</b>		
	<b>2 ημέρες</b>	<b>7 ημέρες</b>	<b>28 ημέρες</b>
<b>100OPC</b>	21.0-25.0	36.0-40.0	47.0-53.0
<b>80OPC/20BC</b>	18.0	26.2	47.3
<b>80OPC/20BC5</b>	17.8	27.8	48.0
<b>80OPC/20BC10</b>	18.0	28.3	48.8
<b>60OPC/40BC10</b>	16.0	35.0	57.0
<b>40OPC/60BC10</b>	9.3	25.1	54.1
<b>20OPC/80BC10</b>	4.2	15.1	53.4

Τα τσιμέντα με 20% BC, BC5 και BC10 παρουσιάζουν ίδια συμπεριφορά στην ανάπτυξη των αντοχών. Οι μειωμένες πρώιμες αντοχές οφείλονται στο μειωμένο ποσοστό αλίτη σε σχέση με το OPC. Αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε BC10 παρατηρείται περαιτέρω μείωση των αντοχών στις 2 ημέρες. Για το τσιμέντο με 40% διαπιστώθηκε αύξηση των αντοχών στις 7 (35 MPa) και 28 (57 MPa) ημέρες, οι οποίες βρίσκονται εντός ή υπερβαίνουν τα όρια αντοχών του OPC, αντίστοιχα. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε BC10 παρατηρείται μείωση των αντοχών ιδιαίτερα για τις 7 ημέρες, όπου οι τιμές βρίσκονται εκτός του κατώτατου ορίου σε σύγκριση με το OPC. Για τις 28 μέρες οι αντοχές μειώθηκαν αλλά παραμένουν σε επιθυμητά επίπεδα.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, η σκωρία EAF μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως A! ύλη για την παραγωγή τσιμέντων μπελιτικού τύπου.

Τα εν λόγω τσιμέντα χαρακτηρίζονται φιλικά προς το περιβάλλον (“Green cements”) λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας έψησης (1380°C) και του χαμηλότερου ποσοστού ασβεστολίθου (χαμηλότερες εκπομπές CO<sub>2</sub>) που χρησιμοποιείται σε σχέση με τα τσιμέντα τύπου Portland. Επίσης με τη χρήση της σκωρίας ως A! ύλης περιορίζεται η ζήτηση και λατόμηση φυσικών πρώτων υλών.

Αυξάνοντας την ποσότητα της σκωρίας EAF στο μίγμα A! υλών, ευνοείται ο σχηματισμός C<sub>2</sub>S (μπελίτη) και C<sub>4</sub>AF σε αντίθεση με το σχηματισμό του C<sub>3</sub>S (αλίτη).

Τα παραγόμενα μπελιτικά τσιμέντα υστερούν σε πρώιμες αντοχές όπως ήταν αναμενόμενο. Εντούτοις, τα αποτελέσματα των αντοχών για τις 28 ημέρες που για τα BC, BC5, BC10 και BC20 είναι 47.5 MPa, 46.6 MPa, 42.8 MPa και 35.5 MPa αντίστοιχα πληρούν τις προϋποθέσεις για ένταξή τους στην κατηγορία OPC CEM I 32.5N.

Η ταχεία πήξη που παρατηρήθηκε με την προσθήκη της σκωρίας είναι αποτέλεσμα της εκτεταμένης δημιουργίας φερριτικής φάσης και της άμεσης κατανάλωσης του προστιθέμενου γύψου από αυτήν.

Τα blended τσιμέντα έδωσαν βελτιωμένες συνολικά αντοχές, αν και σε αυτή την περίπτωση οι πρώιμες αντοχές υστερούσαν σε σχέση με το τσιμέντο ανάμιξης (OPC\_42.5N).

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα αυτή υποστηρίζεται από το πρόγραμμα Καραθεοδωρής 2010 του Παν/μιου Πατρών “Μελέτη παραγωγής «Πράσινων Τσιμέντων» από Ελληνικά Βιομηχανικά Απόβλητα”.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

I. Akln Altun, Y. Ismail (2002). “Study on steel furnace slags with high MgO as additive in Portland cement”, Cem. Concr. Res. 32 1247–1249.).

IISI Steel Statistical Yearbook (2004). Brussel, Belgium: International Iron and Steel Institute. <http://www.worldsteel.org/>

E. Worrell, L. Price, C. Hendricks and L. Ozawa Meida (2001). Annual Review of Energy and Environment, Vol 26.

J.H Sharp, C.D Lawrence and R. Yang (1999). Calcium sulfoaluminate cements-low energy cements, special cements or what?, Advances in Cement Research 11 3-13.

J.F Young M.U Khan Afridi (2004). Innovative Cements, in: J.I. Bhatti, F.M. Miller, S.H. Kosmatka, Innovations in Portland Cement Manufacturing, first ed., Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA.

J. Stark, A. Müller, R. Schrader, K. Rümpler (1981). *Zement-Kalk-Gips* 34, 476-481.

J. Barrett (1995). *Spectrochimica Acta*, A 51, 415-417.

P.C. Hewlett (1998). *LEA'S Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edition, Elsevier Science & Technology Books.