

ΜΕΛΕΤΗ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ ΘΕΙΟΑΛΟΥΜΙΝΙΚΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΜΕ ΠΑΡΑΛΛΗΛΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Σ. Παπαϊωάννου^{1*}, Δ. Κουμπούρη², Π. Τσακίριδης³, Ν. Κασιώτης¹, Μ. Μπεάζη-Κασιώτη¹

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

²Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Αθήνα, Ελλάδα

³Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Αθήνα, Ελλάδα

(*s.papaioannou@inn.demokritos.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της ανάπτυξης των μηχανικών ιδιοτήτων εμπορικού θειοαλουμινικού τσιμέντου (CSA - Calcium Sulfoaluminate Cement) με αντικατάσταση 20% συμπληρωματικών υλικών (ποζολάνη και σκωρία υψικαμίνου) και έγινε σύγκριση με αντίστοιχα δείγματα τσιμέντου Πόρτλαντ (OPC). Επίσης, πραγματοποιήθηκε θερμοδυναμική προσομοίωση της ενυδάτωσης του CSA τσιμέντου μέσω του λογισμικού GEMS (Gibbs Energy Minimization Software), κατά την οποία υπολογίστηκε το ποσοστό των ενυδατωμένων φάσεων του τσιμέντου που σχηματίζονται σε συνάρτηση με τη ποσότητα συμπληρωματικού υλικού (ποζολάνη, σκωρία υψικαμίνου) που αντικαθιστά το τσιμέντο.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το καθαρό CSA τσιμέντο ανέπτυξε υψηλότερες πρώιμες και τελικές αντοχές (>80MPa) σε σχέση με το OPC. Μετά από αντικατάσταση 20% CSA τσιμέντου με ποζολάνη και σκωρία υψικαμίνου παρατηρήθηκε ότι η αντοχή του παραμένει υψηλότερη από αυτή του καθαρού τσιμέντου OPC, επιτρέποντας την περεταίρω αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης. Αναφορικά με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, φαίνεται ότι η αντικατάσταση μεγαλύτερου ποσοστού CSA τσιμέντου με ποζολάνη οδηγεί σε βελτίωση των αντοχών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου ξεπέρασε τους 4.6 δισεκατομμύρια τόνους το 2015^[1] και αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά στο μέλλον^[2, 3]. Η διεργασία παραγωγής του OPC είναι ιδιαίτερα ενεργοβόρα και έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων CO₂ στην ατμόσφαιρα. Κύριες πηγές εκπομπής CO₂ είναι η αντίδραση διάσπασης του CaCO₃ προς CaO κατά την έψηση των πρώτων υλών (CaCO₃→CaO + CO₂), και η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ορυκτών καυσίμων ώστε να επιτευχθεί η θερμοκρασία έψησης (~1450°C) που απαιτείται για τον σχηματισμό του αλίτη (C₃S), της κύριας ορυκτολογικής φάσης του OPC^[4, 5].

Μία πολλά υποσχόμενη λύση για τη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος του τσιμέντου αποτελούν τα θειοαλουμινικά τσιμέντα (CSA), κύρια φάση των οποίων είναι ο γελεμίτης (C₄A₃Ŝ)^[6] (C: CaO, S: SiO₂, A: Al₂O₃, Ŝ: SO₃, F: Fe₂O₃, M: MgO, H: H₂O). Κατά την παραγωγή του γελεμίτη απελευθερώνονται 216kg CO₂ ανά τόνο κλίνκερ, πολύ μικρότερη ποσότητα από εκείνη που απελευθερώνεται κατά την παραγωγή του αλίτη (579kg CO₂ /τόνο κλίνκερ)^[1]. Οι κύριες πρώτες ύλες για την παραγωγή CSA τσιμέντων είναι ο ανυδρίτης/γύψος, ο ασβεστόλιθος και ο βωξίτης^[7]. Η θερμοκρασία παραγωγής τους είναι περίπου 1250°C, 200°C χαμηλότερη από αυτή του OPC, συνεισφέροντας σημαντικά στην εξοικονόμηση καυσίμων και στη μείωση των εκπομπών CO₂^[8]. Παρόλα αυτά, αν και τα CSA τσιμέντα είναι φιλικότερα προς το περιβάλλον και παρουσιάζουν υψηλή απόδοση, το κόστος τους παραμένει υψηλό εξαιτίας των περιορισμένων πρώτων υλών (πηγές αλουμινίου και θεικών). Έτσι, βιομηχανικά παραπροϊόντα και φυσικοί πόροι που παραμένουν ανεκμετάλλευτοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συμπληρωματικά υλικά ώστε να μειώσουν το κόστος και παράλληλα να συνεισφέρουν στην περεταίρω μείωση των εκπομπών CO₂. Ωστόσο, η αντικατάσταση του τσιμέντου με συμπληρωματικά υλικά έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας των δραστικών φάσεων και κατά συνέπεια την υποβάθμιση των

αντοχών^[9, 10, 11].

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι να μελετηθεί η επίπτωση του τύπου και του ποσοστού αντικατάστασης των συμπληρωματικών υλικών στις μηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου, ώστε να μεγιστοποιηθεί η αξιοποίησή τους χωρίς να υποβαθμίζονται οι ιδιότητες του τσιμέντου. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε μελέτη της ανάπτυξης των μηχανικών ιδιοτήτων εμπορικού CSA τσιμέντου με αντικατάσταση 20% συμπληρωματικών υλικών (ποζολάνη και σκωρία υψικαμίνου) και έγινε σύγκριση με αντίστοιχες συνθέσεις τσιμέντου OPC. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε θερμοδυναμική προσομοίωση της ενυδάτωσης του CSA τσιμέντου μέσω του λογισμικού GEMS (Gibbs Energy Minimization Software), κατά την οποία υπολογίστηκε το ποσοστό των ενυδατωμένων φάσεων του τσιμέντου που σχηματίζονται σε συνάρτηση με τη ποσότητα συμπληρωματικού υλικού (ποζολάνη, σκωρία υψικαμίνου) που αντικαθιστά το τσιμέντο. Η προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε ως θεωρητική ένδειξη για τον καλύτερο σχεδιασμό μελλοντικών πειραμάτων που αποσκοπούν στη εύρεση του βέλτιστου ποσοστού αξιοποίησης κάθε συμπληρωματικού υλικού.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υλικά

Το CSA τσιμέντο που μελετήθηκε ανήκει στην κατηγορία προϊόντων Calumex C.S.A της βιομηχανίας CALTRA NEDERLAND BV. Ως συμπληρωματικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν σκωρία υψικαμίνου και φυσική ποζολάνη από την Νίσυρο. Ως τσιμέντο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο OPC CEM I 42.5R της βιομηχανίας TITAN.

Πειραματική διαδικασία

Η χημική και ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών χαρακτηρίστηκε μέσω της ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων Χ (XRF) και της περίθλασης ακτίνων Χ (XRD/QXRD). Οι μετρήσεις περιθλασιμετρίας πραγματοποιήθηκαν σε εύρος μοιρών 2–70° (2θ), με ακτινοβολία CuKα τάσης 40 kV και έντασης 35 mA, με 0.03°/3 sec step. Η ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των φασμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Rietveld, μέσω της χρήση του λογισμικού TOPAS 5® (Bruker-AXS).

Πρώτο στάδιο της παρούσας εργασίας αποτελεί η μελέτη της επίδρασης της αντικατάστασης 20% εμπορικού CSA τσιμέντου με συμπληρωματικά υλικά στις μηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου. Αντίστοιχες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε δοκίμια τσιμέντου OPC. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν συνοψίζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Δείγματα θειοαλουμινικού τσιμέντου προς μελέτη.

Δείγμα	Περιεκτικότητα (%wt.)				
	Τσιμέντο CSA	Τσιμέντο Πόρτλαντ	Ποζολάνη <i>P: pozzolan</i>	Σκωρία υψικαμίνου <i>BFS: blast furnace slag</i>	Πυριτική άμμος <i>SS: silica sand</i>
CSA	100				
CSA_P	80		20		
CSA_BFS	80			20	
CSA_SS	80				20
CEM		100			
CEM_P		80	20		
CEM_BFS		80		20	
CEM_SS		80			20

Οι αντοχές των δειγμάτων αξιολογήθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1 και η αναλογία νερού προς τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.5. Τα δείγματα διατηρήθηκαν σε λουτρό νερού στους 20 °C και ακολούθησε ο προσδιορισμός των αντοχών τους για χρόνους ενυδάτωσης 2, 7 και 28 ημέρες.

Δεύτερο μέρος της παρούσας μελέτης αποτελεί η θερμοδυναμική προσομοίωση της ενυδάτωσης του CSA τσιμέντου μέσω του λογισμικού GEMS, το οποίο αναπτύχθηκε το 1996 από ομάδα ερευνητών του Paul Scherrer Institut και του ETH Zurich. Λαμβάνοντας υπόψη τις κινητικές εξισώσεις που περιγράφουν την ενυδάτωση του κλίνκερ μπορεί να πραγματοποιηθεί ποιοτική και ποσοτική εκτίμηση των φάσεων που σχηματίζονται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου. Σύμφωνα με αυτό το λογισμικό, βασιζόμενοι στη σύσταση του τσιμέντου και του συμπληρωματικού υλικού που επιλέχθηκε, είναι δυνατός ο υπολογισμός των ποσοτήτων των ενυδατωμένων φάσεων που σχηματίζονται, σε συνάρτηση με το ποσοστό προσθήκης του συμπληρωματικού υλικού. Τα αποτελέσματα αφορούν στις φάσεις που σχηματίζονται στο τσιμέντο, αφού έχουν ολοκληρωθεί πλήρως όλες οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ενυδάτωση.^[12]

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η διαφοροποίηση της χημικής σύστασης των δύο τύπων τσιμέντου φαίνεται από τα αποτελέσματα της ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων Χ που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Το CSA τσιμέντο έχει υψηλή περιεκτικότητα σε Al_2O_3 , το οποίο συνήθως προέρχεται από βωξίτικα κοιτάσματα, που οδηγούν σε αύξηση του κόστους του. Επίσης, σημαντική είναι η διαφορά ως προς την περιεκτικότητα του CaO , συστατικό που όπως έχει προαναφερθεί συνεισφέρει στην απελευθέρωση μεγάλης ποσότητας CO_2 . Όσον αφορά στα συμπληρωματικά υλικά, η σκωρία υψικαμίνου είναι πλούσια σε SiO_2 και Al_2O_3 , ενώ η ποζολάνη αποτελείται από μίγμα SiO_2 , CaO και μικρότερου ποσοστού Al_2O_3 (~13%).

Πίνακας 2. Χημική ανάλυση πρώτων υλών.

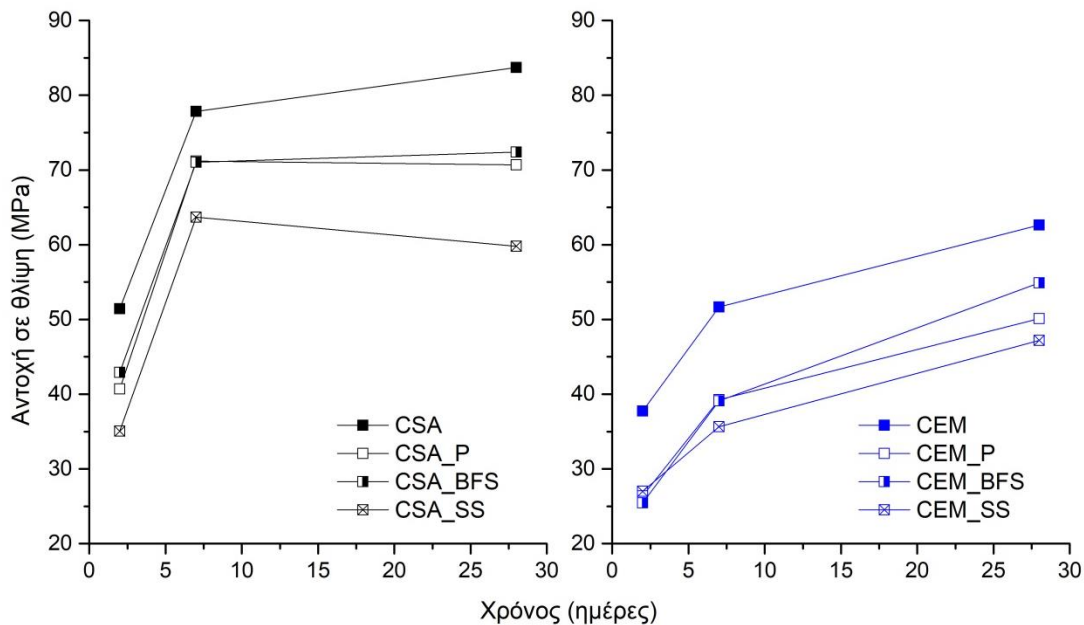
	Χημική ανάλυση πρώτων υλών (%κ.β.)			
	Τσιμέντο CSA	Τσιμέντο Πόρτλαντ	Σκωρία υψικαμίνου	Ποζολάνη
SiO_2	5.1	19.06	38.51	72.99
Al_2O_3	46.5	4.46	9.13	12.09
Fe_2O_3	1.50	3.68	0.66	1.38
CaO	37.7	62.01	34.57	1.29
MgO	0.8	3.05	9.33	0.21
K_2O	0.1	0.56	0.25	3.96
Na_2O	0.2	0.24	0.12	2.92
SO_3	7.43	3.01	0.56	0.00
TiO_2	1.66	0.23	0.35	0.15
Cl	0.044	0.019	0.04	0.21
LOI	0.36	3.66	0.53	3.50
P_2O_5	-	0.08	0.00	0.00

Στον Πίνακα 3 παρατίθενται οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις των τσιμέντων, όπως υπολογίστηκαν από το λογισμικό TOPAS 5[®]. Σύμφωνα με την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ, οι κύριες φάσεις του CSA τσιμέντου είναι ο γελεμίτης - $C_4A_3\bar{S}$, ο γκελενίτης - C_2AS και το αργλικό ασβέστιο - CA, ενώ στο OPC η κύρια ορυκτολογική φάση με ποσοστό 65% κ.β. είναι ο αλίτης - C_3S .

Πίνακας 3. Ορυκτολογική ανάλυση τσιμέντων.

Ορυκτολογική ανάλυση πρώτων υλών (%κ.β.)			
Τσιμέντο CSA		Τσιμέντο Πόρτλαντ	
$C_4A_3\bar{S}$	59.6	C_3S	65.2
C_2AS	16.8	C_4AF	11.9
CA	10.3	C_2S	9.2
$C_{12}A_7$	6.4	$CaCO_3$	6.7
C_3A	5.4	C_3A	2.5
C_4AF	1.3	M	1.9
		CH	0.8
		$C_6A\bar{S}_3H_{32}$	0.8
		S	0.3

Στο Σχήμα 1 απεικονίζονται τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων των μιγμάτων που μελετήθηκαν. Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα παρατηρήθηκε ότι το καθαρό CSA τσιμέντο ανέπτυξε υψηλότερες πρώιμες και τελικές αντοχές (>80MPa) σε σχέση το OPC. Η μερική αντικατάσταση του CSA τσιμέντου με σκωρία και ποζολάνη οδήγησε σε παρόμοια μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων (~14%) και για τα δύο είδη συμπληρωματικών υλικών, συγκριτικά με το CSA αναφοράς. Η αντικατάσταση του CSA με άμμο έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των αντοχών του σε ποσοστό 30%, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα συμπληρωματικά υλικά δεν λειτουργούν ως αδρανή στο μίγμα, αλλά συνεισφέρουν στο σχηματισμό ενυδατωμένων φάσεων. Όσον αφορά στο OPC παρατηρήθηκε ότι η αντικατάσταση της ποζολάνης επιφέρει παραπλήσια αποτελέσματα με εκείνα της πυριτικής άμμου, ενώ η σκωρία υψικαμίνου έχει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα. Κατά συνέπεια, τα συμπληρωματικά υλικά που μελετήθηκαν έχουν καλύτερη χημική συγγένεια με το CSA τσιμέντο, όπου ακόμα και μετά την προσθήκη των συμπληρωματικών υλικών η αντοχή του παραμένει υψηλότερη από αυτή του καθαρού OPC.

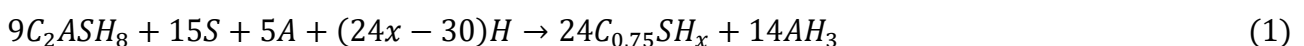


Σχήμα 1. Αντοχή σε θλίψη δειγμάτων θειοαλουμινικού τσιμέντου (αριστερά) και τσιμέντου Πόρτλαντ (δεξιά) και αντίστοιχες αντικαταστάσεις 20% με συμπληρωματικά υλικά.

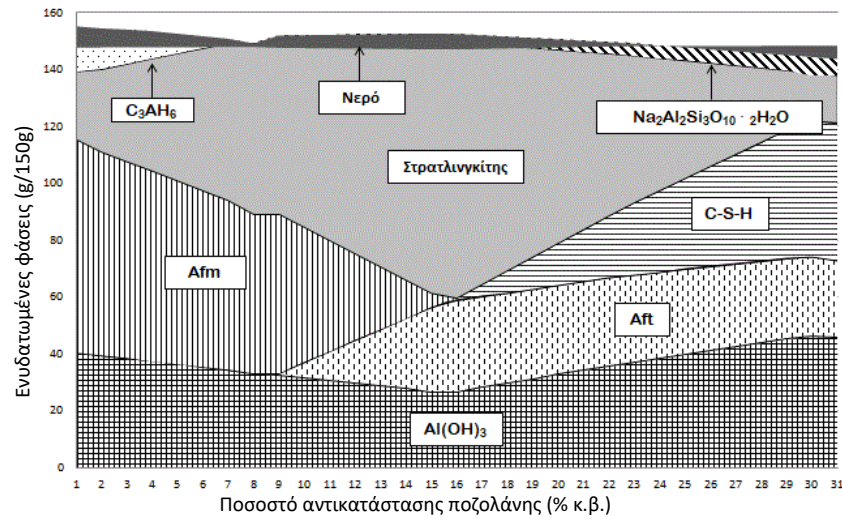
Η αντικατάσταση του CSA τσιμέντου με 20% ποζολάνη και σκωρία υψικαμίνου είχε την ίδια επίπτωση στις αντοχές του τσιμέντου, άρα προτιμότερη είναι η αξιοποίηση της σκωρίας που προκύπτει ως βιομηχανικό παραπροϊόν και η αξιοποίησή της είναι δυσχερέστερη.

Παρόλο αυτά, για την εύρεση της βέλτιστης αναλογίας τσιμέντου με συμπληρωματικό υλικό υπάρχει ανάγκη επιπλέον πειραμάτων. Για την αποφυγή σπατάλης χρόνου και υλικών, αλλά και τον πιο στοχευμένο σχεδιασμό μελλοντικών πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό GEMS.

Στο Σχήμα 2 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής προσομοίωσης των ενυδατωμένων φάσεων του CSA τσιμέντου σε σύγκριση με το ποσοστό ποζολάνης που αντικαταστάθηκε. Με αντικατάσταση 20% τσιμέντου με ποζολάνη, οι φάσεις που σχηματίζονται κατά την ενυδάτωση είναι ο στρατλινγκίτης (C_2ASH_8), ο ετρινγκίτης (AFt, $C_6A\hat{S}_3H_{32}$), το C-S-H και το $Al(OH)_3$. Η μείωση του ποσοστού ποζολάνης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας C-S-H και τη σταδιακή αύξηση της μάζας του μονοθειϊκού άλατος (AFm, $C_4A\hat{S}H_{12}$), που θα μείωνε σημαντικά τις αντοχές. Η αύξηση του ποσοστού της ποζολάνης οδηγεί στο σχηματισμό $Al(OH)_3$ και C-S-H με χαμηλό ποσοστό C/S και σε παράλληλη μείωση του ποσοστού του στρατλινγκίτη (Εξίσωση 1)^[13].

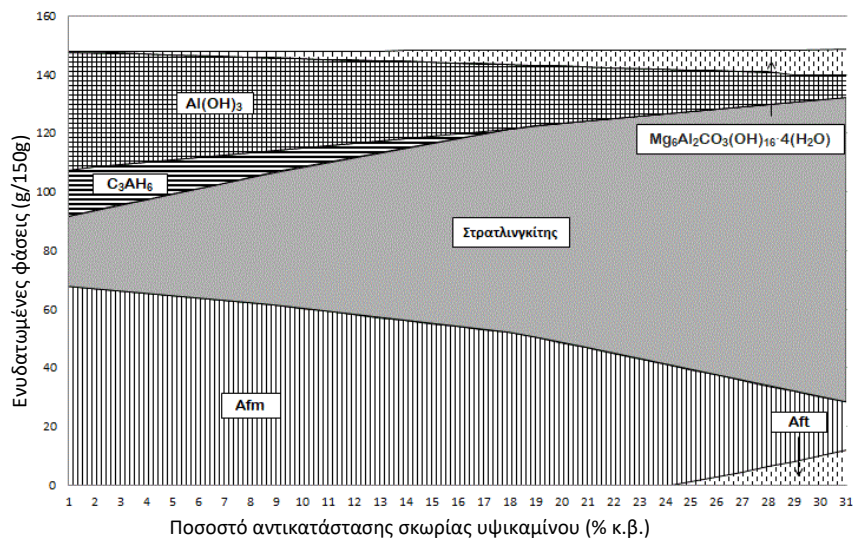
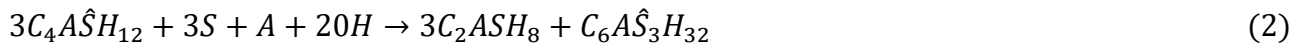


Σύμφωνα με τα παραπάνω, θα ήταν ωφέλιμη η πειραματική μελέτη αντικατάστασης μεγαλύτερου ποσοστού τσιμέντου με ποζολάνη, έως το 30%, όπου μεγιστοποιείται το ποσοστό των φάσεων που ενισχύουν τις μηχανικές αντοχές (C-S-H και Aft).



Σχήμα 2. Προσομοίωση της ενυδάτωσης εμπορικού θειοαλουμινικού τσιμέντου με προσθήκη ποζολάνης.

Όσον αφορά στην αξιοποίηση της σκωρίας υψικαμίνου ως συμπληρωματικό υλικό του CSA τσιμέντου, παρατηρούμε ότι με την αύξηση του ποσοστού της, το AFm αντιδρά με το οξείδιο του πυριτίου και το οξείδιο του αργιλίου που προέρχονται από τη διάλυση των άμορφων φάσεων της σκωρίας, σχηματίζοντας στρατλινγκίτη και Aft (Εξίσωση 2, Σχήμα 3). Η μάζα του $Al(OH)_3$ σταδιακά μειώνεται, καθώς δεσμεύεται για τον σχηματισμό του στρατλινγκίτη^[13, 14].



Σχήμα 3. Προσομοίωση της ενυδάτωσης εμπορικού θειοαλουμινικού τσιμέντου με προσθήκη σκωρίας υψικαμίνου.

Κατά συνέπεια, η αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης του CSA τσιμέντου με σκωρία υψικαμίνου, πάνω από 20%, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μάζας του στρατλινγκίτη στα ενυδατωμένα προϊόντα, υποβαθμίζοντας τις μηχανικές αντοχές. Ωστόσο, τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι με αντικατάσταση 20% τσιμέντου με σκωρία υψικαμίνου οι μηχανικές αντοχές παραμένουν υψηλές συγκριτικά με το OPC, συνεπώς υπάρχει περιθώριο αύξησης του ποσοστού.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία αφορά τη μελέτη του τύπου και του ποσοστού αντικατάστασης δύο συμπληρωματικών υλικών (ποζολάνη και σκωρία υψικαμίνου) στις μηχανικές ιδιότητες εμπορικού CSA τσιμέντου. Σκοπός είναι η μέγιστη αξιοποίηση των συμπληρωματικών υλικών, αποφεύγοντας την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του τσιμέντου. Τα βασικότερα συμπεράσματα της έρευνας είναι:

1. Το CSA τσιμέντο έχει υψηλότερες πρώιμες και τελικές αντοχές από το OPC, οι οποίες ξεπέρασαν τα 80MPa στις 28 ημέρες ενυδάτωσης.
2. Με αντικατάσταση του CSA τσιμέντου από 20% συμπληρωματικό υλικό (ποζολάνη και σκωρία υψικαμίνου) η αντοχή σε θλίψη παραμένει υψηλότερη από το OPC.
3. Το λογισμικό GEMS μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για τον σχεδιασμό πειραμάτων, καθώς παρέχει ενδείξεις που βοηθούν στην πιο στοχευμένη επιλογή του κατάλληλου ποσοστού αντικατάστασης για κάθε τύπο συμπληρωματικού υλικού.
4. Από την προσομοίωση της ενυδάτωσης φαίνεται χρήσιμη η πειραματική μελέτη της αντικατάστασης μεγαλύτερου ποσοστού CSA τσιμέντου με ποζολάνη, έως το 30%, όπου μεγιστοποιείται το ποσοστό των φάσεων που ενισχύουν τις μηχανικές αντοχές (C-S-H και AFt).
5. Σύμφωνα με την προσομοίωση της ενυδάτωσης, αναμένεται ότι η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης του CSA τσιμέντου με σκωρία υψικαμίνου θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μάζας του στρατλινγκίτη. Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι με αντικατάσταση 20% CSA τσιμέντου με σκωρία υψικαμίνου οι μηχανικές αντοχές παραμένουν υψηλές συγκριτικά με το αντίστοιχο OPC, συνεπώς υπάρχει περιθώριο αύξησης του ποσοστού.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς επιθυμούν να ευχαριστήσουν τους Δρ. Μάριο Σ. Κατσιώτη και Δρ. Νικόλαο Πιστοφίδη της Τεχνολογικής Διεύθυνσης του Ομίλου TITAN (Α.Ε. Τσιμέντων TITAN) για την καθοδήγηση και την υποστήριξη της πειραματικής διαδικασίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] UN Environment, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry.
- [2] UN Environment, Scrivener K, John V, Gartner E. Cement and Concrete Research 114 (2018) 2-26.
- [3] Schneider M, Romer M, Tschudin M, Bolio H. Cement and Concrete Research 41 (2011) 642-650.
- [4] Maddalena R, Roberts J, Hamilton A. Journal of Cleaner Production 186 (2018) 933-942.
- [5] Imbabi M, Carrigan C, Mc Kenna S, International Journal of Sustainable Built Environment 1 (2012) 194-216.
- [6] Ukrainczyk N, Frankovic, Mihelj N, Sipusic J. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 27 (2013) 83-93.
- [7] Juanger M, Winnefeld F, Provis J, Ideker J. Cement and Concrete Research 1 (2011) 1232-1243.
- [8] Winnefeld F, Lothenbach B. Cement and Concrete Research 40 (2010) 1239-1247.
- [9] Grcía-Maté M, De la Torre A, León-Reina L, Aranda M, Santacruz I. Cement and Concrete Research 54 (2013) 12-20.
- [10] Winnefeld F, Martin L, Tschopp E, Müller C, Lothenbach B. 10th ACI/RILEM International Conference on Cementitious Materials and Alternative Binders for Sustainable Concrete (2017).
- [11] Iacovidou R, Pontikes Y, Koumpouri D, Angelopoulos G. Cement and Concrete Research 44 (2013) 1-8.
- [12] Winnefeld F, Lothenbach B. RILEM Technical Letters 1 (2016) 10-16.
- [13] Martin L, Winnefeld F, Tschopp E, Müller C, Lothenbach B. Cement and Concrete Research 95 (2017) 152-163.
- [14] Katsioti, M., Tsakiridis, P.E., Leonardou-Agatzini, S., Oustadakis, P. Journal of Hazardous Materials 131 (2006) 187-194.