

СМЕСЕНИ ЦИМЕНТИ С ПОНИЖЕН ВЪГЛЕРОДЕН ОТПЕЧАТЪК – СЪВРЕМЕННИ ТЕНДЕНЦИИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВОТО НА ЦИМЕНТ В БЪЛГАРИЯ

Иван Ростовски¹

COMPOSITE CEMENTS WITH REDUCED CARBON FOOTPRINT - CURRENT TRENDS IN CEMENT PRODUCTION IN BULGARIA

Ivan Rostovsky

Abstract:

Portland cement is the most widely used binder for decades, and this trend is set to continue, as at the present moment there are not effective substitutes. During the production of cement, a significant amount of carbon emissions are released into the atmosphere. It is estimated that about 8% of global carbon emissions are due to cement production.

The replacement of part of the clinker in the cement composition with mineral additives is a proven working solution in the quest to reduce the carbon footprint. This results in a series of composite cement and portland cement, which allow flexible solutions in the choice of binder for the production of concrete, with a specific application. Another important advantage of this solution is the utilization of large quantities of waste products from various industries that can be used as mineral additions. This creates a synergistic effect, saving costs related to waste storage.

Keywords:

Portland cement, carbon footprint, mineral additions.

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Вече приблизително двеста години, портландциментът е най-използваното свързващо вещество в световен мащаб, като се очертава тази тенденция да продължи. Суровините за производство на цимент се срещат по цялата земна повърхност, в сравнително големи количества, добиват се по открит способ на сравнително ниска цена. Допълнително, към настоящия момент все още няма ефективни заместители на цимента, които да са пригодни за промишлено производство в големи количества.

При изпичането на портландциментовия клинкер, в атмосферата се освобождават значително количество въглеродни емисии, като основна част от тях се дължи на декарбонизацията на варовика, който съставя около 80% от суровинната смес, и в по-малка степен – на изгарянето на горивото. Счита се, че около 8% от освободените въглеродни емисии в световен мащаб се дължат на циментовото производство.

¹ Иван Ростовски, доц./д-р, УАСГ, София, бул. „Хр. Смирненски“ №1, i_rostovsky@abv.bg

Намаляването на съдържанието на клинкер в състава на цимента и замяната му с минерални добавки е доказано работещо решение в стремежа за намаляване на въглеродния отпечатък. При това се получават серия от смесени цименти и потландцименти, които дават възможност за гъвкави решения при избора на свързващо вещество за производството на бетон, с конкретно приложение.

Друго важно потенциално технико-икономическо предимство е възможността за оползотворяването на големи количества отпадни продукти от различни производства, които могат да се използват като минерални добавки към цимента. По този начин се получава синергичен ефект, като се допълнително се спестяват разходи, свързани със съхранението на отпадъците.

Стремежът към редукция на въглеродния отпечатък при производството на цимент намери логична подкрепа от страна на CEN, чрез издаването на БДС EN 197-5 [1], макар и със закъснение от няколко години.

2. НОВИ ТИПОВЕ И ПОДТИПОВЕ ЦИМЕНТ

В действащата европейска техническа спецификация – БДС EN 197-1 [2] циментите се разделят на пет типа, означени с римски цифри:

- СЕМ I – портландцимент, състоящ се от клинкер (95 – 99) % и допълнителни компоненти (0 -5) %;
- СЕМ II – смесен портландцимент, със съдържание на клинкер между 65 и 94 %, в комбинация с минерални добавки, в количество от 6 до 35%;
- СЕМ III – шлаков цимент, съдържание на клинкер 64 – 5 % и гранулирана доменна шлака – от 36 до 95%;
- СЕМ IV – пуцоланов цимент, с клинкер от 45 до 89 % и минерална добавка(и) от 11 до 55%, с изключение на доменна шлака и/или варовик;
- СЕМ V – смесен цимент, съдържащ клинкер в граници от 20 до 64 % и минерални добавки (шлака, пуцоланови добавки и силициева летяща пепел) от 36 до 80%.

Изброените по-горе типове цимент се подразделят на 27 подтипа, към които се добавят 7 подтипа сулфатостойчив цимент и обикновен нискотермичен цимент.

Лансираните през 2021г. нови смесени цименти и портландцименти, както и изискванията към техния състав са показани в табл.1, която е идентична с таблица 1 на БДС EN 197-5.

Както става ясно от таблицата, при смесения портландцимент СЕМ II/C-M, на пръв поглед са налице голям брой възможни комбинации от минерални добавки. При положение, че се вземат под внимание възможностите за производство, добиване или доставка на основни компоненти, се установява, че изборът е силно ограничен.

Гранулирана доменна шлака (S) в България отдавна липсва, тъй като няма производство на стомана и чугун в доменни пещи. За доставката на доменна шлака се разчита на внос от Сърбия, Словакия, Турция и др.

Пазарната цена на микросилициевия прах (D) е около 10 пъти по-висока от тази на клинкера, което на практика го превръща в „бутиков“ компонент, с годишна консумация в национален мащаб в рамките на няколко десетки тона – предимно за получаване на супервисокоякостен бетон или сухи строителни смеси. В България се доставя чрез внос.

Значими находища на естествени пуцолани (P) има в района на източните Родопи и се състоят на 100 % от ефузивни скални породи – зеолит, трас и перлит. Количествата на тези продукти са достатъчни за обезпечаване на производството на пуцоланови цименти и портландцименти за неограничен период от време, при сегашните темпове на консумация. Калцинирането на естествени пуцолани е ефективен начин за повишаване на

съдържанието на аморфна фаза респ. на тяхната активност, но е свързано с разход на енергия и до момента не се практикува у нас.

Летящите пепели, които се улавят от димните газове на топлоелектрическите централи в България, работещи с въглища, са силициеви (V). Потенциални източници на летяща пепел са ТЕЦ Бобов дол, Топлофикация Сливен, Топлофикация Перник, AES Марица изток и др.

В България няма добив на глинести шисти (T), които да се използват за производство на смесени цименти. За да получат химична активност, шистите трябва да преминат през термична обработка, което, подобно на естествените пуцолани е свързано с консумация на енергия.

Варовикът (L, LL) е основна суровина за производство на цимент и се ползва масово от производителите за получаване на варовикови портландцименти. Трябва да се отбележи, че за разлика от останалите минерални добавки, изброени в изложението, варовикът в химично инертен и няма принос към развитието на якостта на цимента респ. бетоните и разтворите. Лабораторни изследвания, проведени в УАСГ, показаха, че при количество на варовика над 25% от масата на цимента се стига до бързо намаляване на якостта на натиск. Последното може да се компенсира частично чрез увеличаване на ситността, но това, от своя страна води до увеличаване на водопотребността.

Таблица 1. Смесен Портландцимент СЕМ II/C-M и смесен цимент СЕМ VI

Основни типове	Означение	Състав										
		Основни компоненти										Допълнителни компоненти
		Клинкер	Доменна шлака	Микросилициев прах	Пуцолани		Летяща пепел		Печени шисти	Варовик		
					естествени	естествени калцинирани	силициева	варосъдържаща				
K	S	D	P	Q	V	W	T	L	LL			
СЕМ II	СЕМ II/C-M	50-64	←----- 36-50 ----->									0-5
СЕМ VI	СЕМ VI (S-P)	35-49	31-59	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
	СЕМ VI (S-V)	35-49	31-59	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
	СЕМ VI (S-L)	35-49	31-59	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
	СЕМ VI (S-LL)	35-49	31-59	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5

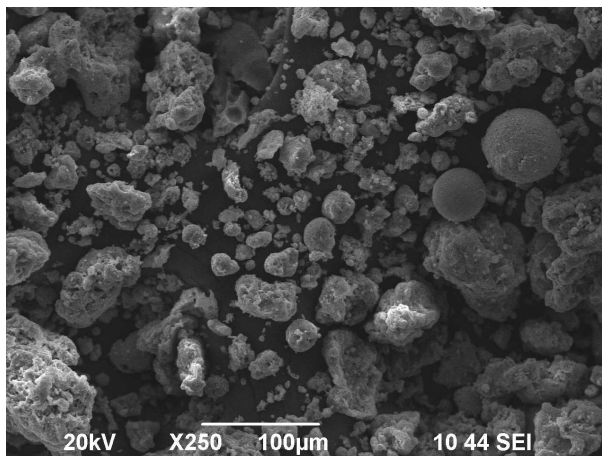
Вземайки под внимание казаното по-горе може да се заключи, че в действителност, възможните минерални добавки за получаване на смесени цименти у нас са редуцирани наполовина – доменна шлака, естествени пуцолани, силициева летяща пепел и варовик.

Стремежът за намаляване на въглеродните емисии при смесения цимент СЕМ VI е изразен още по категорично, при този цимент са налице два фиксирани основни компонента – клинкер (35 – 49)% и гранулирана доменна шлака (31 – 59) %. Останалите компоненти се припокриват като асортимент с наличните в България, но относителното им съдържание в състава на цимента е ниско – от 6 до 20%.

3. МИНЕРАЛНИ ДОБАВКИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА СМЕСЕНИ ЦИМЕНТИ В БЪЛГАРИЯ

3.1 Силициева летяща пепел

По време на изгарянето на пулверизирани въглища в модерните топлоелектрически централи, при преминаването на въглищата през високотемпературните зони на котлите, летливите вещества и въглеродът изгарят, а минералните примеси като глина, кварц и фелдшпати се разтапят под действие на високата температура, която достига до 1200 – 1600°C [3, 4]. Втечената маса бързо преминава в зони с по-ниска температура, където се втвърдява във вид на фини сферични частици, които се увеличават от димните газове, откъдето идва и името им – летяща пепел. Пепелните частици се отстраняват от газовете най-често чрез циклонно сепариране, електростатично и филтриране. От гледна точка на минералния състав, летящите пепели могат да се класифицират на две основни категории, различаващи се помежду си основно по съдържанието на калциев оксид - силициеви и калциеви (варосъдържащи) [3]. Първите притежават пуцоланови свойства, докато вторите могат да имат и хидравлични свойства. Пепелите с ниско съдържание на калциев оксид, каквито се получават в България (фиг. 1), се състоят основно от стъкловидна алумо-силикатна маса, поради относително високото съдържание на силициев и алуминиев оксид. Добавянето на летяща пепел към клинкерните цименти (СЕМ I), в количества до 20 – 25%, не води до значителни промени в свойствата на бетона, в сравнение с чистия клинкерен цимент. Подобрява се пластичността, корозионната устойчивост, водонепропускливостта, намалява топлоотделянето. Наблюдава се известно влошаване на мразоустойчивостта и забавяне на втвърдяването, по-ясно изразено при ниски температури. Водопотребността на циментите с летяща пепел е близка до тази на обикновените.



Фигура 1. Силициева летяща пепел, морфология на ниско увеличение, с характерни ценосфери

3.2 Гранулирана доменна шлака

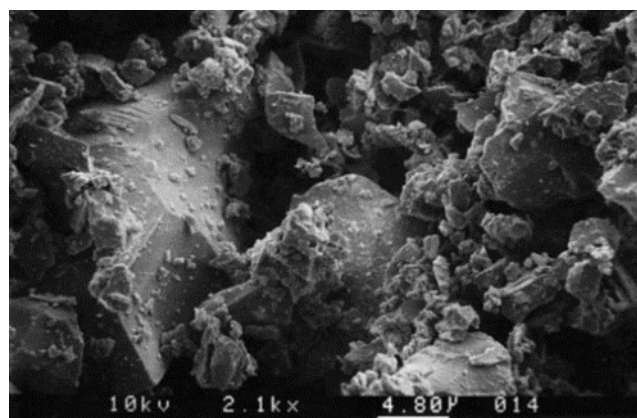
Шлакът е отпадъчен продукт от производството на стомана и чугун в доменни пещи. При температури над 1500°C, скалната маса се отделя на повърхността на стопилката тъй като е с около три пъти по-ниска плътност от тази на желязото. При бавно охлаждане, на въздух, шлаката се втвърдява, като получава доминиращо кристална структура. Това позволява същата да се използва като добавъчен материал. При бързо охлаждане с вода или студен въздух, шлаката придобива стъкловидна (аморфна) структура. Химичният състав на доменната шлака е идентичен с този на цимента. За да може да се използва шлаката за производство на цимент, трябва да се спазват някои

ограничения в състава, показани в табл.2. Значителното количество калциев оксид в шлаките позволява по-високо ниво на заместване на клинкера – до 95%, което е немислимо при другите минерални добавки. За съжаление, в момента гранулираната доменна шлака е 100% внос, а транспорта, изсушаването и смилането, правят цената ѝ съпоставима с тази на клинкера. Шлаковете портландцименти и шлаковете цименти се отличават сравнително малко от обикновените. Имат приблизително същата водопотребност, съчетана с много по-висока химична и корозионна устойчивост, подобрена водонепропускливост, редуцирано топлоотделяне – пропорционално на вложеното количество шлака. Мразоустойчивостта на цементите с доменна шлака е близка до тази на обикновените, особено, ако са подложени на циклично замразяване и размразяване на по-късна възраст (след 90 дни и повече).

Таблица 2. Изисквания към гранулираната доменна шлака [2]

Характеристика	Изисквания
Error! Bookmark not defined. $\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$	> 1
Магнезиев оксид	≤ 18 %
Сулфид	≤ 2,0 %
Сулфат	≤ 2,5 %
Загуба при наляване, коригирана от окисляването на сулфидите	≤ 3,0 %
Хлориди	≤ 0,10 %
Съдържание на влага	≤ 1,0 %
Специфична повърхнина	> 275 m ² /kg

За съжаление, високата цена на шлаката в момента е сериозна преграда пред производството и употребата на шлакови цименти и портландцименти.



Фигура 2а и 2б. Гранулирана доменна шлака [6]

3.3 Естествени пуцолани

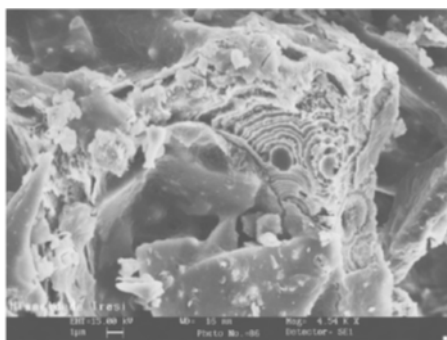
Естествените пуцолани, с потенциално приложение при производството на смесени цименти и портландцименти са представителни на ефузивните скални породи – трас, зеолит и перлит. В България, те се срещат в района на източните Родопи във вид на

естествени находища, количествата им са значителни и се добиват по открит способ. Обемът на находището на естествен зеолит (клиноптилолит) при с. Бели пласт, в близост до Кърджали, се оценява на около 10 милиарда тона, докато годишното производство на цимент в България е около 2,5 милиона тона. Химичен състав на зеолита от Бели пласт, който има доказани пуцоланови свойства, е показан в табл. 3. Много често, на едно и също място се среща повече от една, от цитираните скални породи. След добиването, естествените пуцоланови добавки трябва да се изсушат и да се смелят до едрина, еднаква с тази на цимента – процеси, които водят до оскъпяване. От икономическа гледна точка, естествените пуцолани са конкурентни за хидротехническо строителство, при липса на летяща пепел.

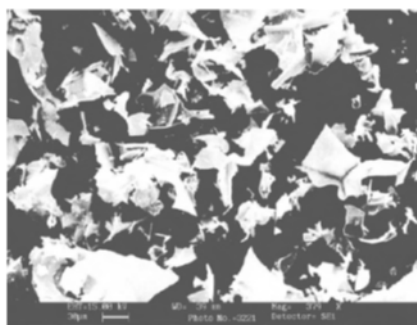
Таблица 3. Химичен състав на зеолита от с. Бели пласт, определен чрез AES ICP [5]

Компонент	%
SiO ₂	62.74
Al ₂ O ₃	9.68
Fe ₂ O ₃	0.74
CaO	6.73
MgO	2.90
K ₂ O	2.79
Na ₂ O	0.29
MnO	0.03
P ₂ O ₅	<0.03
SO ₃	<0.03
TiO ₂	0.12
LOI	13.74
Влажност	5.00

Както е видно и от таблицата, доминиращият компонент на химичния състав на естествените пуцолани с произход България е силициевият диоксид. За съжаление, част от него е в кристална форма. Това предполага забавено втвърдяване на смесените цименти, при които се използват местни пуцоланови добавки. Поради развитата специфична повърхнина на тези материали, пуцолановите цименти и портландцименти се характеризират с повишена водопотребност, което ги прави неподходящи за получаване на бетони, подложени на циклично замразяване и размразяване – клас XF, поради завишената порьозност на циментовата паста.



Фигура 3а Трас [7]

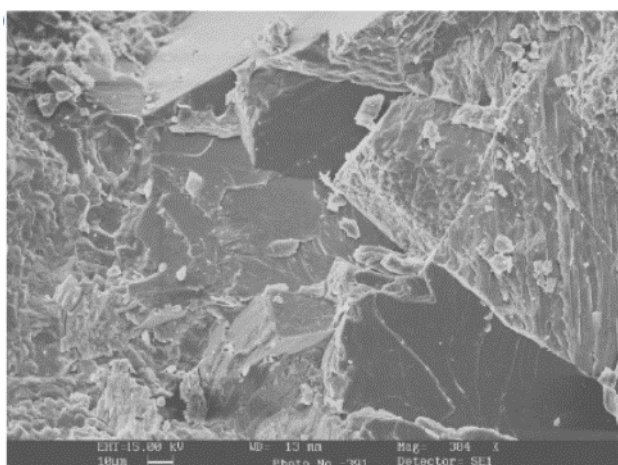


Фигура 3б Перлит [7]

Българските пуцоланови цименти са се доказали в хидротехническото строителство, при изпълнението на подводните части на съоръженията. Те са значително по-водоустойчиви в сравнение с обикновения цимент, в това число при наличие на меки води, поради допълнителното количество калциеви хидросиликати, които се формират при хидратацията.

3.4 Смян варовик

За разлика от всички изброени по-горе минерални добавки, смленият варовик е химично инертен по отношение на цимента и продуктите от неговата хидратация т.е. той е добавка от I тип и има принос единствено към увеличаване на фините фракции в бетона. Въпреки, че разтворимостта на варовика във вода е нищожна, малкото количество калциеви йони допринасят за увеличаване на рН на средата и действат като ускорители на втвърдяването. Това е причината варовиковите цименти да имат сравнително интензивно нарастване на якостта до около 7-денноucie, след което темпът бързо затихва. Производствената практика показва, че циментите клас 42,5 A-L/LL са конкурентни при производството на бетон, с клас по якост на натиск до C35/45. Към настоящия момент няма натрупан опит с цименти 42,5 B-L/LL, но може да се прогнозира, че оптималната им област за приложение е за бетон с клас до C25/30 или за строителни разтвори.



Фигура 4 SEM фотография на смян варовик [7]

Цименти, със съдържание на варовик над 35% в момента не се произвеждат в България. Те вероятно биха били подходящо за бетони с неконструктивно предназначение.

4. ВЛИЯНИЕ НА МИНЕРАЛНИТЕ ДОБАВКИ ВЪРХУ СВОЙСТВАТА НА БЕТОННАТА СМЕС

Употребата на цименти с нисък въглероден отпечатък дава някои възможности, които често се явяват като предимство, спрямо обикновените (клинкерни) цименти.

Употребата на минерални добавки и/или смесени цименти за производство на бетонни смеси води до нарастване на количеството на цимента в бетона, в сравнение със случаите, когато се работи с обикновен цимент, което от своя страна увеличаване на водопотребността. В повечето случаи обработваемостта и пластичността се подобряват, вследствие на увеличеното съдържание на циментова паста в бетонната смес, което благоприятства полагането на бетонната смес чрез бетонпомпи.

Като следствие от по-голямата дозировка на цимента, увеличената специфична повърхнина на сухите компоненти в бетона увеличава водозадържащата способност, което влияе положително в посока намаляване на водоотделянето и разслояването на пресния бетон.

Съдържанието на въздух в бетонната смес практически не се изменя, при използване на минерални добавки или смесени цименти.

Топлоотделянето при хидратация намалява пропорционално на количеството на добавката/добривките в смесените цименти, което ги прави подходящи за изпълнение на масивни елементи. Освен със значителна редуция на отделената топлина, втвърдяването на смесените цименти е съпроводено със забавено отделяне на топлината, а това обстоятелство благоприятства допълнително бетонирането на масивни елементи и работата в условия на летни температури.

Опитът показва, че при замяна на 50% от клинкера със смяна гранулирана доменна шлака, топлоотделянето се намалява от 400 – 420 J/g на около 270 J/g, а това за топлина на хидратация на обикновен нискотермичен цимент.

5. ВЛИЯНИЕ НА МИНЕРАЛНИТЕ ДОБАВКИ ВЪРХУ СВОЙСТВАТА НА ВТВЪРДЕНИЯ БЕТОН

При смяна на обикновен цимент с комбинация „цимент+минерална добавка“ или смесен цимент втвърдяването на бетона се забавя, което е по-ясно изразено при температури по-ниски от 10°C. След като се осигури достатъчно дълъг период на отлежаване (2 – 3) месеца, якостта на натиск на бетоните със смесени цименти се изравнява и изпреварва якостта на бетона с обикновен цимент. Изключение от това правило са варовиковите цименти.

Поради по-голямото количество на цимента и допълнителното количество калциеви хидросиликати и хидроалуминати в бетона, съсъхването и пълзенето, при употреба на смесени цименти се увеличава. При навлажняване, хидратните продукти набъбват, уплътняват структурата на бетона и намаляват неговата проницаемост.

Корозионната устойчивост на бетона се подобрява значително, с изключение на случаите с варовиков цимент.

Мразоустойчивостта на бетоните от смесени цименти е близка или по-ниска от тази при бетоните с обикновен цимент и намалява с увеличаване на водопотребността на цимента т.е. при влагане на по-голямо количество естествени пуцолани с развита специфична повърхнина.

В България има опит в производството на смесени цименти, главно с използване на трас и доменна шлака, като през последните петнадесет години, вероятно поради икономически съображения се лансират основно варовикови портландцименти. В момента, цената на доменната шлака от внос е съпоставима с тази на клинкера, което прави цената на шлаковия цимент по-висока от тази на клинкерния (СЕМ I). Пуцоланови цименти се произвеждат основно по заявка (над 5000 t), главно за специфични обекти.

6. СМЕСЕНИ ПОРТЛАНЦИМЕНТИ – СЕМ II С-М

Звучи парадоксално, но смесени портландцименти от този тип у нас се получават от около 20 години, индиректно, в бетоновите центрове. За целта на 100% се използва летяща пепел, произвеждана от изброените по-горе в изложението топлоелектрически централи. Пепелта се доставя с циментовози на бетоновите възли, там се складира в силози и се дозира директно в смесителните инсталации за приготвяне на бетон. И до момента, от икономическа гледна точка, това е най-изгодната комбинация от свързващо вещество и минерална добавка. По този начин, чрез умело дозиране може да се получават

различни комбинации от цимент и пепел, които да се приложими при изпълнението на конкретен вид конструкции или конструктивни елементи. Погледнато през призмата на EN 197-1, при дозиране на пепелта в количество 20 - 25% от масата на клинкерен цимент СЕМ I 52,5, се получава пепелен портландцимент СЕМ II В-V 42,5 или СЕМ II А-V 42,5. И в момента, най-големите производители на бетон в България използват тази технологична възможност за оптимизация на производствените разходи. Допълнително предимство в полза на летящата пепел е нейната по-ниска цена, в сравнение с останалите минерални добавки – естествени пуцолани, шлака и варовик.

Няма да е пресилено да се каже, че докато има производство и достъп до летяща пепел, потреблението на смесени портландцименти, в това число СЕМ II С-М е под въпрос.

В същото време, високата цена на доменната шлака, която може да бъде алтернатива на пепелта, прави неконкурентно производството на смесени портландцименти, в заводски условия.

7. НОВИ ЦИМЕНТИ

През последните години, портфолиото на производителите на цимент в България се разшири с нови подтипове цимент, в които ясно се вижда стремежът за намаляване на въглеродните емисии. Част от новите цименти са представени накратко по-долу.

СЕМ IV / В(V) 42,5 N-SR е смесен цимент, получен от съвместно фино смилане на портландциментов клинкер, със съдържание на С₃А до 9%, и силициева летяща пепел. Оптималната област на приложение на този тип цимент е за конструкции, които ще работят под вода, в контакт с вода или ще се намират във влажна среда. Циментът се характеризира с намалено топлоотделяне, завишена водопотребност и плавно нарастване на якостта до високи крайни стойности. Отличава се с повишена химична и корозионна устойчивост в сравнение с обикновения цимент. Водоустойчивостта на този цимент, в това число на агресивни води е много по-висока, в сравнение с обикновените цименти. Особено подходящ е за изливни пилоти и шлицови стени. Не се препоръчва за бетони, подложени на циклично замразяване и размразяване – клас XF.

СЕМ IV/А(P-V) 42,5 N е смесен цимент, получен от клинкер, естествени пуцоланови добавки и силициева летяща пепел. Оптималните области на приложение на този цимент са типичните за пуцоланов цимент – подземни и подводни конструкции или части от конструкции. Това е лесно обяснимо, поради високата водо- и химична устойчивост на пуцолановите цименти. Не трябва да се прилага за бетони с клас XF.

СЕМ III/А 42.5 N е шлаков цимент с нормална ранна якост. За разлика от пуцолановите цименти, СЕМ III/А се характеризира с водопотребност, близка до тази на обикновените конструкции. Значителното количество шлака му придава висока водо-, химична и корозионна устойчивост. Освен в геотехническото и хидротехническото, може без проблем да се прилага и във високото строителство. При подходящ състав на бетона, комбиниран с въздуховъвличащи добавки, циментът може да се използва и за бетонови настилки, разположени на открито. Теплоотделянето на шлаковия цимент е много близко до това на обикновените нискотермични цименти, което го прави подходящ за влагане в масивни бетонни елементи.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Климатичните промени са факт, който вече не се оспорва, дори от скептици. Един от ефективните начини за намаляване на затоплянето на Земята е редуцирането на въглеродните емисии в атмосферата. Циментовата индустрия дава своя принос в това благородно начинание чрез производство на нови типове и подтипове цимент – с намален

въглероден отпечатък. Както често се случва в човешката история, понякога трудните времена налагат смели иновативни решения, които бързо стават част от практиката. В редица случаи новите смесени цименти дават възможност за дълготрайни решения, които са непостижими за чистите клинкерни цименти т.е. подобрените екологични параметри не са задължително за сметка на качеството – твърдение, което предстои да проверим в родни условия. Страната разполага със значителни ресурси от суровини, които биха могли да се използват като минерални добавки, а това една от основните предпоставки за успешно производство. На първо място това са летящите пепели от топло-електрическите централи в маришкия басейн и естествените пуцолани от източните Родопи. Трябва да се отбележи, че цитираните летящи пепели се нуждаят от допълнителна обработка за подобряване на характеристиките, свързани предимно с намаляване на водопотребността, което дава широки възможности за сътрудничество между производителите на цимент и научно-изследователските центрове.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] БДС EN 197-5:2021 Цимент. Част 5: Смесен портландцимент СЕМ II/C-M и смесен цимент СЕМ VI;
- [2] БДС EN 197-1:2011 Цимент. Част 1: Състав, изисквания и критерии за съответствие за обикновени цименти;
- [3] P. K. Mehta, P. J. M, Monteiro, Concrete, McGraw-Hill Professional; 4 edition, ISBN-13: 978-0071797870, 2013;
- [4] J. Newman, B.S. Choo, Advanced Concrete Technology 1: Constituent Materials, Butterworth-Heinemann; 1 edition, ISBN-13: 978-0750651035, 2003;
- [5] A. Nikolov, I. Rostovsky, H. Nugteren, Geopolymer materials based on natural zeolite, Case Studies in Construction Materials, Volume 6, June 2017, Pages 198-205;
- [6] M. L. Wilson, S. H. Kosmatka, Design and Control of Concrete Mixtures, ISBN-10 0893122726, Portland Cement Assn, 15th edition (January 30, 2011);
- [7] M. Tokyay, Cement and concrete mineral admixtures, ISBN 978-1-4987-1655-0, CRC Press; 1st edition (April 21, 2016).