

## Środki ułatwiające mielenie w produkcji cementu

### Grinding aids during cement manufacture

#### 1. Wprowadzenie

Już w roku 1930 po raz pierwszy zastosowano w przemyśle cementowym środki ułatwiające mielenie klinkieru z gipsem (1). Środki ułatwiające mielenie są substancjami, które ułatwiają rozdrabnianie ziarn w procesie mielenia. Przy przemiale klinkieru z gipsem w produkcji cementu portlandzkiego, środki ułatwiające mielenie są dodawane w małych ilościach wynoszących od 0,01 do 0,10% w stosunku do masy cementu, co ma na celu uzyskanie pożądanej powierzchni właściwej w krótszym czasie, przy czym nie mają one wpływu na właściwości cementu z inżynierskiego punktu widzenia. Dzisiaj coraz rzadziej nie stosuje się środków ułatwiających mielenie w produkcji cementu. Dodatek ten skraca czas przebywania mielonego materiału w młynie do cementu bowiem uzyskuje się szybciej gotowy cement, co wpływa na znaczne zmniejszenie zużycie energii elektrycznej i mechanicznej.

Na przykład cement glinowy uzyskuje się w wyniku zmielenia samego klinkieru. Środki ułatwiające mielenie są powszechnie stosowane w celu ułatwienia rozdrabniania klinkieru glinowego do założonej powierzchni właściwej; przy czym czas procesu ulega skróceniu, a stopień aglomeracji produktu zmniejszeniu. Klinkier glinowy jest twardszy od klinkieru cementu portlandzkiego i z tego względu stosowanie małego dodatku środków ułatwiających przemiał jest bardzo pożądane. Dodatek gipsu do cementu glinowego powoduje przyspieszenie hydratacji, a nawet wywołuje gwałtowne wiązanie bezpośrednio po dodaniu wody. Gips nie powoduje więc odpowiedniej regulacji wiązania, co pociąga za sobą brak właściwego przyrostu wytrzymałości w początkowym okresie hydratacji. Cement glinowy jest natomiast zaliczany do spoiw wolno wiążących lecz szybko twardniejących (2).

Środki ułatwiające mielenie są systematycznie stosowane w produkcji cementów z dodatkami mineralnymi i pucolanowymi, a także cementów wieloskładnikowych, które mogą także zawierać zmielony wapień lub krzemionkę. Zastosowanie odpowiednich środków ułatwiających mielenie przyniesie podobne korzyści jak omówione w przypadku cementów portlandzkich i glinowych.

#### 1. Introduction

It was as long ago as 1930 that grinding aids were first introduced into Portland cement manufacture for facilitating clinker-gypsum grinding (1). Grinding aids are substances which assist particle comminution during the grinding of materials. In clinker-gypsum grinding for producing Portland cement, grinding aids are usually added in small amounts ca. 0.01-0.10% by mass of the cement produced, so that the desired surface area can be achieved in less time without the cement properties being significantly affected from the engineering viewpoint. Today it is increasingly relatively seldom that grinding aids are not employed in cement manufacture. The mill retention times for the materials being ground in cement grinding mills to give the finished cements are reduced by the effects of the comminution, as a result of which much electrical and mechanical energy otherwise expended during grinding without utilising such aids is thus saved.

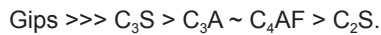
With high alumina cement (HAC) for example, the finished cement is basically the ground clinker. Grinding aids are commonly used to facilitate comminution of the HAC clinker into the cement at the targeted surface area, where mill retention times are reduced and agglomeration of the product is minimised. HAC clinker is harder than Portland cement clinker and grinding aid usage with HAC in small amounts is highly desirable for assisting the comminution process. HAC in the presence of gypsum would accelerate the hydration of the cement (ground clinker) and thereby give quick or flash set upon addition of water to initiate hydration. There would in consequence be a lack of adequate set regulation with gypsum being present and thence a problem of adequate compressive strength growth during early hydration. After all, HAC is expected to be relatively slow setting, but rapid-hardening in its usage (2).

Grinding aids are regularly employed in the manufacture of extended cements, like slag and pozzolanic cements, and also in composite cements that may also contain ground limestone and silica. The usage of approved grinding aids facilitates production of the cements with commensurate benefits to those given by Portland and high alumina cements, as mentioned above.

Jest prosta zależność uzasadniająca stosowanie środków ułatwiających mielenie w produkcji cementu: zmniejszenie kosztów przemiału cementu do założonej powierzchni właściwej powinny być większe niż poniesione wydatki na zakup środków ułatwiających mielenie (1).

## 2. Wpływ faz klinkieru portlandzkiego na przemiał

Fazy klinkierowe oraz gips stosowane do produkcji cementu portlandzkiego mają różną mielność. Z punktu widzenia mielność tworzą one następujący szereg:



Fazy klinkierowe zawierają domieszki, a także gips może być zanieczyszczony (3, 4) w związku z czym ich mielność będzie ulegała zmianom w zależności od cementowni, z której pochodzą. Wiadomo, że gips jest znacznie większy od faz klinkierowych.

Powierzchnia właściwa cementu portlandzkiego uzyskanego w wyniku przemiału klinkieru z gipsem jest średnią, na którym ma wpływ rozdrobnienie faz klinkierowych, gipsu i dodatków mineralnych (na przykład zmielonego wapienia). Na przykład w cemencie portlandzkim zmielonym do 350 m<sup>2</sup>/kg powierzchnia właściwa gipsu będzie na poziomie około 1400 m<sup>2</sup>/kg lub nawet większym. Jak już wspomniano żadna z czterech głównych faz klinkierowych nie jest pozbawiona zanieczyszczeń i może zawierać do około 15% masowych domieszek. Z tego względu mielności klinkierów są ich właściwością typową dla jednej fabryki cementu.

Powierzchnia właściwa cementu portlandzkiego nie jest oczywiście jedynym z licznych właściwości, które musi kontrolować procent w celu zapewnienia zgodności z normami na przykład EN 197-1 w przypadku cementów powszechnego stosowania (5).

Jako środki ułatwiające mielenie stosuje się w produkcji cementów portlandzkich liczne substancje organiczne i nieorganiczne, a także mieszane organiczno-nieorganiczne. Najczęściej stosowane środki ułatwiające mielenie można podzielić na następujące grupy (6, 7):

- aminy i ich sole,
- polialkohole,
- lignosulniany,
- kwasy tłuszczowe,
- sole kwasów tłuszczowych.

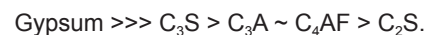
Szczególnie wyróżnianymi środkami ułatwiającymi mielenie są obecnie glikol propylenowy, trietanolamina, octan trietanolaminy i w pewnym stopniu triizopropylamina, której stosowanie można uwzględnić, jeżeli jest taka potrzeba. Najbardziej skutecznymi środkami ułatwiającymi mielenie są środki powierzchniowo-czynne (6, 8), do których należą wymienione uprzednio substancje. Środki ułatwiające mielenie powinny być bezpieczne i nie szkodzić zdrowiu. W przeszłości na przykład stosowano powszechnie chlo-

There is of course a 'simple equation' for involving grinding aids in cement production:

Cost savings in utilising grinding aids for achieving the desired surface area of the cement being produced should not be less than (and preferably greater than) the costs of purchasing these grinding aids (1).

## 2. Effects of Portland clinker phases upon grinding

The various clinker phases and gypsum in Portland cements have different grindabilities. The relative order of grinding them tends to be in the following order:



The clinker phases and sometimes the gypsums as well are impure (3, 4), so the actual grindabilities at different cement plants will vary from one plant to another. Gypsum for instance is a much softer material than the main clinker phases are.

The surface area for a cement produced by Portland clinker-gypsum grinding is an average effect for each clinker phase, the gypsum and any addition (such as ground limestone) present. For example, in a Portland cement ground to ca. 350 m<sup>2</sup>/kg the actual surface area for the gypsum component is likely to be ca. 1400 m<sup>2</sup>/kg or even more. As mentioned above, none of the four main clinker phases is pure and each can contain up to around 15% mass of impurities. Hence the actual grindabilities of the clinkers are unique to each individual cement plant.

Surface area in a given Portland cement is of course only one of numerous parameters that cement manufacturers have to control in order to satisfy the relevant standards like EN 197-1 for common cements (5).

Many materials, organic, inorganic and mixed organic-inorganic substances, have been employed as grinding aids in the manufacture of Portland cements. The most commonly utilised grinding aids are from the following categories (6, 7):

- Amines and their salts
- Poly-alcohols
- Lignosulphonates
- Fatty acids
- Salts of fatty acids.

The most favoured grinding aids at present include propylene glycol, triethanolamine, triethanolamine acetate and to some extent tri-isopropylamine, which should be able to be analysed should the need arise. The most effective grinding aids tend to be surfactants (6, 8), which the aforementioned, categorised compounds are. There should be no health and safety issues associated with grinding aids utilised in cement manufacture. In the past, for instance, chlorophenols had commonly been utilised as grinding

rofenole, jednak z uwagi na ich potencjalne rakotwórcze działanie nie są już używane w przemyśle cementowym wielu krajów.

### 3. Mechanizm działania środków ułatwiających mielenie

Do dzisiaj nie poznano dokładnie mechanizmu działania środków ułatwiających mielenie. Jednak, opiera się on na zmniejszeniu oporności na rozdrabnianie, co jest znane jako efekt Rebintera (9) oraz zapobieganie aglomeracji. Efekt Rebintera opiera się na teorii Griffitha (10), która zakłada że materiały kruche zawierają mikropęknięcia, lub ogólniej szczeliny wywołujące nieciągłości w strukturze kryształów, z którego zbudowany jest dany materiał. Pod działaniem silnego udaru szczeliny te ulegają propagacji, poprzez materiał aż do wywołania jego pęknięcia. To samo działanie może wywołać powstawanie innych mikropęknięć w przypadku występowania nieciągłości w materiale.

Jednak podczas mielenia mechaniczne naprężenia działają w sposób nieciągły. Stąd podczas okresu aktywnego zachodzi propagacja istniejących szczelin i powstawanie nowych. Natomiast, podczas nieaktywnego okresu mikropęknięcia mogą ulec zasklepieniu. Zachodzi to na skutek przyciągania niewysyconych sił walencyjnych, które występują na ścianach mikropęknięć utworzonych w wyniku mielenia. Środki ułatwiające mielenie ulegają adsorpcji wewnątrz mikropęknięć zmniejszając lub usuwając lokalne siły walencyjne i tym samym chroniąc szczeliny przed zasklepieniem. Konsekwencją tego działania jest zmniejszenie oporności ziaren na rozdrobnienie, które zachodzi w związku z tym szybciej (11, 12). Wynika stąd, że środki ułatwiające mielenie wykazują interakcje z powierzchniami bezwodnych faz cementowych podczas rozdrabniania, a następnie tworząc na nich warstewki zapobiegają aglomeracji.

Związki o cząsteczkach dipolowych (jak te wymienione wcześniej) stanowią zwykle skuteczniejsze środki ułatwiające mielenie, ponieważ ładunki elektrostatyczne pozwalają na rozdzielenie cząstek i z tego powodu poprawiają ruchliwość proszku cementowego i zmniejszają możliwość tworzenia zbitych warstw w silosach do magazynowania cementu. Związki polarne, w których cząsteczki posiadają bieguny o przeciwnych ładunkach (dipole), tworzących moment dipolowy i przybierają określoną orientację w polu elektromagnetycznym. Te siły polarne oddziałują z nie zrównoważonymi centrami walencyjnymi powstającymi na nowych powierzchniach, w wyniku kruszenia lub mielenia materiału w młynie. Ujemny biegun cząsteczki jest przyciągany przez dodatni ładunek walencyjny i odwrotnie. W wyniku oddziaływań środków ułatwiających mielenie zmniejsza się radykalnie aglomeracja cząstek cementu w porównaniu ze związkami niepolarnymi (11).

Substancje niepolarne (na przykład węgiel) są mniej skutecznymi środkami ułatwiającymi mielenie niż związki polarne, ponieważ nie wykazują one interakcji z niewysyconymi ładunkami powierzchniowymi, które powstają w trakcie przemiatania. Występowała tradycyjnie praktyka do stosowania małych ilości węgla do młynów mielących

aids, but because of their potential carcinogenicity are no longer employed in cement manufacture within many countries.

### 3. Mechanism for grinding aid action

It is still not known with precise certainty what the mechanism of grinding aid action actually is. However, it does appear to be based upon the decrease in resistance to comminution, which is known as the Rebinder effect (9), and the prevention of agglomeration. The Rebinder effect is itself based upon Griffith's theory (10), which postulates that brittle materials contain microcracks or, more generally, flaws that create discontinuities in the crystal structures of the materials concerned. Under fairly strong impacts, the microcracks propagate through the material as far as to cause its fracture. The same action can create other microcracks where internal flaws exist.

During grinding, however, the mechanical stresses act discontinuously. Hence, during the active periods, the propagation of the existing cracks and the formation of new cracks take place. However, during the periods of inactivity, the microcracks can actually rejoin. This is due to the attraction of the unsaturated valency forces that exist on the walls of the grinding mill forming the cracks themselves. Grinding aids appear to be sorbed into the microcracks, thus reducing or eliminating local valency forces and therefore thwarting the microcracks from rejoining. As a consequence of this, there is less resistance to the comminution of the grains, which is therefore more speedily achieved (11, 12). From this, it appears that grinding aids function by their interaction with the surfaces of the anhydrous cement phases during comminution than by effectively forming a film which prevents agglomeration.

Polar compounds (like those mentioned in the brief listing above) tend to make better grinding aids, because the electrostatic charges help to keep the particles apart and thus improve the flow properties of the cement and to minimise any pack setting that can arise in cement storage silos. With polar compounds, each molecule has a relatively negative part and thus a relatively positive part in order to maintain electroneutrality, which leads to a dipole moment being developed in a force field. This leads to the dipole orienting itself with the direction of the force field. Thus polar forces are reacted at the unbalanced valence points as the new surfaces are generated by the crushing and grinding of the action of the mill. The negative parts of the molecules are attracted to the positive valencies and the positive parts are attracted to the negative valencies. By this action of the polar grinding aids, agglomeration of cement particles is drastically reduced in comparison with non-polar compounds (11).

Non-polar compounds (such as coal) tend to be less effective as grinding aids than polar compounds, since they do not interact so well during shear with the unsatisfied surface forces that are generated, as mentioned above. Traditionally it has been common practice for relatively small amounts of coal (which are essentially non-polar) to be ground up in the clinker-gypsum grinding mills to

klinkier i gips, w celu zmniejszenia resztkowej aglomeracji w trakcie rutynowego czyszczenia tych urządzeń, w celu polepszenia sprawności mielenia.

#### 4. Korzyści ze stosowania środków ułatwiających mielenie

Stosowanie środków ułatwiających mielenie powinno przynosić producentom cementu bezpośrednie korzyści, w przypadkach gdy zmniejszenie energii na przemiał jest większe od ponoszonych kosztów na zakup i stosowanie tych środków. Te korzyści są związane ze zwiększeniem wydajności młynów przy uzyskiwaniu założonych powierzchni właściwych i lepszej „ruchliwości” cementu, która ułatwia jego transport do silosów i ich opróżnianie oraz przesyłkę do odbiorcy.

Stosowanie środków ułatwiających mielenie jest korzystne również dla odbiorców, bowiem otrzymują cement o większej „płynności”. Są również inne korzystne właściwości cementu zawierającego środek ułatwiający mielenie. Należy tutaj zmniejszenie tendencji cementu do oblepiania kul (zwykle stalowych) w młynie, co zwiększa efektywność mielenia przy stosowaniu środków ułatwiających mielenie. Należy tutaj także brak lub znaczne zmniejszenie zdolności do aglomeracji w przypadku transportu, załadunku i przechowywania cementu, jak również zwiększenie sprawności separatorów. Dalej, niewielkiemu jednak wyraźnemu zmniejszeniu napowietrzenia cementu (co pociąga za sobą hydratację i karbonatację w wilgotnym powietrzu) przed jego zastosowaniem w budownictwie co może poprawić wiązanie, wytrzymałość na ściskanie, a czasem zmniejszyć lub zatrzymać tendencję do wydzielania mleczka (13). Dalsze informacje na temat środków ułatwiających mielenie można znaleźć w literaturze technicznej (6, 7, 11, 12, 14, 15).

Aczkolwiek środki ułatwiające mielenie są znane z wpływu na rozkład ziarnowy cementów to ogólnie uważa się, że mają one mały (jeżeli w ogóle jakiś) wpływ na inżynierskie właściwości stwardniałego cementu. Jest to spowodowane małą zawartością tych domieszek w stosunku do masy cementu, jaka jest zwykle spotykana. Oczywiście gdy ich zawartość jest większa od około 0,1 % masowych cementu, mogą one wpływać na ważne właściwości cementu w większym stopniu (czasem ujemnie), do których należy czas wiązania i przyrost wytrzymałości na ściskanie.

Mówiąc o rozdrobnieniu klinkieru z gipsem trzeba pokreślić, że gips może ulec częściowemu rozkładowi w trakcie produkcji cementu. Zawsze zachodzi co najmniej niewielka dehydratacja gipsu do półwodzianu, a także czasem do anhydrytu rozpuszczalnego. Dehydratacja jest spowodowana lokalnym wydzielaniem ciepła wywołanym siłami tarcia towarzyszącymi rozdrabnianiu, co pociąga za sobą odwodnienie gipsu w różnym stopniu zależnym od temperatury panującej w młynie.

W laboratoriach cementowni stosowano termogravimetrię prowadząc pomiary w atmosferze wytworzonej w aparacie w celu oceny zawartości gipsu i półwodzianu w produkowanym cemencie (16).

remove residual agglomerates, when the mills are being cleaned out during routine maintenance, so as to improve the grinding efficiency.

#### 4. Benefits of grinding aids

Use of grinding aids should benefit cement manufacturers directly, where the costs of buying and handling the grinding aids are exceeded by energy cost savings. These savings are giving lower mill retention times to achieve the targeted surface areas and improved flow properties that facilitate conveyance in and out of the storage silos and transportation to the customers. The grinding process is often also called milling.

Grinding aids in cements benefit the customers by the cements containing them having better flow properties. Advantageously, there are other desirable properties of grinding aid inclusion in cements. Reduced coatings of cements upon the balls (usually of steel) within the grinding mills improves grinding efficiency, when grinding aids are present. There is in addition a lack or considerable reduction of agglomeration during handling, storage and conveyance as well as enhanced separator efficiency prior to application. Furthermore, there is a small, but significant reduced propensity to aeration (hydration followed by carbonation in moist air) prior to the use of cement in construction, which can benefit setting times, compressive strength and sometimes lowering or stopping any tendencies to bleed (13). Further information on grinding aids has been given in the technical literature (6, 7, 11, 12, 14, 15).

Although grinding aids are known to modify the particle size distributions of cements, in general they are normally perceived as having little (if any) significant influence upon the engineering properties of the hardened cements. This situation arises because of the low concentrations of these admixtures with respect to the mass of cement that are normally employed. Certainly at concentrations above ca. 0.1% by mass of cement, if grinding aids are used in such amounts, they can increasingly affect (sometimes negatively) important cement properties such as setting times and compressive strength development.

On the subject of comminution in clinker-gypsum grinding, it needs to be pointed out that gypsum does not remain entirely undecomposed in the cements produced. There is always at least some dehydration of gypsum (calcium sulphate dihydrate) to the calcium sulphate hemihydrate and sometimes also to the so-called 'soluble anhydrite'. The dehydration arises as a result of frictional forces during comminution generating localised heat that dehydrates gypsum to varying extents that depend upon the temperatures realised within the grinding mills.

Thermogravimetry has been utilised in cement laboratories using a 'self-generating atmosphere' to quantify relative levels of residual gypsum  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and hemihydrate  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  in the produced cements (16). Gypsum normally starts to dehydrate upon direct heating above ca. 97°C. Most modern grinding mill temperatures are in the region ca. 95-115°C with efficient air cooling

Dehydratacja gipsu podczas ogrzewania rozpoczyna się w około 97°C. W nowoczesnych młynach do cementu panują temperatury w zakresie 95-115°C w przypadku stosowania powietrznego chłodzenia. Powyżej 115°C gips ulega zwykle dehydratacji przechodząc w półwodzian. Powyżej ca. 120°C pewna część półwodzianu rozkłada się przechodząc w tak zwany „rozpuszczalny anhydryt” (oznaczany także jako  $\gamma$ -CaSO<sub>4</sub>), który ma większą rozpuszczalność w wodzie niż półwodzian lub dwuwodzian, jednak nie jest całkowicie bezwodny. Środki ułatwiające mielenie skracają czas przebywania materiału w młynie i zwiększają prawdopodobieństwo występowania w cemencie resztkowego gipsu wraz z półwodzianem.

## 5. Hydrofobowe cementy portlandzkie

Stosowanie hydrofobowych cementów staje się coraz popularniejsze w Europie w tych przypadkach, w których przeważa zła pogoda lub brak urządzeń do przechowywania cementu, względnie inne powody w pewnych obszarach. Są one stosowane systematycznie w Chinach, Indiach, w Rosji i w innych państwach WNP, a także okresowo w Niemczech do wykonywania podłóg i podłoży. W tych przypadkach są one wytwarzane pod nazwą handlową *Pectacrete* od wielu lat.

Hydrofobowe cementy portlandzkie zawierają dodatki hydrofobowe, które spełniają także rolę środków ułatwiających mielenie. Środki hydrofobowe są zwykle mielone razem z klinkierem i gipsem podczas przemiału cementu w ilości nie przekraczającej około 0,5% masy cementu (17). Typowe środki hydrofobowe obejmują kwasy stearynowe, oleinowe, palmitynowe i niektóre naftalenowe, które zabezpieczają cement przed wnikaniem wody tworząc cienką warstewkę na powierzchni ziarn cementowych. Cementy te są zwykle używane w trudnych warunkach, w których brak odpowiednich urządzeń do ich przechowywania przed zastosowaniem w budownictwie, lub w których panują trudne warunki klimatyczne na przykład duże opady deszczu albo silne, wilgotne wiatry. Cementy te wykazują zwykle doskonałą „płynność”.

## 6. Stosowanie środków ułatwiających mielenie w przypadku cementów wiertniczych

Tradycyjnie cementy wiertnicze klas A-D, a teraz już nieaktualne klasy E i F miały pozwolenie na stosowanie środków ułatwiających mielenie w procesie produkcji (18). Natomiast podstawowe cementy wiertnicze klas G i H nie miały takiego pozwolenia. Nie ma logicznego powodu braku zezwolenia stosowania środków ułatwiających mielenie w produkcji cementów klas G i H, które są cementami portlandzkimi odpornymi na siarczany i proces ich wytwarzania jest pod ostrzejszą kontrolą jakościową niż przeciętnych cementów portlandzkich stosowanych w budownictwie. Długo prowadzone doświadczenia, szczególnie w Europie w krajach CEN oraz w Ameryce Północnej pod auspicjami ASTM w latach siedemdziesiątych, wykazały, że zaaprobowane środki ułatwiające mielenie jak trietanolamina; jej octan oraz glikol propylenowy nie mają szkodliwego wpływu na wytwarzany cement gdy stosowane

facilities. Above ca. 115°C gypsum CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O is usually dehydrated to at least the hemihydrate CaSO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O stage. Above ca. 120°C some of the hemihydrate starts to decompose to form the so-called ‘soluble anhydrite’ (also known as  $\gamma$ -CaSO<sub>4</sub>), which is neither truly soluble in water (but more so than hemihydrate and dihydrate gypsum) nor normally completely anhydrous. Grinding aids are beneficial in reducing mill retention times, and thus in the likelihood of the cement retaining some residual dihydrate gypsum along with the hemihydrate.

## 5. Hydrophobic Portland cements

Hydrophobic cements are starting to be employed more commonly in Europe in situations where there are inclement weather conditions and/or lack of storage facilities and other logistics in some areas. They are regularly used in China, India, Russia and other CIS states, and periodically in Germany for flooring and sub-bases, where they have been manufactured under the trade name of *Pectacrete* for many years.

Hydrophobic Portland cements contain an appropriate hydrophobic agent, which also acts as a grinding aid. The hydrophobic agent is normally ground in with the Portland clinker and gypsum during cement grinding in quantities up to ca. 0.5% by mass of cement (17). Typical hydrophobic agents include stearic, oleic, palmitic and certain naphthenic acids, which protect the cement from water intrusion by having films engulfing the cement surfaces. Such cements are commonly employed in remote locations, where there is a lack of adequate storage facilities prior to usage in construction or where there are severe climatic conditions like heavy rainfall and strong moist winds. Excellent flowability characteristics are normally shown by these cements.

## 6. The current situation of grinding aids for oilwell cements

Traditionally oilwell cements of Classes A-D and the now defunct Classes E and F, have permitted the use of grinding aids during manufacture (18). The basic oilwell cements of Classes G and H have not permitted such inclusion. There is no logical reason for not permitting grinding aids in Class G and H cements, which are sulphate-resisting Portland cements produced to more exacting quality control than Portland cements used in construction. Lengthy experimentation, particularly in Europe amongst the CEN countries and North America under the auspices of ASTM during the 1970s and 1980s, has demonstrated that approved grinding aids like triethanolamine, triethanolamine acetate and propylene glycol are not deleterious at all to the cements produced, when employed in small quantities (ca. 0.01-0.10% by mass of cement). Some oilwell cement manufacturers do include grinding aids during production, often by agreement between supplier and user.

In addition, such grinding aids require lower grinding mill retention times for the comminution of the clinkers and gypsums to achieve

są w małych ilościach (około 0,01-0,10%) masy cementu). Niektórzy wytwórcy cementu wiertniczego stosują środki ułatwiające mielenie, często w oparciu o porozumienie z użytkownikami.

Dodatkowo stosowanie tych środków skraca czas mielenia klinkieru z gipsem w celu otrzymania założonej powierzchni właściwej cementu. Więcej dobrze udokumentowanych informacji na temat stosowania środków ułatwiających mielenie w produkcji cementu znaleźć można w publikacji (11). Te korzyści obejmują zwłaszcza lepszą „płynność” cementu szczególnie przy napełnianiu silosów w fabrykach oraz ładowaniu na statki transportujące go do odbiorców, a także w procesie napełniania zbiorników na budowie. Cementy wiertnicze transportowane są w celu zabezpieczenia odwiertów w trakcie prac wiertniczych i wydobywczych (głównie odwierty do gazu i ropy) przed podjęciem cementowania tych odwiertów w celu ich kompletacji i zabezpieczenia.

Lepsze właściwości cementów klas G i H podczas cementowania odwiertów są spotykane wówczas, gdy w trakcie ich produkcji stosowano środki ułatwiające mielenie. Włączenie stosowania środków ułatwiających mielenie w przypadku cementów klas G i H powinno więc być podjęte w przyszłej nowelizacji normy EN ISO 10426-1 na cementy wiertnicze (18). Ostatecznie nie ma technicznego uzasadnienia aby nie dopuszczać stosowania środków ułatwiających mielenie w przypadku cementów wiertniczych klas G i H.

## **7. Środki ułatwiające mielenie w produkcji cementów z dodatkami mineralnymi oraz wieloskładnikowych**

Cementy portlandzkie z dodatkami mineralnymi zawierają zwykle żużel lub popioły lotne, podczas gdy cementy wieloskładnikowe zawierają równocześnie kilka dodatków mineralnych, oraz dodatki nie wykazujące właściwości pucolanowych. Do dodatków tych należą wapień i krzemionka, a ich ilość przekracza 6% masy wieloskładnikowego cementu. Te wieloskładnikowe cementy mogą być wytwarzane przez wspólne mielenie składników w cementowni lub poprzez zmieszanie cementu portlandzkiego z tymi dodatkami.

Jak wiadomo granulowany żużel wielopieczowy trudniej się miele niż klinkier portlandzki, ze względu na większą twardość (19). Z tego powodu wspólne mielenie powoduje drobniejsze zmielenie klinkieru niż żużla, niezależnie od tego czy jest stosowany środek ułatwiający mielenie. Powierzchnia właściwa cementu wieloskładnikowego musi być tak dobrana, aby zapewnić jego odpowiednie właściwości w procesie twardnienia. Jest to sytuacja, w której środki ułatwiające mielenie mogą pozwolić na otrzymanie odpowiedniej powierzchni właściwej i to w krótszym czasie przemiatu.

W takich przypadkach stosowanie środków ułatwiających mielenie pozwala na osiągnięcie odpowiedniego rozdrobnienia tak żużla jak i cementu portlandzkiego i zapewnia pożądaną powierzchnię właściwą cementu wieloskładnikowego przy krótszym czasie procesu, co pociąga za sobą zmniejszenie kosztów mielenia w wyniku mniejszego zużycia energii. Czasami uważa się, że

the desired surface areas for the cements in question. More information on comminution and the benefits of using grinding aids in cement manufacture are well documented (11). Such benefits particularly include the better flow properties, particularly in discharges into storage silos at cement plants, or loading into ships for transportation to the customers, and also upon conveyance from these silos or ships into site silos. Oilwell cements are conveyed to the rig-sites for securing the wells being drilled during exploration and production activities (mostly for oil- and gas-wells) prior to the well cementing jobs being carried out to complete and secure these wells.

Better cement performance with Class G and Class H cements during well cementing is likely to happen if these basic cements are permitted to include grinding aids during manufacture for the aforementioned reasons. Inclusion of grinding aids in the manufacture of Class G and H cements should therefore be an option in a future revision of the well cement standard EN ISO 10426-1 (18). After all, there is no technical justification for not permitting grinding aids to be utilised in Class G and Class H oilwell cements.

## **7. Grinding aids in extended and composite cements**

Extended cements are basically Portland cements that contain an extender (slag or pozzolan), whilst composite cements are essentially Portland cements containing more than one extender, or extender plus addition, or more than one addition. Additions are generally considered to be non-hydraulic component materials such as ground limestone or silica that are each present in amounts greater than 6% mass of the composite cements. These blends can be produced by intergrinding the components of the extended or composite cements in a cement plant or by interblending the Portland cements with the extenders and/or additions.

For example, ground granulated blastfurnace slag (ggbs) is more difficult to grind than Portland cement clinker due to its greater hardness (19). This means that intergrinding results in the Portland cement component causes the cement to be ground finer than the slag component does, with or without grinding aids. Accordingly, the overall surface areas of the extended or composite cements need to be sufficient to give the desired setting and hardening properties in practice. This type of situation is one in which grinding aids can very usefully allow the targeted surface areas to be satisfactorily achieved at lower mill retention times than if grinding aids were not employed.

Grinding aids in the aforementioned instance thus assist both the slag and Portland cement components to be ground to the desired surface area of the composite cement to be achieved with lower mill retention times, which lowers the costs of grinding through less expenditure upon mechanical and electrical energy. It is sometimes considered that the best practice for factory production is to grind the ggbs and cement separately before blending the two powders into the finished composite cement. However with such blending,

najlepszym rozwiązaniem przemysłowym jest osobne mielenie granulowanego żużla i klinkieru, a następnie ich zmieszanie w celu otrzymania cementu. Zastosowanie takiego rozwiązania wymaga posiadania dodatkowego silosu jeżeli mieszanie odbywa się na placu budowy (19).

Inne cementy wieloskładnikowe (razem z cementem portlandzkim i dodatkiem mineralnym) mogą zawierać zmielony wapień, zgodnie z normą europejską EN 197-1: 2000 (20), a także zmieloną krzemionkę. Do ich produkcji stosuje się systematycznie środki ułatwiające mielenie. Trzeba pamiętać, że ani zmielony wapień ani krzemionka nie są hydrauliczne, co oznacza że trzeba to uwzględnić przy wyborze stosunku w/c w procesie projektowania składu betonu.

## 8. Przykłady materiałów stosowanych jako środki ułatwiające mielenie

Wykaz materiałów stosowanych jako środki ułatwiające mielenie w przemyśle cementowym od szeregu lat podało Building Research Establishment w Wielkiej Brytanii w roku 1979, a obejmują one tak materiały niepolarne jak i związki polarne (21). Wykaz ten obejmuje około 100 substancji, jednak nie podano wówczas żadnych zaleceń odnośnie do ich stosowania.

W rzeczywistości niektóre z materiałów stosowanych wówczas jako środki ułatwiające mielenie są w świetle dzisiejszej wiedzy szkodliwe dla zdrowia, bezpieczeństwa i środowiska (HSE) i nie powinny być używane w przemyśle cementowym. Szczególnie przykłady spośród substancji wymienionych na liście BRE (21) stanowią benzen, tetrachlorek węgla, zubożony kwas smołowy lub smoła, które są szkodliwe w świetle dzisiejszych lokalnych i międzynarodowych przepisów o ochronie zdrowia i środowiska.

Również substancje zawierające związki niepolarne jak węgiel brunatny lub kamienny i koloidalny oraz koks są dzisiaj mało efektywnymi substancjami w porównaniu z polarnymi związkami stosowanymi obecnie jako środki ułatwiające mielenie.

Przemysł cementowy jest dzisiaj znacznie lepiej zorientowany jakie środki ułatwiające mielenie najlepiej nadają się do tego celu i w ciągu ostatnich trzydziestu lat poświęcono wiele badań w celu ich optymalizacji. W oparciu o obowiązujące przepisy w wielu krajach stosowanie szkodliwych substancji i odpadów w przemyśle cementowych zostało zabronione.

Nowoczesne środki ułatwiające mielenie stanowią związki polarne, które są bezpieczne w stosowaniu i dobrze nadają się do tego celu. Wyróżniane środki ułatwiające mielenie obejmują glikol propylenowy, trietanolaminę i jej octan oraz triizopropanolaminę. Inne powszechnie stosowane środki ułatwiające mielenie, jak już wspomniano, obejmują aminy i ich sole, alkohole i polialkohole, lignosulfoniany oraz kwasy tłuszczowe i ich sole.

additional silos are normally required when blending is carried out on the construction site within-mixer (19).

Other composite cements employed can include (along with Portland cement and if required approved extenders), ground limestone, as permitted in the European Standard EN 197-1: 2000 on common cements (20), and also ground silica. Grinding aids are regularly used in these cements. It is important to be aware that neither ground limestone nor ground silica are hydraulic *per se*, which means that water/cement ratios should take account of their non-hydraulicity in the designing of concrete and mortar formulations for construction work.

## 8. Exemplification of materials that have been used as grinding aids

A listing of materials used as grinding aids over the years in cement manufacture was produced at the UK Building Research Establishment in 1979 and included both polar and non-polar materials (21). Nearly 100 chemical materials have been listed, but no real recommendations concerning usage were made at the time.

Indeed, some of these materials that had previously been utilised as grinding aids, would today (with better knowledge being available) actually be very unsuitable for health, safety and environmental (HSE) reasons and should not be employed as grinding aids in cement grinding mills at all. Particularly bad examples of the materials tabulated in the BRE survey (21) have been benzene, carbon tetrachloride, neutralised acid tar and tar, which are now known to have serious HSE issues and would fall foul of international and local HSE regulations if they were still employed as grinding aids today.

Also, non-polar materials (like bituminous coal, carbon black, coke and colloidal carbon) would be inefficient for comminution in cement grinding mills nowadays in comparison with the approved polar grinding aids in current use.

The global cement industry is nowadays much more aware of what grinding aids are suitable for use in cement grinding and much work has been undertaken over the last 30 years to optimise grinding aids for cement manufacture. With strict HSE regulations operative in many countries, harmful chemicals and wastes have increasingly become forbidden on a global basis for use as grinding aids in cement manufacture.

Modern grinding aids are polar compounds that are safe to use and fit for purpose. Favoured grinding aids include propylene glycol, triethanolamine, triethanolamine acetate and tri-isopropylamine. Other commonly used grinding aids, as already mentioned earlier in this paper, include amines and their salts, alcohols (including polyols), lignosulphonates and fatty acids and their salts.

## 9. Technika mielenia z dużym zużyciem energii

Ta technika stanowi innowacyjne rozwiązanie stosowane w produkcji supermiałkich cementów o wielkiej aktywności, które zostały opracowane przez międzynarodowy zespół badawczy (21). Zastosowano w tym celu młynki ceramiczne pracujące z szybkością nie przekraczającą 900 obrotów na minutę. Wprowadzono także układ chłodzący w celu zmniejszenia temperatury kul ceramicznych stykających się z płaszczem ze stali nierdzewnej. Ta technika zapewnia uzyskanie bardzo dużego rozdrobnienia cementu złożonego z cząstek submikronowych.

Zastosowana technika mielenia opiera się raczej na zderzeniach ziarn materiału z mielnikami, niż na działaniu ścierającym spotykany w konwencjonalnych młynach. Działanie udarowe ma znacznie większą sprawność w zużyciu energii. Beton uzyskany z cementów o wysokiej aktywności osiąga dużą wczesną wytrzymałość na ściskanie wynoszącą około 32 Mpa po 24 h i przekraczającą 110 MPa po 28 dniach dojrzewania. Dzięki tej technice nie tylko uzyskuje się beton o lepszych właściwościach mechanicznych, ale w porównaniu z klasycznym cementem portlandzkim uzyskuje się założoną powierzchnię właściwą przy mniejszym zużyciu energii, a wyższa klasa betonu zmniejsza czas betonowania. Modyfikacje tej metody z zastosowaniem semi-ciągłego mielenia i użyciem gazu pod ciśnieniem do transportu materiału stwarza możliwość produkcji cementu o wysokiej wytrzymałości lub klasycznego przy mniejszym zużyciu energii (22).

Nie wspomniano czy w tej technice stosuje się środki ułatwiające mielenie.

## 10. Białe i kolorowe cementy portlandzkie

Biały cement portlandzki wytwarza się z białego klinkieru mielonego z białym (czystym) gipsem za pomocą mielników ceramicznych lub otoczków w miejsce bardziej skutecznych kul stalowych, aby uniknąć zanieczyszczenia produktu żelazem (23). Cementy kolorowe opierają się na białym cemencie przy czym pigmenty mieli się razem z klinkierem i gipsem, a mielniki ceramiczne lub otoczki są także stosowane w celu uniknięcia zanieczyszczenia. Czas mielenia w celu uzyskania założonej powierzchni jest zwykle dłuższy niż w przypadku klasycznego cementu z uwagi na mniejszą sprawność przemiału. Środki ułatwiające mielenie są także stosowane w tym procesie produkcyjnym w celu uzyskania podanych efektów, jednak nie mogą one wpływać niekorzystnie na białość cementu. Te same uwagi odnoszą się również do cementów kolorowych wytwarzanych z białego cementu, w przypadku których stosowane środki nie mogą zmieniać koloru lub jego odcieni.

## 11. Wnioski

Wyjaśniono zasady stosowania środków ułatwiających mielenie cementów różnych rodzajów, obejmujących cement portlandzki, cementy z dodatkami mineralnymi i wieloskładnikowe, a także cementy glinowe. Zwrócono uwagę na różnice w mielności różnych

## 9. High energy milling

High Energy Milling (HEM) is an innovative processing technique for production of superfine High Performance Portland Cement (HPPC), which has been developed by an international research team (21). Ceramic milling tools were chosen with a rotational speed not exceeding 900 rpm. A cooling system was operated because of temperature limitation of the bonding of the ceramic balls to the stainless steel base parts. HEM leads to a significant refinement of the cement particle size, which has been found to give average sub-micron particle sizes.

HEM is based upon the collision of grinding media rather than the shear and friction effects found in conventional ball milling. The collision process results in a significantly higher efficiency related to the total energy consumption. Concrete made using HEM reached high early compressive strengths of ca. 32 MPa after 24 hours and over 110 MPa after 28 days curing. As well as improving the mechanical properties of concrete, there should also be benefits to ordinary Portland cement (OPC) by reducing mill retention times to achieve given surface areas, thus making energy savings and cutting construction times. The semi-continuous HEM route, using carrier gas in a compressive mode can offer a manufacturing process for production of HPPC and for manufacturing OPC at lower energy consumption (22).

There was no mention about whether grinding aids have been utilised or not in this very interesting research work.

## 10. White and pigmented (coloured) Portland cements

For white Portland cement, the white Portland clinker is ground with a white (pure) gypsum in a grinding mill that contains ceramic media or pebbles instead of the more efficient steel balls, so as to avoid contamination of the product with iron (23). For pigmented cements based upon white cements, where the pigment is ground in with the clinker and gypsum, ceramic media or pebbles are also required for avoiding product contamination. Mill retention times for achieving the desired surface areas are usually longer than for ordinary Portland cements because of the less efficient comminution. Grinding aids are useful here to facilitate comminution and flowability of the ground cement, but should not adversely affect the whiteness in any way. Similar comments apply to pigmented Portland cements based upon white Portland clinker, where the pigments are ground in with the clinker and gypsum, so as not to affect the particular shades of colour that are being manufactured.

## 11. Conclusions

The use of grinding aids in different types of cements, including Portland, blended, composite and high alumina cements has been explained. With Portland cements the relative differences in grindability of the different clinker minerals and gypsums have been noted, and the effects of frictional forces causing localised



faz klinkierowych i gipsu, a także poruszono zagadnienie lokalnego wzrostu temperatury związanego z siłami tarcia, co może wywołać odwodnienie gipsu do półwodzianu. Mechanizm procesu mielenia można lepiej zrozumieć przyjmując nieciągłość naprężeń mechanicznych oraz wpływ związków polarnych w porównaniu do substancji złożonych ze związków niepolarnych na ten proces.

Korzyści ze zwiększenia wydajności młynów do cementu przy zachowaniu założonej powierzchni właściwej wyrażają się w oszczędności energii elektrycznej. W związku z tym, że środki ułatwiające mielenie tworzą warstewki na ziarnach cementu nadając im ładunki elektryczne, zapobiegają tym samym aglomeracji cząstek cementu i zwiększają jego „płynność”. Powoduje to znaczną poprawę warunków transportowych cementu do silosów oraz załadunek i rozładunek cystern samochodowych lub okrętów w trakcie wysyłki cementu do placów budowy.

Międzynarodowa norma na cementy wiertnicze EN ISO 10426-1:2008 jest niestety anachroniczna nie zezwalając na stosowanie środków ułatwiających mielenie w produkcji podstawowych cementów wiertniczych klas G i H, podczas gdy środki te były zawsze dozwolone w przypadku cementów klas A-D (16). Nie ma technicznego uzasadnienia, w związku z którym środki ułatwiające mielenie nie mogłyby być stosowane w produkcji cementów klas G i H. Ten anachroniczny przepis należałoby usunąć w trakcie najbliższej nowelizacji normy EN ISO 10426-1: 2008.

W międzyczasie środki ułatwiające są szerzej stosowane w produkcji cementu wiertniczego ze względu na oczywiste korzyści z tym związane, tak w trakcie wytwarzania cementu, jak i jego stosowania.

Brak jest informacji o stosowaniu środków ułatwiających mielenie w przypadku techniki mielenia z dużym zużyciem energii. Byłoby interesujące wiedzieć czy zastosowanie tych środków byłoby równie korzystne jak w przypadku klasycznych młynów pracujących w obiegu otwartym lub zamkniętym.

Środki ułatwiające mielenie są powszechnie stosowane w produkcji białych i kolorowych cementów. Natomiast kule stalowe nie mogą być stosowane do rozdrabniania gdyż należy unikać zanieczyszczenia żelazem mielonego klinkieru w celu zabezpieczenia barw tych cementów. W związku z tym lżejsze kule ceramiczne lub otoczaki są stosowane do rozdrabniania, są one mniej skuteczne od kul stalowych i wymagają dłuższego mielenia dla osiągnięcia tej samej powierzchni właściwej cementu.

Środki ułatwiające mielenie mają z tego względu duże znaczenie w tej produkcji, zmniejszając zużycie energii i przyczyniając się do poprawy jakości cementu.

## Literatura / References

1. P. Davis, J. A. Stringer and D. Watson: 'Making the Most of Materials – Cement', Revised Edition, Blue Circle Industries Ltd, Portland House, London SW1E 5BJ, UK, (May 1982).

heating to effect some dehydration of dihydrate gypsum to at least the hemihydrate stage influence the grindability. The mechanism of grinding action is best understood in terms of the discontinuities of mechanical stresses and the greater efficiencies of polar compared with non-polar materials have been mentioned.

Benefits to cement throughput (in terms of lower mill retention times for achieving targeted surface areas) are cost effective in savings made upon expenditure of mechanical and electrical energy. Also, because grinding aids effectively form a film, which allows the electrostatic charges generated to keep the particles apart, agglomeration of the cement particles is prevented and this improves cement flowability. As a result, there is a highly desirable improvement in cement flow during transfers during conveyance into and out of silos and loading and unloading trucks and/or ships during transport to the desired work sites.

The international standard for well cements EN ISO 10426-1:2008 is unfortunately anachronistic in not officially permitting the employment of grinding aids in oilwell cement manufacture for the basic oilwell cements of Classes G and H, when grinding aids have always been allowed for cements of Classes A-D (16). There is no technical reason why grinding aids should not be used officially in the manufacture of Class G and H cements. This anachronism ought to be rectified when the standard EN ISO 10426-1:2008 comes up for its next revision.

In the meantime more grinding aids are being employed in oilwell cement manufacture on a global basis than before, because the benefits are becoming increasingly more apparent during manufacture and usage.

There was no mention of whether grinding aids have been employed or not in the High Energy Milling work described. It would be of interest to know if grinding aids could be as helpful in relative terms in high energy milling as they are in closed- or open-circuit milling operations.

Grinding aids are commonly employed in white Portland cements and in pigmented cements that have a white cement base. However, steel balls cannot be employed in comminution, because of the need to prevent pieces of steel shorn off the balls during the clinker-gypsum grinding contaminating the colours of these decorative cements. As a result, lighter ceramic balls or pebbles need to be employed in comminution, which are less efficient than steel balls would be and require longer mill retention times to achieve the desired surface areas.

Grinding aids thus have an important role to play in energy savings coupled with facilitating improvements in cement quality.

2. J. Bensted: Scientific aspects of high alumina cement. / Naukowe aspekty cementów glinowych. *Cement-Wapno-Beton* No. 3, 109-133 (2004).
3. J. Bensted: The hydration of Portland cement, in 'Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacturing and Testing', 2nd Edition. (Ed. S.N. Ghosh), pp. 31-86. Tech Books International, New Delhi (2002).
4. J. Bensted: Effects of natural gypsum quality upon early Portland cement hydration. *World Cement Research and Development* 26, No. 9, 97-104 (1995).
5. Comité Européen de Normalisation (CEN): Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. EN 197-1:2000. CEN, Brussels (2000).
6. F. Massazza and M. Testolin: Recenti sviluppi nell'impiego degli additivi per cemento e calcestruzzo. / Latest developments in the use of admixtures for cement and concrete. *Il Cemento* 77 (2), 73-141 (1980).
7. F. Massazza: Admixtures in concrete, in 'Advances in Cement Technology'. (Ed. S.N. Ghosh), pp. 569-648. Pergamon Press, Oxford, New York and Toronto (1983).
8. H. F. W. Taylor: 'Cement Chemistry', 2nd Edition. Thomas Telford Publishing, London (1997).
9. P. A. Rebinder: Die Erleichterung der Verformung fester Körper durch Adsorption. *Zeitschrift für Physik* 72, 191-205 (1931).
10. A. A. Griffith: The phenomenon of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions A* 221, 163-198 (1920).
11. J. I. Bhatti, F. M. Miller and S. H. Komatka: 'Innovations in Portland Cement Manufacturing'. *Portland Cement Manufacturing*, Skokie, Illinois (2004).
12. J. Bensted: Grinding aids in clinker-gypsum grinding during cement manufacture and how their inclusion is likely to benefit the field usage of Class G and Class H oilwell cements. Meeting of the American Petroleum Institute Task Group on Eastern Hemisphere Cementing, London. 3pp. (31 October 1997).
13. J. Bensted: Effect of aeration on the properties of Class G oilwell cement. *British Ceramic Proceedings* 35, 317-337 (1984).
14. F. J. Mardulier and D. L. Wightman: The mechanism of grinding aids. *Proceedings of the American Society for Testing and Materials* 61, 1078-1093 (1961).
15. M. S. Sumner: Modern grinding additive technology. *International Cement Review* 72-73 (November 1993).
16. J. Bensted: Alcune applicazioni della termogravimetria al cemento portland. / Some applications of thermogravimetry to Portland cement. *Il Cemento* 77 (3), 169-182 (1980).
17. J. Bensted: Cementi idrofobici. / Hydrophobic cement. *Cement-Wapno-Beton* No. 6, 261-270 (2004).
18. Comité Européen de Normalisation (CEN): Petroleum and natural gas industries – Cements and materials for well cementing – Part 1: Specification. EN ISO 10426-1: 2008. CEN, Brussels (2008).
19. D. Higgins: Portland cement replacement: within mixer or factory blend? *Concrete* 43, No. 2, 22-24 (March 2009).
20. Comité Européen de Normalisation (CEN): Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. EN 197-1:2000. CEN, Brussels (2000).
21. J. W. Clarke: The use of grinding aids in cement manufacture. *Library Bibliography* 260, Building Research Establishment, Watford, UK (1979).
22. H. Zoz, D. Jaramillo V., Z. Tian, B. Trindade, H. Ren, O. Cimal-V. and S. Diaz de la Torre: Hochleistungszemente und moderne Herstellung von gewöhnlichem Portlandzement mittels Verfeinerung und Aktivierung durch HEM. / High performance cements and advanced ordinary Portland cement manufacturing by HEM-refinement and activation. *ZKG International* 57 (1), 60-70 (2004).
23. J. Bensted: White and coloured Portland cements. *World Cement* 24, No. 2, 13-19 (February 1993).