

# ANALIZA MOGUĆNOSTI PRIMENE OTPADNOG KATALIZATORA IZ FCC POSTROJENJA U CEMENTNIM SISTEMIMA

## ANALYSIS OF POTENTIAL APPLICATION OF THE WASTE CATALYST FROM THE FCC UNIT IN CEMENT SYSTEMS

Aleksandra ALEKSIĆ<sup>1</sup>, Radoslav MIĆIĆ<sup>2</sup>, Dragiša TOLMAČ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>NIS a.d. Projektni ofis za organizaciju proizvodnje baznih ulja.

<sup>2</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Tehnički fakultet „Mihajlo Pupin“, Zrenjanin.

e-mail: [aleksandra.v.aleksic@nis.eu](mailto:aleksandra.v.aleksic@nis.eu)

*Upotrebljeni katalizator iz postrojenja za fluidni katalitički krekning (FCC), u naftnoj industriji se tretira kao otpadni materijal. Ovaj katalizator se sastoji, uglavnom, od aktivnog silicijuma i aluminijuma (nosač).*

*Zbog sastava i svoje teksture (velika specifična površina, ukupna zapremina i srednji dijametar pora) pokrenuta su istraživanja sa ciljem da se ispita mogućnost recikliranja ovog nusproizvoda rafinerijske prerade i njegova ponovna upotreba. Akcenat je stavljen na industriju za proizvodnju cementa, jer ga sastav i fizičke osobine kvalifikuju kao materijal koji može da se dodaje sirovini za proizvodnju cementa.*

*Danas, se pooštavanjem zakona vezanih za ekološki aspekt i održivost, maksimalno je povećana potreba za racionalnim korišćenjem ovih materijala. Moguća ponovna upotreba FCC katalizatora kao građevinskog materijala privukla je pažnju u istraživanju poslednjih pet godina.*

*Nevezano za smanjenje ekoloških problema (preko uštede energije i smanjivanja količine otpadnog materijala za odlaganje), upotreba pozzolanice materijala može da poboljša ukupne performanse finalnog proizvoda i/ili njegove hidrauličke karakteristika. U ovom radu je početni deo fokusiran na dizajn, proizvodnju i evaluaciju binarnih i ternernih ekološki prihvatljivih smeša cementa na osnovu različitih kombinacija otpadnog nusproizvoda.*

**Ključne reči:** FCC; projektovanje; katalizatori; cementni sistemi; ekologija

*The used catalyst from the plant for the fluid catalytic cracking (FCC), in the oil industry is treated as waste material. This catalyst consists mainly the active silicon and aluminum (support).*

*Because of the composition and its texture (large specific surface area, total volume and mean pore diameter) initiated research were conducted for investigation the possibility of recycling the by-products of refining processes and its reuse. Industry for the production of cement is stressed, because the composition and physical properties qualify it as a material that can be added to the raw material for cement production.*

*Today, the tightening of legislation relating to the environmental aspects and sustainability, maximizing the need for rational use of these materials. Possible reuse of FCC catalyst as a building material has attracted attention in the research last five years.*

*Unrelated for reducing of environmental problems (through energy savings and reducing the amount of waste material for disposal), the use of pozzolanic materials can improve the*

*overall performance of the final product and / or its hydraulic characteristics. In this paper, the initial part is focused on the design, production and evaluation of binary and ternary mixtures of environmentally friendly cement based on different combinations of waste byproducts.*

**Key words:** FCC; design; catalysts; cementitious systems; ecology

## I. Uvod

Napredna tehnološka dostignuća i kontinuirani rast privrede donose povećanje količine otpada i potrebu za reciklažom i potrebu za ponovnom upotrebom takvih otpadnih materija.

Industrija cementa smatra se jednom od ključnih sektora u ovom naporu, jer u poslednjoj deceniji uspešno apsorbuje velike količine čvrstog otpada, bilo kao agregata ili kao sekundarnih cementnih materijala (za poboljšanje nekih od osobina finalnog proizvoda). Dodavanje ovih materijala doprinosi uštedi u energiji i smanjenju emisije CO<sub>2</sub> i količina najčešće korišćenih sirovina u proizvodnji cementa, ali se istovremeno ublažavaju i akutni problemi izazvani neodgovarajućim tretiranjem sporednih proizvoda (rabljenih katalizatora).

U ovom radu definiše se mogućnost ponovne upotrebe i potrošnje katalizatora za fluidni katalitički kreking (FCC) kao dopunske sirovine u proizvodnji cementa (SCM).

Početna serija u testova sprovedena je u cilju karakterizacije materijala, vrednovanja njegove pozolantske aktivnosti i uticaja na mehaničke osobine kada je pomešan sa cementom.

Dosadašnja saznanja uključena u ovo istraživanje pokazuju da je upotreba FCC katalizatora kao mineralne primese u cementu izvodljiva i potvrđena mogućnost dodavanja silikatnih ostataka (nosača katalizatora) u cementnu sirovinu.

## II. Definisane probleme

Moguća ponovna upotreba FCC katalizatora kao građevinskog materijala privukla je pažnju u istraživanju poslednjih pet godina. Upotreba pozolantskog (pozzolanic) materijala može da poboljša ukupne performanse finalnog proizvoda i/ili njegove hidrauličke karakteristike [1].

Pozolanti su silikatni ili kombinovani silikatno-aluminijumski materijali koji imaju nezatnu ili nikakvu cementnu vrednost, ali koji u konačnoj formi u prisustvu vode hemijski reaguju sa kalcijum-hidroksidom, na sobnoj temperaturi, i formiraju jedinjenja sa cementnim karakteristikama [2].

Ispitivanja otpadnog FCC katalizatora, koji sadrži silikatnu prašinu, ukazuju na njegove pozolantske osobine (sposobnost da se meša sa kalcijum-hidroksidom (Ca(OH)<sub>2</sub>)), uporedive sa mikrosilikom i letećim pepelom, materijalima koji se koriste u proizvodnji visoko kvalitetnih vrsta cementa [3]. Prisustvo aluminijum i/ili kalcijum karbonata nagoveštava da je moguće očekivati povoljan efekat dodavanja otpadnog katalizatora na mehaničku čvrstoću betona [3].

Istraživanjem je utvrđeno da se ovi katalizatori mogu klasifikovati u netoksične materijale, koji mogu se ponovo korisno upotrebiti dodavanjem u cement i beton umesto da budu tretirani kao otpad, jer ovakvom njihovom upotrebom nije detektovana emisija teških metala.[4]

Novija istraživanja su pokazala da u slučaju upotrebe ovog katalizatora korišćenja kao aditiva može da se zameni i do 20% cementa ili oko 10% od finog agregata, bez pogoršanja kvaliteta maltera [5].

U ovom radu početni deo je fokusiran na dizajn, proizvodnju i evaluaciju binarnih i ternarnih ekološki prihvatljivih smeša cementa, na osnovu različitih kombinacija otpadnog sporednog proizvoda.

Preliminarni rezultati odnose se na fizičku karakterizaciju, potencijalnu emisiju i mogućnosti zbrinjavanja otpadnog FCC katalizatora. Dati su na osnovu iskustva kompanije Hellenic.

### III. Eksperimentalni deo

Testirani FCC katalizator poreklom je iz rafinerije Hellenic Petroleum SA sa sedištem u Aspropirgos, Atina. To je material sivo-bele boje čiji su hemijski sastav i neke fizičke karakteristike dati u tabeli 1. Pojašnjenja za primenjene testove data su ispod tablice.

Tabela 1: Hemijski sastav i fizičke karakteristike osnovnih sirovina

Komponenta	Cement	FCC
CaO	65,01	0,47
CaOf	0,63	-
SiO <sub>2</sub>	20,28	45,29
SiO <sub>2re</sub> <sup>a</sup>	n.a.	40,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,75	48,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,76	1,88
MgO	1,61	0,25
SO <sub>3</sub>	2,55	-
R <sub>2</sub> O	0,52	0,75
LOI ( <i>leteći pepeo</i> )	2,31	3,35
$\gamma_s$ <sup>c</sup>	n.a.	89,63
Ni luženjem (mg/L) <sup>d</sup>	-	0,07
Co luženjem (mg/L) <sup>d</sup>	-	<0.01
IR (%) <sup>a</sup>	0,18	22,67
Blaine specifična površina (m <sup>2</sup> /g)	0,38	79
Relativna gustina	3,13	2,54

<sup>a</sup>Metoda navedena u Evropskom standardu EN-450 korištena je za procenu sadržaja reaktivnog silicijuma i nerastvornog ostatka (IR) FCC-a.

<sup>b</sup> Metoda navedena u preporukama RILEM (TC FAB-67 upotreba pepela u izgradnji) je korištena za obračun sadržaja sastojaka LOI bez pepela rastvorljivih u hlorovodoničnoj kiselini i kalijum-hidroksidu ( $S = 100 - IR$ ).

<sup>c</sup>  $\gamma_s$ : aktivan odnos (odnos aktivnog i ukupnog silicijuma)

<sup>d</sup> Izveden prema DIN 38414-S4

Istrošeni katalizator obrađen je mlevenjem u granulaciju od oko 8-10 min, da bi se utvrdilo da li finoća materijala ima uticaja na njenu reaktivnosti. Sirovi oblik i granulirani katalizator označeni su kao FCC i FCCG respektivno. Pre ubacivanja katalizatora u malter, njegove potencijalne pozolantske aktivnosti određene su korišćenjem Chapelle testa. Prema ovom testu, ispituje se kako razblaženi premaz pozolanta (pripremljenog otpadnog FCC katalizatora) reaguje sa kalcijum hidroksidom na 100°C tokom 18 časova. Metodom titracije određena je preostala količina kreča u suspenziji. Rezultati su izraženi u gramima proreagovalog kreča po gramu testiranog pozolanta.

Čvrstoća materijala je ispitivana na uzorcima koji su pripremljeni od cementnog materijala i peska u odnosu 1:3 i u odnosu voda: cementni material 0,5 [6,7].

U ovom radu je do 30% cementa zamenjeno katalizatorom, malter je radi poređenja pripremljen bez pozolanta. Za izračunavanje faktora efikasnosti (k-vrednosti) uvršteni su rezultati izmerene čvrstoće i potvrđene su teorijske pretpostavke koje se odnose na efikasnost upotrebe reaktivnog silicijumskog materijala. Na osnovu rezultata izvedene su i matematičke korelacije.

#### IV. Rezultati i diskusija

##### *Karakterizacija i svojstva rabljenog katalizatora*

Podaci prikazani u tabeli 1 pokazuju da je FCC katalizator vrlo amorfan (što je posledica visokog sadržaja stakla); aluminosilikatni materijal ima veoma visoku specifičnu površinu i značajan sadržaj aktivne silike. Na osnovu  $\gamma_s$  faktora, može se zaključiti da je gotovo sva silika u ne-kristalnom stanju.

Ovo poslednje zapažanje je od velikog značaja jer je ovaj oblik silicijuma veoma reaktivan u alkalnim sredinama poput sredine koja se stvara unutar cementne matrice. To je objašnjenje za poboljšanje pozolantskih osobina materijala kao i osobina dodatog katalizatora (tabela 2). Kada se rezultati uporede sa vrednostima dobijenim primenom istog testa na dve vrste pepela; sa visokim  $T_F$  i niskim  $T_M$  sadržajem kalcijuma, može se uočiti da oba katalizatora pokazuju veću potencijalnu pozolantsku aktivnost [7]. Postupak mlevenja tretiranog FCC uzorka drastično povećava pozolantsku aktivnost materijala što se manifestuje efektom povećanja količine, vezivanjem kalcijum-hidroksida prisutnog u suspendovanom uzorku. Tokom ispitivanja količina je iznosila 0,82 grama, za 1 gram pozolanta, što je impresivna količina. Visoka pozolantska reaktivnost katalizatora je posledica kombinacije visokog sadržaja reaktivne komponente i njegove visoke specifične površine.

*Tabela 2: Rezultati Chapelle testa(g COH vezanog po 1g Pozolanta)*

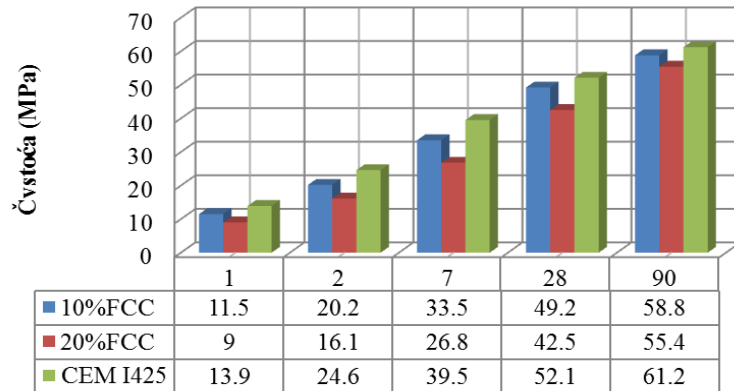
FCC	FCCG	$T_F^a$	$T_M^a$
0,73	0,82	0,60	0,72

Utvrđeno je da se katalizator odlično ponaša vezano za izdvajanje Co i Ni, pod uslovima na kojima je ono favorizovano, (utvrđeni nivoi koncentracija Co i Ni su u granicama ispod dozvoljenih). Ovim podatkom se verifikuje mogućnost upotrebe FCC katalizatora ugradnjom u cementne sisteme. Međutim, to je samo pokazatelj da se katalizator može dodavati u odgovarajuće smeše maltera ili betona, pri čemu se dobija bezbedna struktura. Kompletna istraživanja, naročito u slučaju betona, treba dopuniti odgovarajućim ispitivanjima vezanim za favorizovani postupak luženja Co i Ni. Usled toga potrebno je uključiti test difuzije jer se u slučajevima izdvajanja pojedinih komponenti iz cementne smeše odigrava difuziono-dominantni proces [8].

##### *Mehaničke performanse*

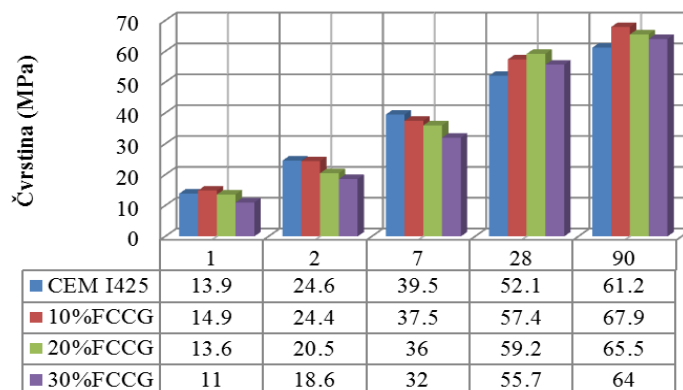
Na slici. 1. prikazan je razvoj čvrstoće sirovine, smeše cementa i FCC katalizatora. Prikazani su nivo i vreme hidratacije u funkciji stepena zamene cementa sa FCC katalizatorom. Posmatrano vreme hidratacije je praćeno u vremenskom periodu od 1-90 dana. Može se uočiti da tokom prve nedelje hidratacije uzorci u koje je dodat pozolant očvršćavaju sporije od kontrolnog uzorka. U ovoj fazi je za pozolizirane uzorke, smanjenje stope očvršćavanja proporcionalno količini katalizatora koja zamenjuje cement. Jasno je da dodatak FCC katalizatora (u primenjenom obliku) ne može da nadoknadi ekvivalentne gubitke klinker

sastojaka koji su odgovorni za ubrzano sazrevanje/očvršćavanje. Posle prve nedelje, vrednosti čvrstoće ovih uzoraka su konkurentne kontrolnim uzorcima, s tim da bolje rezultate pokazuju uzorci maltera sa 10% FCC katalizatora, u odnosu na one sa 20%. Na kraju posmatranog perioda, poboljšanje čvrstoće cementa sa dodatkom katalizatora još je izraženije te je razlika čvrstoće između ovih i kontrolnog uzorka značajno smanjena. Ovo je pokazatelj da sirovi (nepripremljeni) katalizator nije potpuno reaktivan kada se ubaci u cementno okruženje, ali njegova reaktivnost raste sa vremenom.



Slika 1: Povećanje čvrstoće cementa sa dodatkom nepripremljenog FCC katalizatora sa vremenom hidratacije

Slika 2 prikazuje rezultate jačine uzoraka cementnih maltera sa dodatkom 10-30% katalizatora čije je sušenje vršeno tokom tri meseca. Normalno je očekivati da zamena cementa sa mineralnim dodacima prouzrokuje efekat razređenja i smanji mehanička svojstva maltera (ili betona). Ovaj efekat dešava se ukoliko je materijal dovoljno dobar da poboljša strukturno pakovanje i dovoljno reaktivan da ubrza stepen hidratacije cementa i generiše dodatnu sekundarnu gel C-S-H strukturu (Calcium-Silicate-Hydrate). Ovakva struktura dovodi do dodatnog povećanja čvrstine. U posmatranom slučaju javljaju se oba fenomena. Uzorci u koje je dodat tretirani katalizator i koji mogu sa svojim karakteristikama da se porede sa kontrolnim uzorkom, od prvog dana hidratacije ga nadmašuju u čvrstoći (10% katalizatora u uzorku). Nakon 28 dana hidratacije i drugi uzorci, sa većim udelom katalizatora, pokazuju veću mehaničku čvrstoću u odnosu na kontrolni uzorak i trend konstantnog povećanja sa vremenom sušenja. Može se pretpostaviti, da u slučaju kratkog vremena sušenja (do 7 dana), samo ograničena količina hidrata generisana tokom hidratacije cementa bude realizovana u cementnom sistemu, te uprkos svojoj reaktivnosti katalizator nije mogao potpuno biti podvrgnut pozolantskoj reakciji i iskazati svoje pozolantske karakteristike.



Slika 2: Povećanje čvrstoće cementa sa dodatkom pripremljenog FCC katalizatora sa vremenom hidratacije

Značajan deo katalizatora deluje kao mikro-filer, a ne kao komponenta za reaktivnu pozolantsku adiciju. To je razlog i zašto uzorci sa malim sadržajem FCC katalizatora (tj. 10%) imaju bolje karakteristike u početnim fazama očvršćavanja, a napredovanjem procesa očvršćavanja (sve je više hidrata dostupno katalizatoru), postižu se bolji rezultati kod uzoraka sa većim sadržajem katalizatora. Superiorni rezultati, kod primene pripremljenog katalizatora u smislu doprinosa čvrstoći uzoraka je u potpunom skladu sa njegovim potencijalnim pozolantskim karakteristikama koje je pokazao u okviru Chapelle testa.(tabela 2).

#### Faktor efikasnosti

U slučaju maltera i betona, koji sadrže reaktivne pozolantske dodatke, k-vrednost proizilazi iz sledećeg izraza za izmerenu čvrstoću ( $f_c$ ):

$$f_c = K \left( \frac{1}{\frac{W}{C + kP}} - a \right) \quad (1)$$

gde K parametar zavisi od vrste cementa (ovde 38,8 MPa), C i P predstavljaju sadržaj cementa i katalizatora u malteru ( $\text{kg/m}^3$ ), W predstavlja sadržaj vode ( $\text{kg/m}^3$ ), konstantan u svim mešavinama i parametar  $a$  koji je u funkciji vremena i očvršćavanja. Na osnovu navedenog izraza i vrednosti čvrstina prikazanih na slikama 1 i 2, obračunate su reprezentativne k-vrednosti katalizatora pomešanog sa cementom i predstavljene u tabeli 3.

U prethodnim literaturnim saopštenjima koja se bave letećim pepelom (*fly ashes*), izračunate k-vrednosti (za zamenu osnovne cementne sirovine 20% maksimalno) su iznad dobijene k-vrednosti za prvu fazu očvršćavanja, cementa bez pozolanta. Ta razlika vremenom se povećava jer je sve više osnovnog materijala angažovano u pozolantskim reakcijama. Može se izvesti zaključak da do određenog procenta cement može da se menja pozolantima kao što je leteći pepeo, a da je ta zamena ekvivalentna običnom cementu.

Tabela 3: Faktor efektivnosti mešavine FCC katalizatora i cementa

Starenje (dana)	2	28	90
10FCC	0,43	0,63	0,69
10FCCG	0,97	1,68	1,86
20FCCG	0,74	1,46	1,28
30FCCG	0,74	1,15	1,12
20FCCG-(koristeći jednačinu 2)	0,63	1,35	1,59

Podaci u tabeli 3 pokazuju umerenu reaktivnost katalizatora, kada se ubacuje u smešu u primarnom obliku. Nakon tri meseca sušenja cementa sa sirovim katalizatorom predstavljene k-vrednost su ispod izračunate vrednosti za cementnu smešu sa leteći pepelom kao pozolantom. Bolja čvrstoća i viša k-vrednost javljaju se samo u slučaju dodavanja 10% katalizatora u primarnom obliku, dok se u slučaju dodavanja većeg udela nepripremljenog katalizatora pojavljuje gubitak jačine. Proces mlevenja mehanički aktivira sirovi katalizator i obezbeđuje dodatnu aktivnost i čvrstoću. To je potvrđeno i izrazito visokim faktorima efikasnosti, izračunatim za sve FCCG uzorke, koji se za sve koncentracije, brzo i lako povećavaju u funkciji vremena hidratacije. Dostignute vrednosti ispitivanih pozolanata su superiorne u odnosu na odgovarajuće vrednosti izračunatih k-vrednosti za nepripremljene katalizatore i podsećaju na sisteme sa veoma reaktivnim dodacima poput meta-kaolina i pepela od pirinčane komine [9].

U novijoj literaturi [10] autori su naveli, po prvi put, analitičke izraze koji se odnose na aktivnu siliku veštačkih pozolanata sa k-vrednostima njihovih cementnih sistema, sa ciljem da se omogući aproksimativno predviđanje njihovog doprinosa, samo na osnovu količine amorfne silike. Autori su zaključili da za sisteme cementne mešavine k-vrednost može da se izrazi na sledeći način:

$$K = \left( \frac{\gamma_s f_{s,p}}{f_{s,c}} \right) \left( 1 - \frac{aW}{C} \right) \quad (2)$$

gde  $\gamma_s$  predstavlja težinu frakcija  $\text{SiO}_2$  u pozolantu (dato u tabeli 1), koji doprinosi pozolantskoj reakciji (tj. odnos aktivnog silicijuma u ukupnom silicijumu u FCC), a  $f_{s,p}$ , i  $f_{s,c}$ , predstavljaju težine frakcija silicijuma u katalizatoru i cementu, respektivno.

Primenom gornje jednačine u slučaju 20FCCG smeše cementa (procenat zamene, udeo katalizatora, koji je adekvatan za pokretanje pozolantskog efekta, ali ne toliko visok da ozbiljno menja stepen hidratacije cementa). Teorijska k-vrednost je u dobroj saglasnosti sa eksperimentalnim vrednostima koje su obračunate (Tab. 3) za skoro sva vremena „starenja”. Razlika se može primetiti kod eksperimentalnih i teorijskih vrednosti za uzorke sa 90 dana hidratacije, što se može pripisati činjenici da nije čitava količina katalizatora reagovala, pa se može očekivati da preostali deo reaktivne amorfne silike nakon dužeg vremena obezbedi dodatnu čvrstoću. Ipak, može se izvesti zaključak da upotreba teorijskog izraza daje dovoljno tačnu vrednost na osnovu koje se može izvršiti realno predviđanje mehaničkih performansi cementnih smeša.

## V. Zaključak

U radu je utvrđena mogućnost upotrebe istrošenog katalizatora, koji se dobija kao otpadni sporedni produkt iz FCC postrojenja, kao dodatnog materijala u proizvodnji cementa. Autori su motivisani fizičkom prirodom ovog otpada i rastom potrebe u građevinskom sektoru za ovim materijalima. Sirovi katalizator je pokazao visoka pozolantska svojstva dodatno poboljšana njegovim mehaničkim aktiviranjem. U uslovima istraživanja, ispitivane izlužene koncentracije teških metala bile su ispod dozvoljenih, što upućuje na mogućnost upotrebe FCC katalizatora u malteru i betonu. Kod maltera gde obrađeni rabljeni katalizator ima ulogu zamene cementa, utvrđeno je da je se u slučaju namešavanja 10-20% sirovog katalizatora, dešava blago smanjenje čvrstoće koje se gubi sa produžavanjem vremena očvršćavanja.

Nasuprot tome, u slučaju upotrebe do 30% FCC katalizatora popravljaju se čvrstina cementnog maltera usled kombinovanog efekta „pakovanja” strukture i pozolantskog efekta. Impresivne k-vrednosti koje su izračunate za sve mešavine katalizatora i cementa premašuju odgovarajuće faktore postignute drugim reaktivnim dodacima, poput letećeg pepela, meta-kaolina i pepela pirinčane komine.

Upotreba prethodno izvedenog teorijskog izraza, povezuje aktivni silicijum u katalizatoru sa k-vrednošću, za eksperimentalno dobijene vrednosti. Može se zaključiti da se izraz može koristiti za izvedbu aproksimacije kojom se sa velikom tačnošću predviđa čvrstina konačnog proizvoda u koji je dodat pozolant.

## VI. Literatura

- [1] **Mehta, P.K.**, Role of pozzolanic and cementitious materials in sustainable development of the concrete industry, *6th CANMET/ACI international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete*, Malhotra V.M. (ed), I, 1-20, 1998
- [2] Mehta, P.K. (1987). "Natural pozzolans: Supplementary cementing materials in concrete". *CANMET Special Publication*, 86, 1-33.

- [3] **Pacewska, B., Wilinska, I., Kubissa, J.,** Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive, *Thermochimica Acta* 322: ,1998, 175-181.
- [4] **Su, N., Fang, H., Chen, Z., Liu, F.,** Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution, *Cement and Concrete Research* (2000), 30, 1773-1783.
- [5] **Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M. V.,** Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements, *Cement and Concrete Research*, (2001), 31, 57-61.
- [6] **Antiohos, S., Tsimas, S.,** Investigating the role of active silica in the hydration mechanisms of high-calcium fly ash/cement systems, *Cement and Concrete Composites*, (2005), 27, 171-181.
- [7] **Antiohos, S., Maganari, K., Tsimas, S.:** Evaluation of blends of high and low calcium fly ashes for use as supplementary cementing materials, *Cement and Concrete Composites*, (2005), 27,:349-356.
- [8] **Yu, Q., Nagataki, S., Lin, J., Saeki, T., Hisada, M.,** The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement-solidified fly ash, *Cement and Concrete Research* (in press, corrected proof) (2005).
- [9] **Papadakis, V.G., Tsimas, S.,** Supplementary Cementing Materials for Sustainable Building-Sector Growth, European Commission DGXII, Marie Curie Fellowship, Final Scientific Report, Project No HPMF-CT-1999-00370, National Technical University of Athens, Greece, 2001.
- [10] **Papadakis, V.G., Antiohos, S., Tsimas, S.,** Supplementary cementing materials in concrete – Part II: A fundamental estimation of the efficiency factor, *Cement and Concrete Research*, (2002), 32,: 1533-1538.