



Yüksek fırın curuflarının çimento üretiminde kullanımında öğütmeye ilgili parametrelerin etkilerinin belirlenmesi

Determination of grinding related parameters of blast furnace slags used in cement production

Muammer ÖNER

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara

ÖZ

Bu yazıda, yüksek fırın curuflu çimentoların üretiminde klinker ve curufun ayrı ayrı veya birlikte öğütülmesi yöntemleri, öğütülebilirlik ve öğütme kinetiği açılarından değerlendirilmiştir. Bu amaçla OYSA-İskenderun ile Lafarge-Ereğli Çimento Fabrikaları klinkerleri ve İsdemir ile Erdemir yüksek fırın curufları ve bunların karışımları üzerinde Bond öğütülebilirlik testleri ve öğütme kinetiği çalışmaları yapılmıştır. Malzemelerin hem öğütülebilirlik hem de öğütme kinetiği açılarından çok farklı özellikler gösterdiği saptanmıştır. Çalışmanın sonuçları, ayrı ayrı öğütmenin özgül enerji tüketimi açısından tercih edilmesi gerektiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler : Öğütme, öğütme kinetiği, yüksek fırın curuflu çimento

ABSTRACT

In this study, separate and intergrinding methods of clinker and slag In the production of blast furnace slag cements were investigated from grindability and grinding kinetics points of view. For the purpose, bond grindability and grinding kinetics tests were carried out using slags and clinkers and their mixtures. Slags were obtained from Ereğli and Iskenderun steel works, clinkers were obtained from Oysa-İskenderun and Lafarge-Ereğli plants. It was seen that materials exhibited differences not only in their grindabilities, but also in their grinding kinetics behaviours. The results revealed that separate grinding should be favoured in view of lower specific energy consumption.

Key words : Grinding, grinding kinetics, blast furnace slag cement

GİRİŞ

Çimento üretiminde kullanılan mineral katkıların önemli bir bölümünü uçucu kül ve yüksek fırın curufu gibi endüstriyel atıklar oluşturmaktadır. Son yıllarda atık maddelerin değerlendirilmesi ve çimentoların daha düşük maliyetle üretilmesi konusunda sayısı giderek artan çalışmalar yapılmaktadır. Japonya'nın çimento üretiminde kullanılan atık maddeler ve bunların kullanımındaki artış Çizelge 1'de verilmiştir (JCA, 1999). Görüldüğü gibi, yüksek fırın curufu, bu atıklar arasında önemli bir yer tutmaktadır. Uzun süredir çimentoda katkı maddesi olarak kullanılan yüksek fırın curufları son yıllarda %80'e varan oranlarda çimentoyla karıştırılarak ekono-

mik olarak değerlendirilmektedir (Nkinambubanzi and Baalbaki, 1999).

Yüksek fırın curufunun bağlayıcı malzeme olarak kullanımına ilişkin ilk bilgilerin 1774 yılında verildiği bilinmektedir (Higgins, 1995). Bu tarihte, Almanya'da yüksek fırın curufu ve kireç kullanılarak bir tür harç üretilmiştir. Curuf-kireç bağlayıcıların ticari olarak üretiminin de yine Almanya'da 1865 yılında başladığı, benzer bağlayıcıların 1889 yılında Paris Metrosu inşaatında da kullanıldığı bilinmektedir (Higgins, 1995). Yüksek fırın curuflu çimentoların üretimi Almanya'da 1892 ve ABD'de 1896 yılında başlamıştır (Tokay, 1997).

Çizelge 1. Japonya'da çimento üretiminde kullanılan atık maddeler (JCA, 1999)
Table 1. Waste materials used in cement production in Japan (JCA, 1999)

Atık maddeler	1994		1995		1996		1997		1998	
	%		%		%		%		%	
Yüksek fırın curufu	12.9*	98.1**	12.5	97.1	13.9	111.3	12.7	91.3	11.4	89.5
Çelik üretiminden çıkan curuf	1.0	91.1	1.2	121.8	1.2	105.5	1.2	96.8	1.1	87.9
Demir içermeyen curuf	1.4	110.9	1.4	98.7	1.4	102.4	1.7	116.8	1.2	69.5
Kömür atığı	1.9	106.6	1.7	86.6	1.8	106.4	1.8	100.0	1.1	62.3
Uçucu kül	2.9	103.8	3.1	108.1	3.4	109.6	3.5	103.4	3.8	107.5
Çamur(sludge)	0.8	103.7	0.9	115.3	0.9	102.8	1.2	127.7	1.4	117.3
Jips	2.3	104.3	2.5	109.4	2.5	100.8	2.5	100.1	2.4	96.1
Diğerleri	1.5	99.2	1.8	118.3	1.9	96.4	2.0	113.7	2.0	102.8
Toplam	24.7	100.6	25.1	101.7	27.0	107.5	26.6	98.6	24.4	91.6

- birim: milyon ton; ** bir önceki yıla göre % artı

Yüksek fırın curufu çimentoların adı Portland Çimentosuna göre aşağıdaki önemli avantajları olduğu bilinmektedir (Asim,1992).

- Düşük hidratasyon ısısı,
- Agresif koşullara dayanıklılık,
- Düşük alkali- silika tepkimeleri,
- Yüksek son dayanım,
- Daha iyi işlenebilirlik,
- Üretim ve enerji maliyetinin düşük olması.

Yüksek fırın curufu çimentoların kalitesini seçilen öğütme yöntemi önemli ölçüde etkilemektedir. Mineralojik ve fiziksel özellikleri farklı olan yüksek fırın curufu ve klinker, öğütme süresince farklı davranış göstermektedirler. Genel olarak yüksek fırın curufu çimentoların hazırlanması için iki farklı yöntem kullanılmaktadır; Buna göre yüksek fırın curufu ve klinker ya ayrı ayrı istenilen incelikte öğütülerek sonradan karıştırılmakta ya da yüksek fırın curufu ve klinker karışımı birlikte öğütülmektedirler (Patzelt, 1993).

Bu çalışmanın amacı, yüksek fırın curufu ve klinkeri birlikte ve ayrı ayrı öğütülmeleri sırasındaki öğütme kinetiğinin incelenmesi ve ayrıca bu iki öğütme yönteminin avantaj ve dezavantajlarının belirlenmesidir. Çimento genellikle bilyalı değirmenlerde öğütüldüğünden, öğütme kinetiği çalışmalarında bilyalı değirmen modeli kullanılmıştır.

Öğütme Kinetiği

Öğütme hızından yola çıkılarak yapılan çalışmalar kinetik yaklaşım olarak adlandırılmaktadır

(Harris,1968). Öğütme kinetiğinin temeli 1941'de Kolmogorov'un çalışmalarına dayanmaktadır. Daha sonra, Melzak, Loveday ve Reid öğütme kinetiği eşitliklerini geliştirmişlerdir (Reid, 1965). Austin, Lynch ve diğerleri bu eşitliklerin analitik olarak çözümlenmelerine ilişkin çalışmalar gerçekleştirmişlerdir (Gurevitch vd., 1992).

Boyut küçültme mekanizmalarının incelenmesi sonucu, kırılma olayının iki aşamadan meydana geldiği kabul edilmektedir.

- Malzemenin bir bölümünün kırılma için seçilmesi
- Kırılan tanelerin kendinden daha küçük tane boylarına dağılımı

Epstein (1992; Gurevitch vd., 1992) bu iki aşamayı aşağıdaki şekilde açıklamaktadır:

- $P_n(y)$; n. kırılma aşamasında y boyutlu tanelerin kırılma olasılığı
- $F(x,y)$; y boyutlu tanelerin kırılmasından sonra oluşan, ($x < y$) boyutundan daha ince tanelerin oranı

Kırılma olasılığı, seçimlilik veya kırılma hızı fonksiyonu (S), kırılmadan sonraki karakteristik boyut dağılımı ise kırılma veya kırılma dağılım fonksiyonu (B) olarak adlandırılmaktadır (Lynch, 1977). Tane boyu dağılımlarının matematiksel olarak sürekli biçimde ifade edilmesindeki zorluklardan dolayı, tane boyu aralığına dayalı kesikli öğütme denklemi önerilmiştir. Bu sayede kırılma dağılımı ve kırılma hızı fonksiyonları gibi

kırılma parametrelerinin laboratuvarında yapılan kesikli öğütme deneyleri ile belirlenmesi sağlanmıştır (Reid,1965; Lynch vd.,1986). Değirmende etkin bir şekilde kırılma olduğu zaman, belirli bir tane boyu aralığında olan malzemenin kırılması genellikle birinci derece öğütme kuramına uymaktadır (Austin,1982). Kesikli öğütmede, birinci derece öğütme kuramı en üst tane boyu aralığındaki malzemeye uygulandığında,

$$-\frac{[dW_1(t)]}{dt} = S_1 w_1(t) \quad (1)$$

eşitliği elde edilmektedir.

S_1 değerinin zamanla değişmediği varsayılarak, 1 nolu eşitliğin integrali alındığında da,

$$W_1(t) = W_1(0)e^{(-S_1 t)} \quad (2)$$

ifadesi elde edilmektedir.

Burada, $W_1(0)$ öğütmenin başlangıcında 1. tane boyu aralığında bulunan malzeme yüzdesi, $W_1(t)$ t-süre öğütme sonunda 1. tane boyu aralığında bulunan malzeme yüzdesi, t ise öğütme süresidir.

Buna göre, belirlenen sürelerde öğütme deneyleri gerçekleştirildikten sonra, öğütme süresine karşı en üst elekte kalan malzeme fraksiyonunun yarı logaritmik olarak grafikleri çizilmektedir. Eğer çizilen grafik bir doğru veriyorsa öğütme kinetiği birinci derecedendir. Bununla birlikte, malzeme ve işletme koşullarından kaynaklanan etkiler nedeniyle birinci derece öğütme kuramından sapmalar görülebilmektedir. Bu sapmalar, n.derece öğütme kinetiği kullanılarak en aza indirilebilmektedir.

B değerleri, tek tane boyu aralığındaki beslemenin kırılmasıyla 1. tane boyu aralığındaki malzeme ve sadece az miktarlarda tekrar kırılacak malzemenin olduğu kısa öğütme sürelerinde yapılan deneylerden belirlenmektedir. Öğütme süresi 1. tane boyu aralığından alt boylara kırılacak malzeme miktarı %20-30 olacak şekilde seçilmektedir (Austin vd., 1984). B değerleri BII yöntemi kullanılarak Eşitlik 3'den hesaplanabilmektedir (Prasher, 1987).

$$B_{i,j} = \left[\frac{\log((1 - P_i(0))/\log((1 - P_i(t))))}{\log((1 - P_{j+1}(0))/\log((1 - P_{j+1}(t))))} \right] \quad (3)$$

Burada $i > j$ olmaktadır. Ayrıca P_i kümülatif elek altı değerlerini ifade etmektedir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Örnek Özellikleri

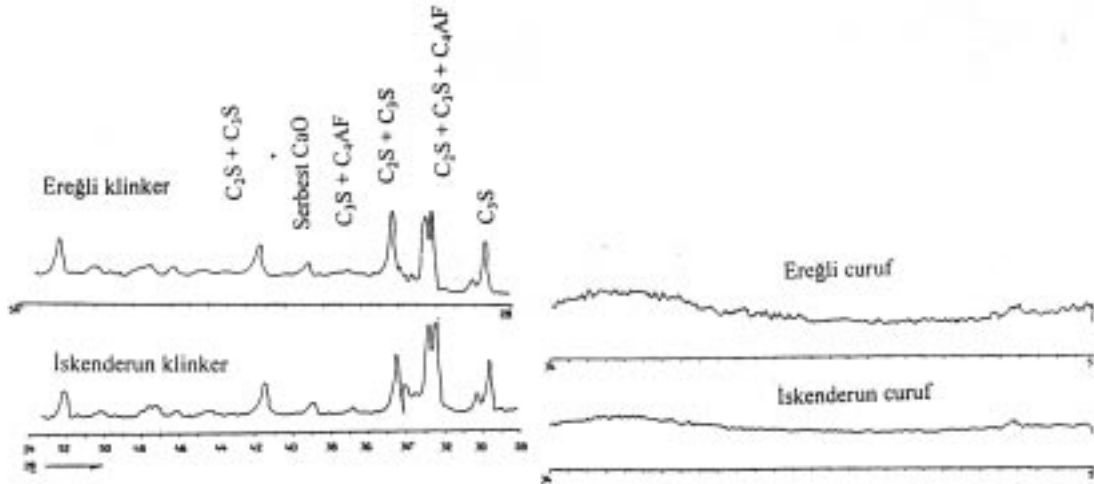
Bu çalışmada, OYSA-İskenderun ve Lafarge-Ereğli Çimento Öğütme Tesislerinden alınan klinker ile İsdemir A.Ş. ve Erdemir A.Ş. 'den alınan yüksek fırın curufları kullanılmıştır.

Kullanılan klinker ve yüksek fırın curuflarının kimyasal, mineralojik ve mekanik özellikleri, X-ışınları floresan, yaş analiz, X-ışınları kırınımı, elektron mikroskopisi ve Bond öğütülebilirlik testi gibi standart yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 2, klinker ve curuf örneklerine ait kimyasal analiz sonuçlarını, Bogue hesaplamalarına (Duda, 1985) dayalı C_3S , C_2S , C_3A ve C_4AF sonuçlarını göstermektedir.

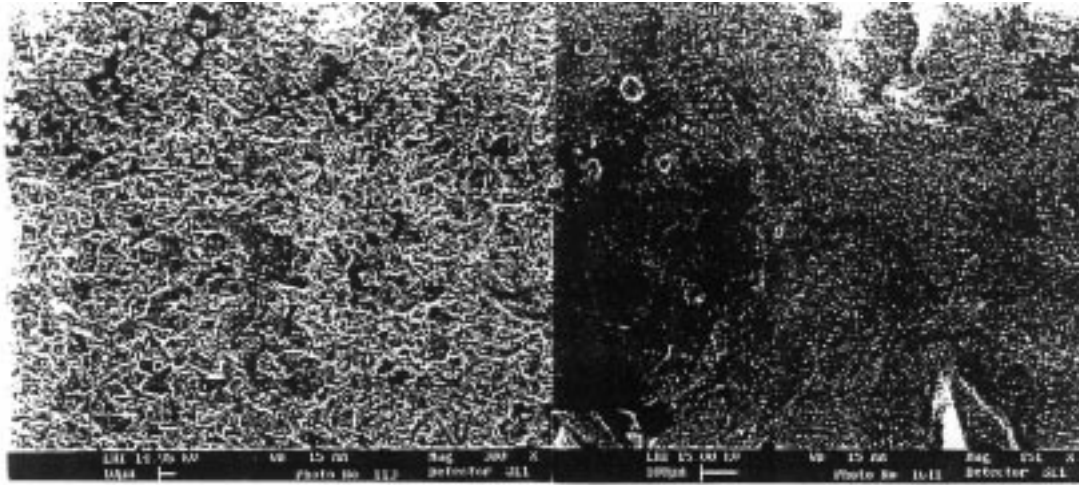
Şekil 1'de verilen X-ışınları difraktogramları, kullanılan klinkerlerde ana mineral fazlarının oluştuğunu, curufların ise yüksek oranda amorf yapıya sahip olduğunu göstermektedir. LEO 435 VP tipi elektron mikroskopunda yapılan çalışmalara ait fotoğraflar Şekil 2 ve 3'te verilmiştir. Klinker örneklerine ait fotoğraflar karşılaştırıldığında, Ereğli klinkerinin İskenderun klinkerine oranla daha gözenekli, İskenderun klinkerinin ise yoğun ve sıkı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Mineral fazları tane boyları açısından incelendiğinde, klinkerler arasında belirgin bir fark görülmemiştir. Curuflara ait fotoğraflar karşılaştırıldığında, klinkerlerde olduğu gibi, porozitenin Ereğli curufunda İskenderun curufuna göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Ayrıca Ereğli curufunun konkoidal soğuma çatlakları içerdiği görülmektedir. Ereğli curufunun, hem porozitesinin fazla, hem de konkoidal çatlaklara sahip olması nedeniyle daha kırılğan olduğu söylenebilir.

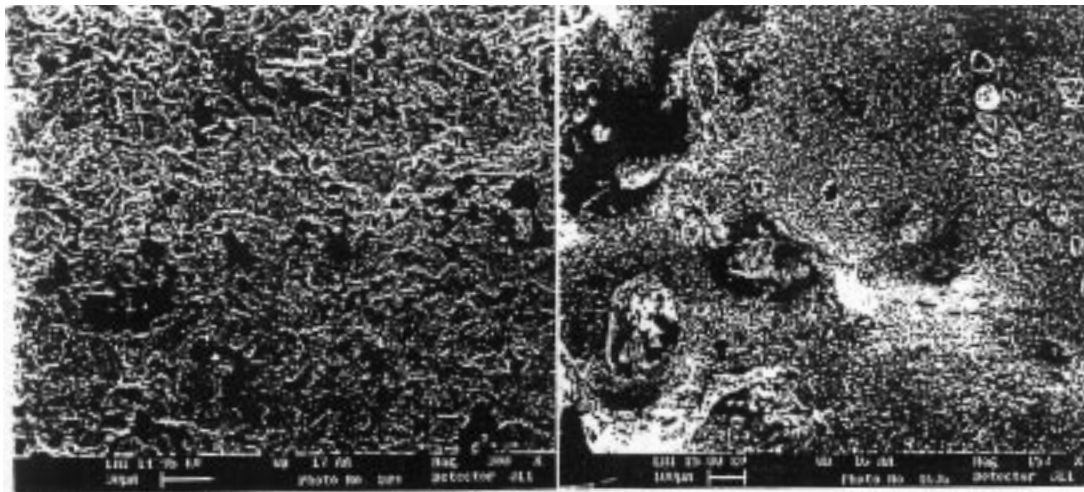
Klinker ve curufların öğütülebilirliklerinin saptanmasında, 90µm için standart Bond testi (TS-



Şekil 1. İskenderun ve Ereğli örneklerinin X-ışınları difraktogramları
 Figure 1. X-ray diffraction patterns of İskenderun and Ereğli samples



Şekil 2. İskenderun klinkeri ve curufunun elektron mikroskobundaki görünümü
 Figure 2. SEM photographs of İskenderun clinker (left) and slag (right) samples



Şekil 3. Ereğli klinker ve curufununun elektron mikroskobundaki görünümü
 Figure 3. SEM photographs of Ereğli clinker (left) and slag (right) samples.

Çizelge 2. İskenderun ve Ereğli klinker ve yüksek fırın curuflarının kimyasal analiz sonuçları
Table 2. Chemical analysis results of clinker and slags from İskenderun and Ereğli

Kimyasal bileşim %	İskenderun klinkeri *	İskenderun curufu*	Ereğli klinkeri **	Ereğli curufu**
SiO ₂	20.50	42.29	21.70	36.52
Al ₂ O ₃	5.66	10.56	7.14	16.30
Fe ₂ O ₃	3.87	0.32	2.76	1.20
CaO	64.99	37.35	64.78	38.90
MgO	2.43	6.71	0.95	3.79
K ₂ O	0.83	0.94	-	-
TiO ₂	0.29	0.45	-	-
Mn ₂ O ₃	0.06	1.67	-	-
P ₂ O ₅	0.09	0.011	-	-
Cr ₂ O ₃	0.023	0.012	-	-
Na ₂ O	0.04	0.18	-	-
Kızdırma kaybı	0.5	-0.55	0.89	0.30
Serbest CaO	-	-	0.39	-
Çözünmeyen kalıntı	-	-	0.37	0.64
SO ₃	-	-	1.33	2.77
Ana bileşenler				
C ₃ S	65.16		41.51	
C ₂ S	9.82		31.1	
C ₃ A	8.46		14.25	
C ₄ AF	11.78		8.40	

* XRF yöntemi, ** Yaş analiz yöntemi

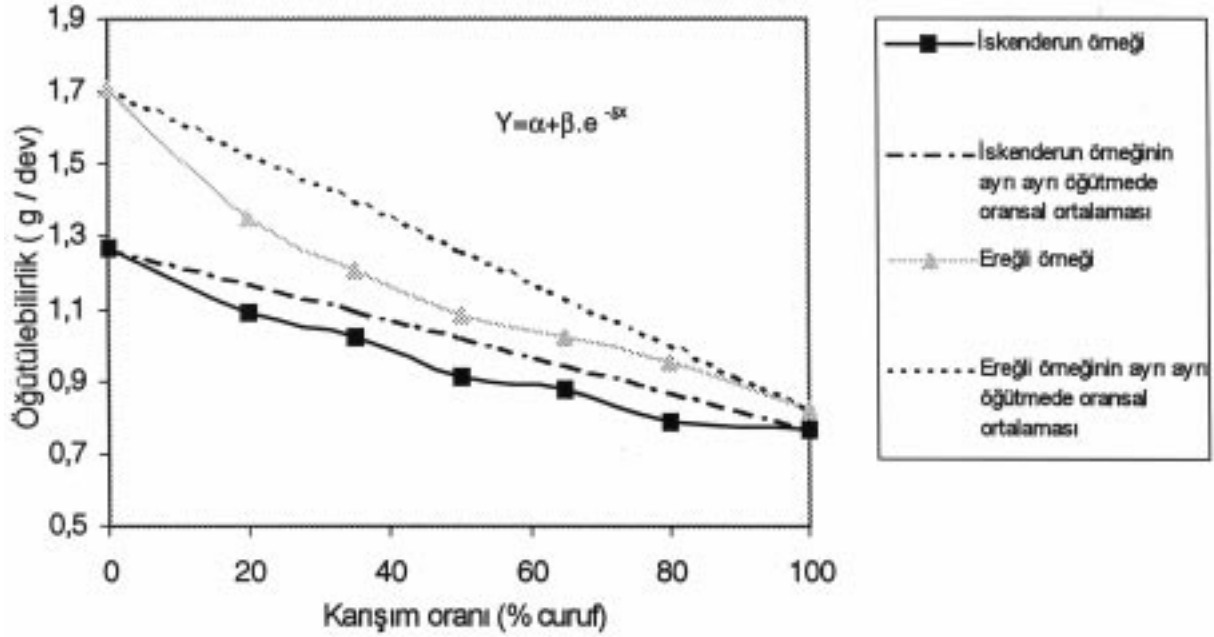
Çizelge 3. Klinker ve curufların çeşitli oranlardaki karışımların öğütülebilirlik ve iş indeksi değerleri
Table 3. Grindability and work index values of different clinker and slag mixtures

Klinkere karıştırılan % curuf oranı	Öğütülebilirlik (gr/dev)	İş indeksi (Kwh/ton)	Öğütülebilirlik (gr/dev)	İş indeksi (Kwh/ton)
	İskenderun Numunesi		Ereğli numunesi	
0	1.27	13.16	1.71	10.63
20	1.09	14.61	1.35	12.035
35	1.025	15.66	1.21	13.43
50	0.915	16.905	1.085	14.81
65	0.88	17.79	1.02	15.255
80	0.79	18.61	0.95	16.75
100	0.77	19.15	0.82	18.78

7700, 1989) yapılmıştır. Klinker ve curufların tek başlarına öğütülebilirlikleri belirlendikten sonra, İskenderun klinkeri ile İsdemir curufu ve Ereğli curufu ile Erdemir curufu %20, 35, 50, 65 ve 80 curuf oranlarında karıştırılarak bu karışımların da öğütülebilirlikleri belirlenmiştir. Çizelge 3'te öğütülebilirlik ve iş indeksi değerleri verilmiştir.

Şekil 4'de görüldüğü gibi, karışım oranı ile öğütülebilirlik değerleri arasında ampirik bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Karışım ile öğütülebilirliğin belirtilen eşitliğe göre değiştiği belirlenmiş ve bu eşitliğe uyumun da çok iyi olduğu saptanmıştır

(R²=0.99). Eşitlikte α , β ve δ model sabitleri, y öğütülebilirlik, x karışım oranıdır. Bu ampirik eşitlikle, belirtilen malzemeler için ara karışım oranlarındaki öğütülebilirlik değerlerinin saptanması mümkün olmaktadır. Değişik öğütülebilirlikteki malzemeler karıştırdıklarında, karışımın öğütülebilirliğinin genellikle bileşenlerin öğütülebilirlik değerlerinin oransal ortalaması olacağı beklenmektedir. Oysa bileşenlerin birlikte öğütülmesi sırasında, iç etkileşimleri sonucu, öğütülebilirlik değerleri bu ortalama değerlerden sapmaktadır. Karışımların öğütülebilirlik değerleri, bileşenlerin ayrı ayrı öğütülebilirlik değerleri



Şekil 4. Klinker, curuf ve karışımlarının, öğütülebilirliklerindeki değişim
Figure 4. Variation of grindabilities of clinker, slag and their mixtures

oransal ortalamalarından düşüktür. Bu belirleme, karışımların öğütülmesinde harcanan özgül enerjinin karışım bileşenlerinin ayrı ayrı öğütülmesi durumunda harcanacak toplam özgül enerjiden daha yüksek olacağını göstermektedir.

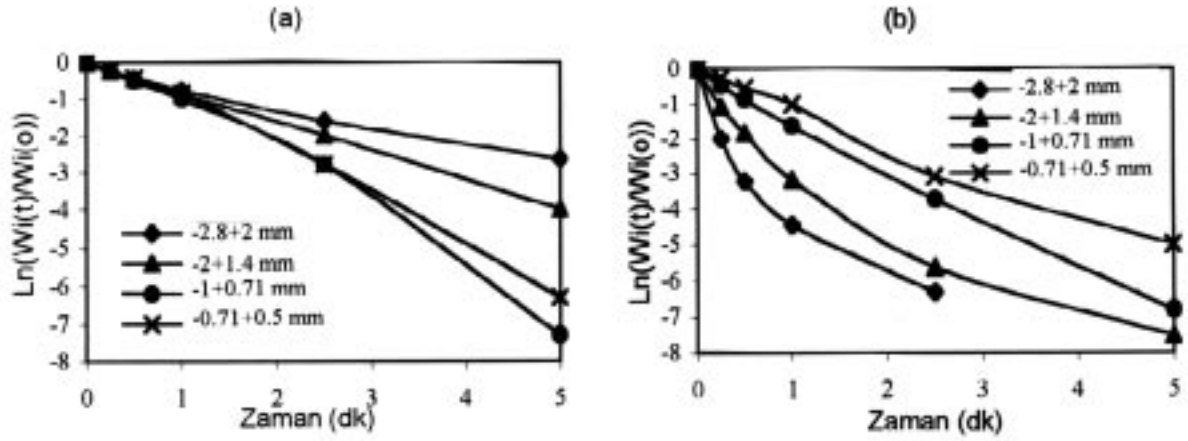
Öğütme Kinetiği

Iskenderun klinkeri ile İsdemir curufunun öğütme kinetiği tayininde dört farklı tek tane boyu fraksiyonu (-2.8+2, -2+1.4, -1+0.71, -0.71+0.5 mm tek tane fonksiyonları) kullanılmıştır. Öğütme kinetiği çalışmaları, klinker ve curuf için yapıldığı gibi, ayrıca Iskenderun klinkeri ile İsdemir curufu %20, 35, 50, 65 ve %80 oranlarında karıştırılarak elde edilen karışımlar için de yapılmıştır. Aynı çalışma, Ereğli klinkeri ile Erdemir curufu için de yapılmıştır. Yalnız, Ereğli numuneleri için -2+1.4, -1.4+1, -1+0.71, -0.71+0.5 mm tek tane fraksiyonları kullanılmıştır. Kinetik testler için yapılan öğütme işlemleri standart Bond koşullarında (TS-7700, 1989) yapılmıştır. Esas alınan öğütme süreleri 0.25, 0.5, 1, 2.5 ve 5 dakikadır. Tüm karışımlar kullanılarak, her bir tane boyu fraksiyonu için en üst tane boyunda kalan malzeme fraksiyonlarının öğütme sürelerine karşı yarı logaritmik grafikleri çizilmiştir. Şekil

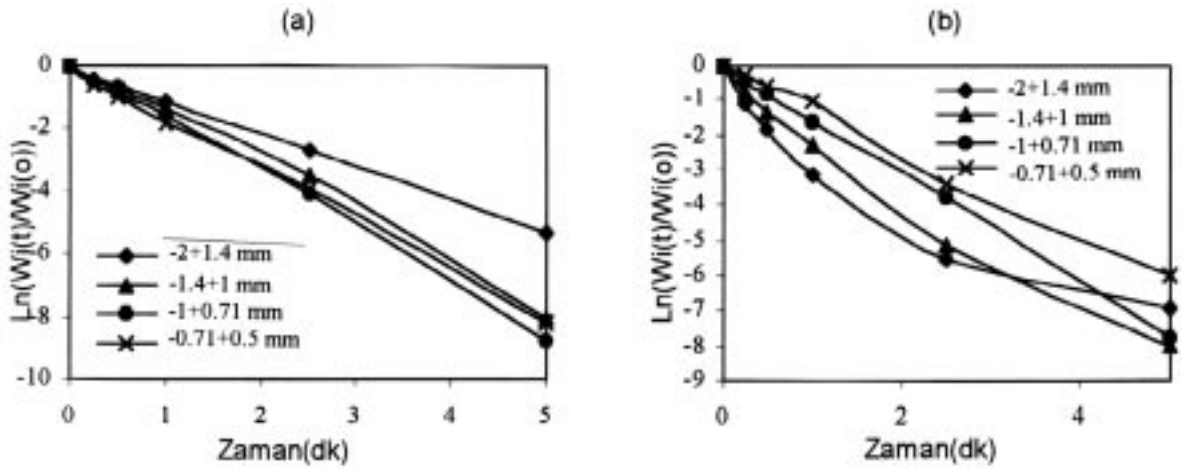
5-6'da Iskenderun ve Ereğli klinker ve curufuna ait grafikler verilmiştir. Buna göre malzemeden veya işletme koşullarından kaynaklanan etkiler nedeniyle, birinci derece öğütme kinetiğinden sapmalar olduğu görülmüştür. Bu nedenle kırılma hızları n. derece öğütme kinetiğinden yararlanılarak belirlenmiştir. Grafiklerden belirlenen kırılma hızlarının tane boyuyla değişimi Iskenderun ve Ereğli örnekleri için Şekil 7'de verilmiştir. Buna göre, iri boyutlarda curufun klinkere oranla daha hızlı kırıldığı, ince boyutlarda ise bu eğilimin tersine döndüğü görülmektedir. Kırılma dağılım fonksiyonlarının belirlenmesinde 15 sn öğütme süresi kullanılmıştır. Bll yöntemi kullanılarak belirlenen kırılma dağılım fonksiyonlarının tane boyutuyla değişimi -2+1.4 mm tane boyu fraksiyonu için Şekil 8'de gösterilmektedir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

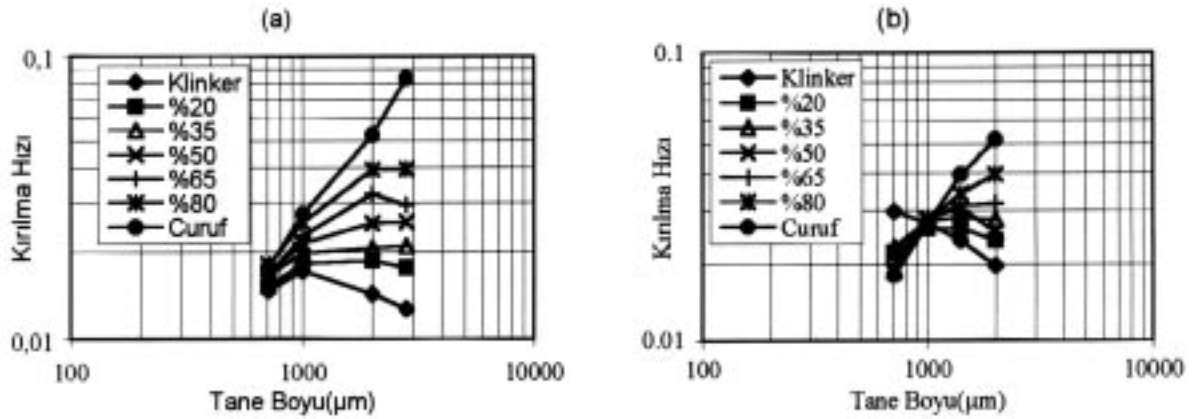
90 µm için yapılan Bond öğütülebilirlik testleri sonucunda çalışılan her iki klinker ve curuf örnekleri için de klinkerin curufa oranla öğütülebilirliğinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlardan karışımdaki curuf miktarının artmasıyla öğütülebilirliğin azalacağını öngörülmesi, deneysel olarak doğrulanmıştır. Buna göre, cu-



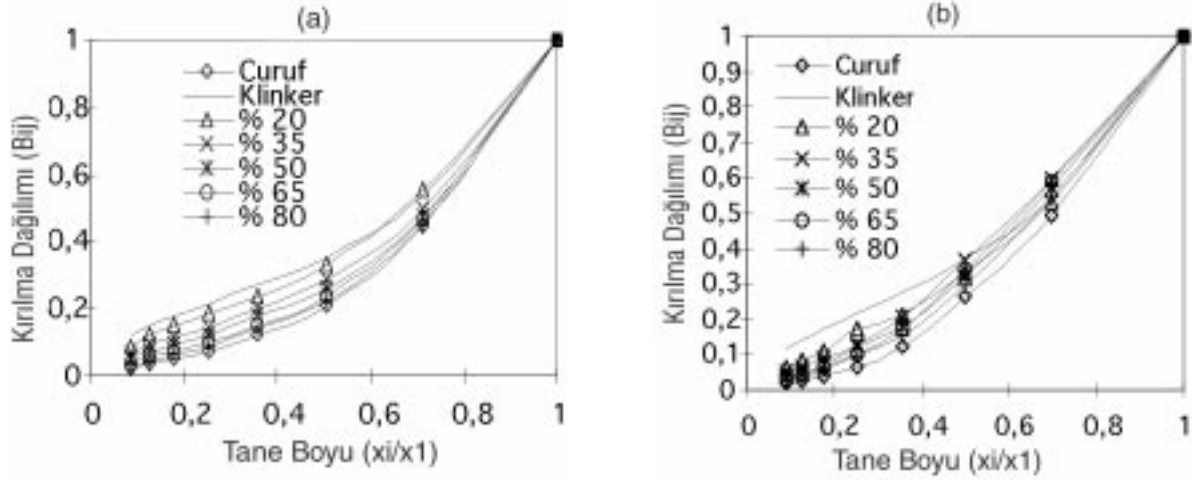
Şekil 5. İskenderun klinker (a) ve curufunun (b) kırılma hızının zamanla fraksiyonlardaki değişimi
Figure 5. Variation of breakage rate of various size fractions for İskenderun clinker (a) and slag (b) with time



Şekil 6. Ereğli klinker (a) ve curufunun (b) kırılma hızının zamanla fraksiyonlardaki değişimi
Figure 6. Variation of breakage rate of various size fractions for Ereğli clinker (a) and slag (b) with time



Şekil 7. İskenderun (a) ve Ereğli (b) numunelerinin kırılma hızlarının tane boyuyla değişim
Figure 7. Variation of breakage rate of İskenderun (a) and Ereğli (b) samples with particle size



Şekil 8. İskenderun (a) ve Ereğli (b) numunelerinin kırılma dağılımlarının tane boyutuna bağlı değişimi
Figure 8. Changing of breakage distributions of Iskenderun (a) and Ereğli (b) samples with particle size

ruf karışım oranının artmasıyla öğütülebilirlik değerleri belirli bir eğilimde azalmaktadır. Öğütülebilirlik çalışmalarından elde edilen diğer bir sonuç da, karışımların öğütülebilirlik değerlerinin, bileşenlerin ayrı ayrı öğütülebilirlik değerlerinin oransal ortalamasından düşük olmasıdır. Bond testi, kapalı devre bir öğütme sistemine benzetileceğinden, sistem dengeye ulaşana değin öğütme periyotları boyunca değirmen içinde öğütülmesi zor olan bileşen miktarı artacaktır (Eaton ve Yan, 1994). Bu durum, karışımların öğütülmesinde daha fazla özgül enerjiye gereksinim olduğunu göstermektedir.

Kinetik çalışmalar sonucunda iri boyutlarda curufun klinkere oranla daha hızlı kırıldığı belirlenmiştir. Bu tane boyu değerleri İskenderun örneği için yaklaşık 0.71mm, Ereğli örneği için ise yaklaşık 1mm' dir. Bu değerlerin altında ise, eğilimlerin tersine döndüğü görülmektedir. Bunun nedeni olarak, bu tane boyutlarının üzerinde curufun klinkere oranla daha çatlaklı bir yapı gösterdiği ve altında ise çatlakların kaybolması sonucu kırılma hızlarının düşmesinin olduğu söylenebilir.

Ayrıca yukarıda verilen tane büyüklüğü değerlerinin üst ve alt kısımlarında, malzemelerin mineralojik ve yapısal özelliklerinin farklı olması da söz konusu olabilir. İnce tane farklılıklar bulunmuştur. Bu da, kırılma dağılım fonksiyonunun malzemeye özgü bir fonksiyon olduğunu kanıtlar niteliktedir.

Tüm bu değerlendirmelerden sonra aşağıda belirtilen genel sonuçlara ulaşılmıştır.

- Klinker ve curuf örnekleri oldukça farklı öğütülebilirlik değerlerine sahiptir.
- Öğütme kinetiği açısından klinker ve curuf yine farklı özellikler göstermektedir. Ayrıca hem klinker, hem de curuf örnekleri yaklaşık 0.7-1mm'nin üzerinde ve altında farklı kinetik davranışlar sergilemektedir
- Birlikte öğütmede, öğütülebilirliği düşük olan curuf, iri fraksiyonlarda konsantre olmaktadır.
- Birlikte öğütmede gereksinim duyulan özgül öğütme enerjisi değerleri daha yüksektir.
- Özgül enerji gereksiniminin azlığı nedeniyle ayrı ayrı öğütme daha avantajlıdır.

KATKI BELİRTME

Yazarlar, çalışmayı maddi olarak destekleyen ve laboratuvar olanaklarından yararlanılmasını sağlayan Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği'ne, numune temininde göstermiş oldukları kolaylıktan dolayı OYSA-İskenderun Çimento A.Ş. ve Lafarge-Ereğli Çimento A.Ş.'ne teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

- Asim, M.E., 1992. Blastfurnace slag processing to blended cements. *Zement Kalk Gips* / 10, 519-528.
- Austin, L.G., 1982, Rate equations for non-linear breakage in mills due to materials effects. *Powder Technology*, 31, 127-133.
- Austin, L.G., Klimpel, R.R., and Luckie, P.T., 1984. Process engineering of size reduction, Ball milling. American Institute of Mining Engineering Publ., NY.,561p.
- Duda, W. H., 1985. *Cement Data Book 1*. Bauverlag GmbH-Wiesbaden und Berlin, 230.
- Eaton, R., and Yan, D., 1994. Breakage properties of ore blends. *Minerals Engineering*, 7 (2/3), 185-199.
- Gurevitch, L.S., Kromer, Y.B., and Fidling, A.Y., 1992. Batch grinding kinetics. *Powder Technology*, 69, 133-137.
- Harris, C.C., 1968. Batch grinding kinetics. *Transactions of American Institute of Mining Engineering*, 9, 359-364.
- Higgins, D.D., 1995. Ground granulated blastfurnace slag. *World Cement*, 6, 51-52.
- JCA, 1999. *Cement in Japan 1999*. Japan Cement Association,6p.
- Lynch, A.J., 1977. Mineral crushing and grinding circuits, their simulation, optimization, design and control. Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 450p.
- Lynch, A.J., Whiten, W.J., and Narayanan, S.S., 1986. Ball mill models: their evaluation and present status. *Advances in Mineral Processing*, P. Somasundaran (ed.), AIME Publication, NY., 48p.
- Nkinambubanzi, P.C., and Baalbaki, M., 1999. Slag's increasing role in cement and concrete. *International Cement Review*, 61-66.
- Patzelt, N., 1993. Finish grinding of slag. *World Cement*, 10, 51-58.
- Prasher, C.L., 1987. *Crushing and Grinding Process Handbook*. John Wiley & Sons.Ltd., New York, 474p.
- Reid, K.J., 1965. A solution to the batch grinding equation. *Chemical Engineering Science*, 20, 953-963.
- Tokyay M., 1997. Mineral katkıları. TÇMB Eğitim ve Değerlendirme Müdürlüğü Ders Notları Serisi, 31p.
- Türk Standartları (TS), 1989. Öğütme iş indeksi tayini. 7700, Türk Standartları Enstitüsü Yayınları, 1-6.