

ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ИЗПОЛЗВАНЕ НА БЪЛГАРСКИ МЕРГЕЛОВИ СУРОВИНИ С ДОБАВКИ ОТ ДРУГИ ПРИРОДНИ И ИНДУСТРИАЛНИ ИЗТОЧНИЦИ, ЗА СИНТЕЗ НА ВИСОКОКАЧЕСТВЕНИ КЕРАМИКИ ТИП „ЖЪЛТИ ПАВЕТА

Иван Ростовски¹, Александър Караманов², Владислав Костов³

POSSIBILITIES FOR USING BULGARIAN MARL RAW MATERIALS WITH ADDITIONS FROM OTHER NATURAL AND INDUSTRIAL SOURCES, FOR THE SYNTHESIS OF HIGH-QUALITY CERAMICS OF THE "YELLOW PAVING BLOCKS" TYPE

Ivan Rostovsky, Alexander Karamanov, Vladislav Kostov

Abstract:

The yellow paving blocks are an emblematic part of the center of Sofia. They covered an area of approximately 60 decares and were laid in several stages, the first of which was about 115 years old. Despite intensive exploitation, the paving blocks are in good condition, with minor signs of wear. The original paving stones were produced in Budapest, from a specific type of marl raw material. The production plant, where the production of the blocks was carried out no longer exists. The dimensions of the products were significant - more than 12 cm thick, which suggests a prolonged firing regime. Modern research performed at the Institute of Physical Chemistry -BAS has shown a narrow temperature interval for the firing of the raw material mixture, which at the production levels of more than 100 years ago meant a very long thermal cycle. A few years ago, the idea of producing ceramic paving blocks of the "yellow paving block" type from local raw materials was revived. The report presents the results of pilot studies for obtaining ceramic blocks, and additionally shows the results of tests of the original paving blocks and modern analogues used for similar applications. It has been shown that with some raw materials of local origin, products with very similar characteristics to those of yellow

¹ Иван Ростовски, проф. д-р инж., катедра „Строителни материали и изолации“, Строителен факултет, Университет по архитектура, строителство и геодезия, София, бул. „Христо Смирненски“ №1, rostovsky_fce@uacg.bg; Ivan Rostovsky, Prof. Eng. PhD, Department of building materials and insulations, Faculty of Civil Engineering, University of Civil Engineering and Geodesy, Sofia, 1 Hristo Smirnenski blv, University of Architecture, Civil Engineering and Geodesy, rostovsky_fce@uacg.bg.

² Александър Караманов, проф. д-р инж. Институт по физикохимия "Академик Ростислав Каишев" – БАН, 1113 София ул. "Акад.Г. Бончев", бл.11, karama@ipc.bas.bg; Alexander Karamanov, Prof. Eng. PhD, Institute of Physical Chemistry "Rostislav Kaischew" – BAS, 1113 Sofia, acad. G. Bonchev str., block, karama@ipc.bas.bg.

³ Владислав Костов, проф. д-р, Институт по минералогия и кристалография "акад. Иван Костов" – БАН, ул. "Акад. Георги Бончев", бл. 107, 1113 София, vktyin@abv.bg; Vladislav Kostov, Prof. PhD, Institute of mineralogy and crystallography "acad. Ivan Kostov", Acad. Georgi Bonchev Str., bl. 107, 1113 Sofia, vktyin@abv.bg

paving blocks can be obtained. The raw materials are available in sufficient quantities, and the blocks could be produced by operating Bulgarian production plants.

Keywords:

Paving blocks, mechanical properties

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Керамичните блокове за настилки, познати под популярното наименование „жълти павета“ са неизменна и емблематична част от централната градска част на София. В края на 2013 г., Столичният общински съвет (СОС) прие доклад относно обявяване на жълтите павета в София за културно наследство. В сайта на Столична община се посочва, че жълтите павета застилат стародавния софийски център, както и тръгващите от него улици в различни посоки, вливащи се в гъстата улична мрежа. Жълтите павета може да се класифицират като културна ценност – културен ландшафт по смисъла на Закона за културното наследство. Този материал, известен под търговското име „Keramit“, е висококачествен клинкер, създаден в края на 19 век във фабриката „Koszenbanya Teglagyar Tarsulat Pesten“ в квартал Кобаня в Буда-Пеща.

Жълтите павета са внос от Австро-Унгария и са полагани в различни периоди, като първите доставки датират от 1907 г., когато кмет на София е Мартин Тодоров. През 1907 г. и 1908 г. площта на настилките, изпълнени с „жълти павета“ доближава 60 декара. Днес, въпреки почти 120 години интензивна експлоатация, паветата се намират в добро състояние, с незначителни следи от износване. Трябва да се отбележи, че геометричните характеристики на керамичните блокове, от различните доставки, не са еднакви. Това силно затруднява поддръжката и ремонта на настилките. Въпреки изключителната си дълготрайност и високи механични показатели, които са показани в изложението, жълтите павета, както и всички керамични изделия, са крехки. При ударно въздействие, паветата се склонни да се напукват или частично да се разрушават, последното изисква незабавна подмяна, за да не се допусне дефектиране на по-голям участък от настилката.

Размерите на изделията са били значителни - дебелина в диапазона 10 - 12 cm, което предполага специфичен, продължителен режим на изпичане, типичен и за съвременните клинкерни производства. Съвременни изследвания в ИФХ-БАН показаха тесен температурен интервал на спичане на суровината смес, което изисква прецизен контрол на температурата в пещта и дълги времена на изпичане. Общото време на термообработка при използване на тогавашните рингови пещи вероятно е достигало до 2-3 денонощия.

След изчерпване на кариерите в Кобаня и в резултат на налагането на асфалтирането като алтернатива на павирането, след втората световна война производството на Керамит е спряно.

Необходимостта от поддръжка, възстановяване и разширяване на площите с настилка от „жълти павета“, преди няколко години възроди идеята за производство на керамични блокове за настилки тип „жълти павета“ от местни суровини. Допълнителен аргумент в подкрепа на подобна инициатива е развитието на технологиите за производство на керамични изделия, което значително съкращава времето за изпичане и нивото на брак. Допълнително, при едно ново производство, ще има възможност да се редуцират някои недостатъци на жълтите павета, като например много гладката повърхност и склонност към полиране, което води до значително намаляване на сцеплението.

2. ОБЩА ИНФОРМАЦИЯ ЗА ПРОИЗВОДСТВОТО НА КЕРАМИЧНИ БЛОКОВЕ ЗА НАСТИЛКИ

Първите данни за използване на керамични блокчета за настилки датират в Европа от времето на Римската империя, по време на нейната експанзия в границите на съвременна Европа, въпреки, че сушените на слънце или печени тухли са били използвани още от 4000 г. пр.н.е. в района на Месопотамия, който попада в територията на днешен Ирак. Римляните са използвали мобилни пещи за производство на тухли, които са се използвали в пътното и гражданското строителство. Постепенно, със залаз на Римската империя, използването на керамични блокчета за пътни настилки затихва, докато не започва възраждането на производството им в Северозападна Европа, първоначално, в XIV век в Белгия и Холандия, и по-късно в Британия от времето на Тюдорите в началото на 16 век. По време на разгара на индустриалната революция и славната „Ера на каналите“ през 18 век, британската канална система (първоначално построена за превоз на селскостопански продукти в Южна Англия) се е разширила поради търсенето на доставки на въглища и текстил до централна Англия (Мидландс) по водни пътища. Това разширение е изисквало строителни материали за шлюзове, мостове и др., което от своя страна е увеличило търсенето на тухли в Мидландс. Не е случайно, че това е довело до концентрация на тухларни в района, където етрурският мергел (глина, характерна за този район) и въглищата за изпичане в пещи са произвеждали висококачествени тухли, които са били полагани и като павета около портата на шлюза и пешеходните пътеки. Тези плътни тухли, без жлеbove или перфорации, са осигурявали здрава, нехлъзвава повърхност за ходене на хора и коне. Тези павета, известни като още като „клинкери“, се характеризират с висока степен на спичане, което води до намалена абсорбция и значително подобрени механични показатели.

В България, емблематичен пример, за приложение на керамични блокчета за настилки (павета) е централната част на гр. София – Ларгото, бул. „Цар Освободител“ и част от околните улици.

Нарастващият интерес и търсене на керамични блокчета за настилки доведоха до появата на първите специално изработени глинени павета в началото на 80-те години на миналия век. Въпреки относително високата цена, която е съпоставима с тази на настилките от естествени скални материали, настилките от клинкерни блокчета имат редица важни предимства, които ги правят привлекателни, както от естетична, така и от чисто техническа гледна точка.

- естетичен външен вид и разнообразие – един от най-силните аспекти на керамичните блокчета за настилки е естествения и едновременно с това естетичен външен вид. Блокчетата се произвеждат в широка гама от цветове, което ги прави предпочитани за създаване на топла и приветлива среда, независимо дали целта е да се създаде традиционен или модерен вид;

- дълготрайност и устойчивост на изтриване – високата устойчивост на изтриване е друга силна характеристика на керамичните блокчета за настилки (павета) – след монтажа, монтирани, те могат да издържат десетилетия, дори векове, без да показват признаци на износване, като при това запазват цвета си, което ги прави подходящ избор за външни среди, изложени на атмосферните влияния. Високата дълготрайност се обяснява с плътната структура на изделията, която се получава по време на изпичането;

- екологично чист вариант на пътна настилка – глинени блокчета за настилки са изработени от естествени материали и не отделят вредни химикали или токсини в околната среда. Дългият им експлоатационен срок означава по-малко подмяна, което намалява цялостното въздействие върху околната среда. Глинени павета могат да бъдат рециклирани и използвани повторно, което допълнително намалява екологичния им отпечатък;

- лесна поддръжка – това е едно от най-значителните предимства на клинкерните павета. За разлика от други видове блокчета, тук не се изисква периодично импрегниране,

хидрофобизиране или оцветяване. Редовното почистване и измиване с вода и мек препарат е всичко, което е необходимо, за да се поддържа външния вид. При необходимост, отделни дефектирали изделия, могат да се подменят, без да се променя външния вид на настилка;

- разнообразни проектни решения – глинени блокчета се предлагат в широка гама, което дава възможност да се реализира изключително многообразие от проектни решения

- керамичните блокчета не променят цвета си с течение на времето дори когато по повърхността им попаднат упорити замърсявания като масло/дизел/мазнини и др. Сравнително ниската абсорбция и плътната структура предотвратяват проникването в дълбочина на изделията и формирането на петна по повърхността им. Разливите на масло и дизел, често срещани по алеите, се задържат върху повърхността на глинени павета и се разпръскват по естествен път. Всяко упорито натрупване може да се отстрани с готови обезмаслителни, последвано от изплакване с чиста вода.

Производственият процес на керамичните блокчета включва редица технологични операции, в описаната по-долу последователност.

Добиване на суровини. Най-важният компонент на суровинната смес за получаване на керамични павета е глината. Тя се добива от естествени находища и се транспортира в производственото предприятие, което обикновено е намиращо в близост до находището.

Обработка на суровините. След доставката на глината в производственото предприятие, тя се натрошава и смила. Нежелателните промеси като чакъл, варовик и др. се отстраняват, за да се постигне необходимата хомогенност на глината. След това се добавят вода, пясък (опостнител), топители, пигменти и други компоненти на сместа.

Формуване. След кратко съхранение, суровинната смес е готова за формуване. Тъй като геометричната форма на блокчетата за настилки е призматична т.е. относително просто, формуването най-често се осъществява чрез екструдирание или пресоване.

Сушене. Оформените продукти се подреждат върху палети и се транспортират до сушилни. Процесът на сушене подготвя блокчетата за изпичане, като се намалява водното съдържание в суровите (зелени) изделия. Сушенето в сушилни е намалило продължителността на сушенето до една трета от първоначално необходимото време. В зависимост от вида на продукта, периодът на сушене продължава от четири часа (при пресоване) до 45 часа (при екструдирание). През това време съдържанието на влага пада под 2%.

Изпичане. След изсушаването изделията се изпичат, като продължителността на процеса варира в зависимост от спецификата на конкретните продукти. Температурата на изпичане зависи от състава на суровинната смес и желаната структура на изделията. При „жълтите павета“ бе установено, че температурата на изпичане не надхвърля 1200°C, което се дължи на специфичния състав на използваната мергелова суровина, съдържаща както различни глини, така и значително количество калциеви и магнезиеви карбонати.

Готовите изделия се опаковат, най-често на палети, и се подготвят за експедиция.

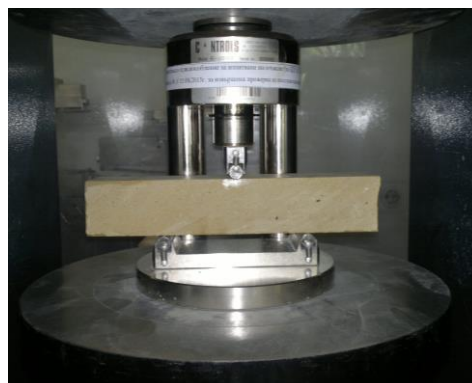
3. МЕХАНИЧНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА КЕРАМИЧНИТЕ БЛОКЧЕТА

Обикновено при стандартизирано изпитване на керамични блокчета за настилки, пробните тела са цели изделия. За съжаление в определени случаи, например при жълтите павета, това е неприложимо, поради няколко причини. При тях, не е възможно да се намерят цели изделия с ненарушена структура и повърхност по разбираеми причини и второ – няма апаратура с подходящ обхват, където да се извършат изпитванията. Това налага да се възприеме друг подход – да се изрежат пробни тела с правилна геометрична форма, които да бъдат подложени на механични изпитвания. Допълнително, формата на самото блокче (жълто паве) е такава, че при натоварване по някоя от статическите схеми, които се използват при изпитване на огъване се получава много различно напрегнато

състояние (от огъване), което се дължи на факта, че дължината и височината на блокчето са съпоставими. За целите на настоящото изследване са проведени паралелни изпитвания на серии от пробни тела – оригинални жълти павета и техни съвременни аналози, които се предлагат на пазара в момента.

3.1. Якост на опън при огъване

Якостта на опън при огъване се измерва чрез използване на машина за изпитване на якост на огъване, като са използвани пробни тела от гредови тип, които са получени чрез нарязване на цели блокчета – фигура 1.



Фигура 1 Изпитване на огъване на пробни тела от керамични блокчета

Получените резултати са показани в таблица 1

Таблица 1. Якост на опън при огъване на блокчетата

Описание на блокчетата	Резултати, N/mm ²					
	Единични					Средна стойност
Оригинални „жълти павета“	35,3	51,4	47,2	56,3	42,8	45,7
		36,9	38,2	49,8	53,4	
Керамични блокчета за настилки, от внос, предназначение за централната част на София	32,2	30,1	26,9	28,3	25,1	29,1
			30,2	30,7	29,0	
Керамични блокчета за настилки, съвременно производство, Република България	25,8	28,9	23,9	23,9	31,1	26,7
				26,7		
Керамични блокчета за настилки, съвременно производство, внос	11,3	11,9	12,1	11,1		11,6

От получените резултати става ясно, че якостта на огъване на керамичните блокчета, които са положени в централната част на София през последните години имат якост на опън при огъване, значително по-ниска от тази жълтите павета.

Резултатите показват, че на практика съвременното производство на керамични блокчета за настилки е равностойно на внасяните аналози.

3.2. Якост на натиск

По принцип якостта на натиск при материалите за настилки не е от първостепенно значение, за разлика от материалите, предназначени за високо строителство. Казаното е валидно, тъй като тези материали работят основно на огъване по време на експлоатацията на настилките, в които са вложени. Поради спецификата на геометричната форма, при керамичните павета натоварване на огъване трудно може да се реализира, както бе

посочено по-горе. При определяне на якостта на натиск на паветата са използвани рязани и шлифовани пробни тела – фигура 2.



Фигура 2 Изпитване на натиск на пробни тела, от керамични блокчета за настилки

Резултатите от изпитване са представени в таблица 2.

Таблица 2. Якост на натиск на блокчетата

Описание на блокчетата	Резултати, N/mm ²				
	Единични				Средна стойност
Оригинални „жълти павета“	299,6	307,8	298	290,6	297,0
	296,3	291,9	286,2		
	302,7	299,7			
Керамични блокчета за настилки, от внос, предназначение за централната част на София	148,8	155,1	149,4	149,4	149,6
		153,4	145,1	157,3	
		146,4	141,2		
Керамични блокчета за настилки, съвременно производство, Република България	132,9	150,6	142,5	149,5	139,7
		130,6	149	140,1	
		130,8	131,3		
Керамични блокчета за настилки, съвременно производство, внос	93,6	87,2	86,2	92,9	97,4
		93	93,9	89,5	
			89		

Логично, якостта на натиск е значително по-висока от тази на опън при огъване, което е типично за крехките материали.

Независимо от това, резултатите за жълтите павета могат да се определят като много високи, още повече, че възрастта им е около 120 години и същите са били подложени на експлоатация, при атмосферни условия.

3.3. Устойчивост на абразивно износване

Методът се прилага за определяне на устойчивостта на абразивно износване на разнообразни материали, използвания за настилки - тротоарни плочи, блокчета за настилки, бетонни бордюри, подови замазки, скални материали и др.

Категорично може да се каже, че това е най-популярния метод за подобен вид изпитвания в РБългария. Използват се квадратни, кубични или призматични пробни тела, с основа 7,07/7,07 mm (с площ 50 cm²). Пробните тела се поставят върху диска на машина за изпитване на износването при триене по Böhme, върху канала на който е застлан стандартизиран абразивен материал. При завъртане на диска пробното тяло се подлага на абразивно натоварване от (294 ± 3) N за определен брой цикли (виж фигура 3).

Абразивното износване се определя като загуба на обема на пробното тяло.

Получените резултати са показани в таблица 3.



Фигура 3 Опитно определяне на устойчивостта на абразивно износване

Таблица 3. Устойчивост на абразивно износване на блокчетата

Описание на блокчетата	Резултати	
	Загуба на маса, g/50 cm ³	Загуба на обем, mm ³ /50 cm ³
Оригинални „жълти павета“	12,7; 13,0; 14,0	5142; 5263; 5668
Керамични блокчета за настилки, от внос, предназначение за централната част на София	17,2 19,5 18,4	6880 7800 7360
Керамични блокчета за настилки, съвременно производство, Република България	19,3 18,8 18,4	7720 7520 7360
Керамични блокчета за настилки, съвременно производство, внос	21,4 22,8 23,3	8560 9120 9320

От получените резултати става ясно, че жълтите павета се характеризират с най-ниско износване, но разликата с останалите материали не е толкова значителна, както при якостта на огъване.

3.4. Обща абсорбция на вода

Общата абсорбция на вода дава информация за обема на откритите пори, които биха могли да се запълнят с вода при нормални условия. Получените резултати могат да се ползват като косвен индикатор за устойчивостта на блокчетата на атмосферни въздействия, в това число и мразоустойчивост. Изпитването се провежда при всички материали, предназначени за настилки.

Процедурата по изпитване се състои в следното. Пробното тяло се потопява в питейна вода с температура 20°C, като се използва съд, докато се постигне постоянна маса. Пробните тела трябва да бъдат разделени едно от друго най-малко на 15 mm, като се осигури най-малко 20 mm вода над тях. Минималният период на потапяне трябва да бъде три дни, като постоянната маса се приема за постигната, когато две измервания, извършени в интервал от 24 h, покажат разлика в масата на пробното тяло, по-малка от 0,1 %. Резултатите от изпитването са представени в таблица 4.

Таблица 4. Абсорбция на вода на блокчетата

Описание на блокчетата	Резултати, %	
	Единични	Средна стойност
Оригинални „жълти павета“	0,21; 0,18; 0,24; 0,16; 0,16; 0,17.	0,19
Керамични блокчета за настилки, от внос, предназначение за централната част на София	0,69; 0,94; 0,93; 0,66; 0,59; 0,92.	0,79
Керамични блокчета за настилки, съвременно производство, Република България	0,60; 1,16; 0,91; 0,66; 0,89; 0,72.	0,82
Керамични блокчета за настилки, съвременно производство, внос	4,79; 4,81; 4,83; 4,85; 4,89; 4,87; 4,95; 4,85.	4,86

При пробните тела от жълти павета се измерва обща абсорбция на вода, която е типична за плътни скални породи, докато при останалите блокчета абсорбцията е по-висока. Въпреки това, може да се каже, че за първите три изделия в таблицата, получените резултати са относително ниски.

4. МОСТРИ ПОЛУЧЕНИ В БАН

За да се уточни дали е възможно да се организира производство на подобен на „Керамит“ материал в България в ИФХ-БАН и ИМК-БАН бяха проведени различни изследвания.

При сравняване на химичните и фазовите състави на жълтите павета и модерните клинкери бяха установени съществени разлики. Освен много по-добрата степен на синтероване на „Керамит“-а, водеща до неговата минимална абсорбция, се наблюдава и значителна разлика във фазовия състав. Модерните клинкери, в които количеството на СаО е минимално, основно съдържат относително висок процент аморфна фаза, остатъчен кварц и първичен мулит. При унгарската керамика обаче се наблюдава повишена кристалност и образуване на фино-кристална структура от пироксенови и анортитни твърди разтвори, която е основната причина за отличните има механични показатели.

Бяха осъществени предварителни проучвания на български природни суровини като възможни източници за синтез на висококачествена керамика от типа „жълти“ павета. За целите на сравнителен анализ бе направен геолого-минераложки литературен обзор на български и унгарски находища на мергелни суровини, както и анализ на български находища на немергелни богати на магнезий суровини.

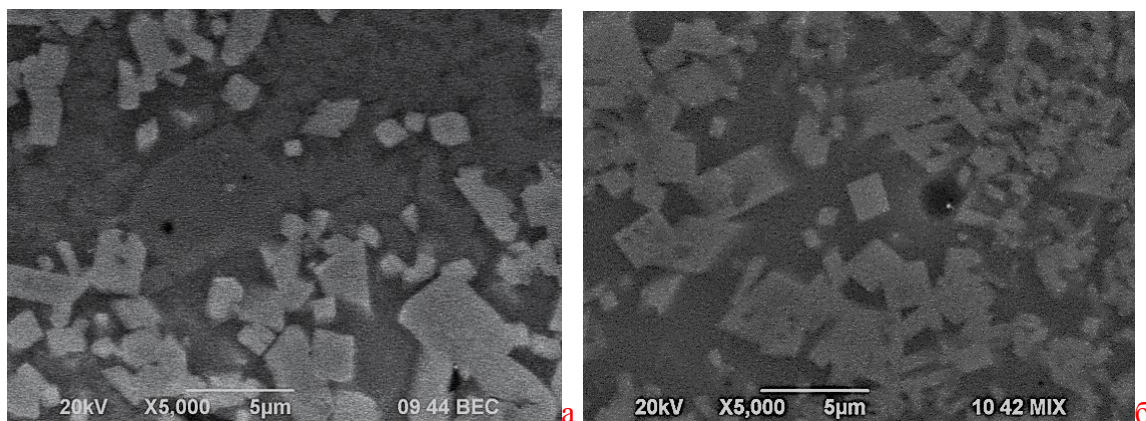
Като цяло резултатите показаха съпоставими съотношения между глинестите и карбонатите компоненти в унгарските и българските мергели, поради което не се наблюдават големи различия в количествата на SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃. От друга страна бе показано, че карбонатната част в българските мергели се състои почти изцяло от калцит, докато в унгарския суровина има доказателства за наличието на доломит. Като цяло, при по-ниско съдържание на карбонатни минерали унгарските мергели са по-богати на мафични съставки (MgO и FeO).

Предварителните изследвания за възможността да се получат качествени клинкери при директно използване на български мергели показва, че това е трудно осъществимо преди всичко поради изключително тесния им интервал на спичане. В допълнение поради намаленото съдържание на MgO и повишено на СаО се наблюдава и нежелана промяна във фазовия състав, водеща до намаляване на пироксеновата фаза.

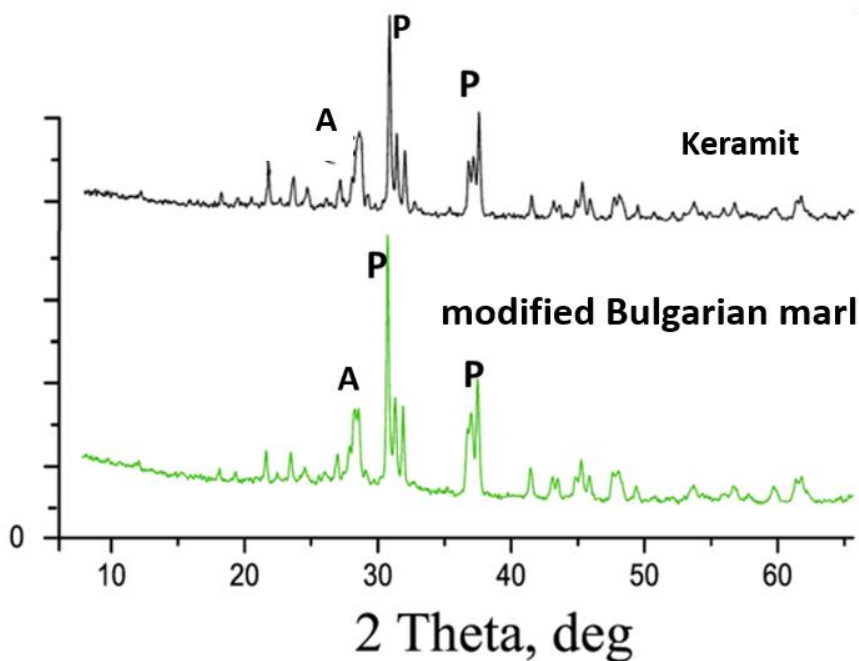
Но при използване на 90-95 % от подходящ български мергел с добавки на MgCO_3 и Na_2CO_3 бяха получени лабораторни образци с подобрен интервал на спичане (1120-1160 °C) и с много близък фазов състав и структура на оригиналните жълти павета. Поради съвместното присъствие на Fe^{3+} , Ca^{2+} и Si^{4+} (основно в пироксеновата фаза) образците се характеризираха с типичния жълт-жълтокафяв цвят на унгарката керамика.

Поради това бяха проучени и няколко находища на български богати на магнезий суровини. Резултатите показват, че съдържанието на основните фази в тях (доломит, магнезит и талк) надвишава 85–90 тегловни %, което ги определя като подходящи материали за добавяне към българските мергели с цел доближаване на състава до оригиналния материал.

В допълнение бяха направени и успешни изследвания за добавяне на азбестов отпадък, съдържащ над 40 % MgO към подходящи български мергели.



Фигура 4 SEM изображения на структура на Керамит (а) и на керамика, получена от „модифициран“ Български мергел (б).



Фигура 5 XRD резултати за фазовия състав на Керамит и на керамика, получена от „модифициран“ Български мергел (А- анортит, Р - пироксен).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на получените резултати от проведените физико-механични изпитвания, може да се направи категорично заключение, че керамичните блокчета за настилки, познати като „жълти павеа“ са строителни продукти, които се отличават с изключителна дълготрайност и високи показатели на основни експлоатационни характеристики. Те превъзхождат значително аналогични изделия, които се произвеждат и предлагат на пазара в момента. Направените изследвания показват, че с използване на 90-95 % местни суровини, които са близки по състав до оригиналния „Керамит“ с добавка на магнезиеви суровини или азбестови отпадъци е възможно да се получат блокчета за настилки, със сходен вид и характеристики.

БЛАГОДАРНОСТИ

Получените резултати са в рамките на договор № КП-06-ПН67/13 „Използване на български мергелови суровини с добавки от други природни и индустриални източници за синтез на висококачествени керамики тип „жълти павеа“, финансиран от Фонд Научни Изследвания.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] https://web.archive.org/web/20180330212340/http://mnl.gov.hu/bal_menusor/
- [2] <https://hu.wikipedia.org/wiki/Keromit>
- [3] Karamanov, A., Karamanova, E., & Kostov-Kytin, V. (2024). About the sintering of historical “yellow bricks” of Sofia. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 59(6), 1451-1460.
- [4] Kostov-Kytin, V., Nikolov, A., Velyanova, G., Tsvetanova, L., & Karamanov, A. (2024). Preliminary studies of Bulgarian natural raw materials as possible sources for the synthesis of high-quality ceramics of the “yellow” pavers type. *REVIEW OF THE BULGARIAN GEOLOGICAL SOCIETY*, 85(part 2), 28-43.
- [5] 4677 U1 / 31.01.2024 (Полезен модел) А. Караманов, Е. Караманова, Шихтен състав за синтез на клинкерна керамика с азбестови отпадъци
- [6] Götze, J., & Göbbels, M. (2023). *Ceramic materials*. In *Introduction to Applied Mineralogy* (pp. 79-95). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.