

Poboljšanje svojstava veziva sa velikim udelom elektrofilterskog pepela primenom postupaka mehaničke i hemijske aktivacije

JELENA M. RAKIĆ, Univerzitet u Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja, Beograd

ZVEZDANA D. BAŠČAREVIĆ, Univerzitet u Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 662.613.11:666.942

DOI: 10.5937/tehnika2005553R

Veziva sa velikim udelom elektrofilterskog pepela (EFP) se odlikuju dugim vremenima vezivanja i malim početnim čvrstoćama. Primenom metoda mehaničke i/ili hemijske aktivacije moguće je značajno povećati reaktivnost EFP, te poboljšati svojstva veziva. U ovom radu ispitivan je uticaj mehaničke aktivacije EFP na svojstva veziva sa 70% EFP i 30% portland cementa. Dodatno, analiziran je uticaj hemijske aktivacije veziva primenom natrijum-sulfata kao aktivatora. Primenom kombinacije postupaka mehaničke i hemijske aktivacije dobijeno je vezivo koje je imalo najveće čvrstoće u početnom periodu (do 7 dana) i najkraće vreme vezivanja. Ipak, najveću čvrstoću posle 90 dana imalo je vezivo na bazi mehanički aktiviranog EFP.

Ključne reči: elektrofilterski pepeo, portland cement, mehanička aktivacija, hemijska aktivacija, natrijum-sulfat

1. UVOD

Pri proizvodnji portland cementa (PC) dolazi do trošenja velikih količina prirodnih sirovina i energije, kao i do oslobađanja znatnih količina štetnih gasova. Procenjuje se da je cementna industrija odgovorna za 8 - 9% ukupne antropogene emisije CO₂ [1]. Smanjenje štetnog uticaja proizvodnje cementa na životnu sredinu može se postići delimičnom zamenom cementa drugim materijalima kao što su prirodni pucolani i sporedni ili otpadni materijali iz različitih industrija.

Jedan od ovih materijala je elektrofilterski pepeo (EFP) koji nastaje kao sporedni proizvod pri sagoravanju uglja u termoelektranama. To je heterogeni materijal čiji hemijski sastav najvećim delom čine oksidi silicijuma, aluminijuma, kalcijuma i gvožđa. EFP poseduje pucolanska svojstva, tj. sposobnost da, u prisustvu vode, reaguje sa rastvorenim kalcijum-hidroksidom (portlanditom - Ca(OH)₂) u tzv. pucolanskoj reakciji [2].

EFP u vezivima sa PC ima dvostruki efekat - efekat punioca i pucolanski efekat [3, 4]. Kao punilac,

EFP obezbeđuje dodatne centre nukleacije za taloženje proizvoda hidratacije cementa, kalcijum-silikohidrata (C-S-H), kao glavnog, i portlandita kao sporednog proizvoda. Imajući u vidu njegovu slabu reaktivnost u početnom periodu, EFP kao inertni punilac povećava i efektivni vodocementni odnos, te obezbeđuje više prostora za taloženje hidrata u dužem periodu, čime povećava stepen hidratacije PC [4, 5].

Pucolanski efekat EFP se ogleda u pucolanskoj reakciji silikata i aluminata iz EFP sa nastalim portlanditom, kojom nastaju dodatni C-S-H i kalcijum-alumohidrati (C-A-H). Ovi proizvodi smanjuju poroznost i povećavaju čvrstoću materijala [3, 4]. Pucolanska reakcija uglavnom počinje između 2. i 7. dana hidratacije [3, 8], te doprinos proizvoda ove reakcije vezivanju i razvoju čvrstoće nije vidljiv u početnom periodu. Usled toga povećanje udela EFP u vezivu uzrokuje duže vreme vezivanja i manje početne čvrstoće u odnosu na čist PC [6, 7].

Prema evropskom standardu EN 197-1 udeo EFP je ograničen na 35% u portland kompozitnom cementu (CEM II), odnosno na 55% u pucolanskom cementu (CEM IV) [9]. Istraživanja koja se bave vezivima sa velikim udelom EFP, kod kojih je udeo EFP veći od 50% [10, 11], značajna su pre svega sa ekološkog aspekta.

U cilju poboljšanja početnih svojstava ovih veziva (vreme vezivanja i početne čvrstoće) neophodno je

Adresa autora: Jelena Rakić, Univerzitet u Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja, Beograd, Kneza Višeslava 1

e-mail: jelena.rakic@imsi.bg.ac.rs

Rad primljen: 08.09.2020.

Rad prihaćen: 22.09.2020.

primeniti neki od postupaka povećanja reaktivnosti EFP, kao što su mehanička aktivacija [12, 13], hemijska aktivacija [14, 15] ili kombinacija obe metode [16, 17]. Pod mehaničkom aktivacijom (MA) se podrazumeva povećanje reaktivnosti materijala postupkom mlevenja. Do povećanja reaktivnosti dolazi usled kombinovanih efekata usitnjavanja čestica, povećanja specifične površine i fizičko-hemijskih promena koje nastaju kako na površini tako i u unutrašnjosti čestica materijala [18]. Smatra se da povećanje specifične površine EFP značajno ubrzava odigravanje pucolanske reakcije, što je posledica većeg kontakta između rastvora u porama i površine čestica, te lakšeg rastvaranja aluminatnih i silikatnih jona iz EFP [16, 19]. Cilj hemijske aktivacije (HA) je obezbeđivanje alkalne sredine koja pospešuje rastvaranje EFP, a time i pucolansku reakciju [7, 16]. Umereno alkalne soli, kao što su natrijum-sulfat, natrijum-karbonat i sl, kao aktivatori veziva sa EFP, sve se više izučavaju, jer obezbeđuju generisanje neophodne alkalne sredine in situ, u reakciji aktivatora i portlandita, te se prilikom sinteze veziva izbegava korišćenje jakih alkalnih rastvora [14, 16].

Brojna istraživanja su ukazala na dobre rezultate korišćenja natrijum-sulfata u vezivima sa velikim udelom EFP [15, 17, 19, 20]. Pokazano je da je, primenom natrijum-sulfata kao aktivatora, moguće znatno skratiti vreme vezivanja pasti sintetisanih veziva (npr. sa 7,5 h na ~1,5 h [15]). Ispitivanjem uticaja natrijum-sulfata na svojstva veziva sa 80% EFP i 20% PC utvrđeno je da je čvrstoća paste posle 2 dana povećana sa 3,5 MPa na 22,8 MPa [15]. Druga studija je pokazala da natrijum-sulfat dovodi do značajnog smanjenja poroznosti paste sa udelom EFP od 70%, a time i povećanja mehaničke čvrstoće [20].

Svega nekoliko prethodnih istraživanja bavilo se ispitivanjem uticaja primene kombinacije mehaničke i hemijske aktivacije na svojstva veziva sa EFP [16, 17]. Rezultati ovih analiza pokazali su da je pozitivno dejstvo hemijskih aktivatora bilo znatno veće ukoliko se EFP prethodno mehanički aktivira [16, 17]. Udeo EFP u ispitivanim vezivima iznosio je 50%.

U ovom radu analiziran je uticaj mehaničke i hemijske aktivacije na svojstva veziva sa 70% EFP. Mehanička aktivacija EFP je izvršena mlevenjem u planetarnom mlinu, a hemijska korišćenjem natrijum-sulfata kao komponente veziva. Cilj odabranog postupka sinteze bilo je dobijanje veziva koje bi se, na osnovu fizičko-mehaničkih svojstava, moglo porediti sa komercijalnim cementima, te naći primenu kao njihova zamena u građevinskoj industriji. Ispitivani su raspodela veličina čestica, specifična površina i morfologija EFP pre i posle mehaničke aktivacije. Uticaj mehaničke i hemijske aktivacije na reaktivnost EFP analiziran je na osnovu mineralnog sastava,

vremena vezivanja i čvrstoće pri pritisku dobijenih veziva.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

U ovom istraživanju korišćen je uzorak EFP iz termoelektrane „Nikola Tesla B“ (Srbija), portland cement oznake CEM I 52,5 N (NašiceCement, Hrvatska) i natrijum-sulfat (Sigma-Aldrich, čistoće > 99,0%). Hemijski sastav polaznih materijala, dobijen metodom energetske disperzivne rendgensko fluorescentne spektrofotometrije, uređajem ED2000 (OXFORD Instruments) dat je u tabeli 1.

Mehanička aktivacija EFP je izvršena mlevenjem u planetarnom mlinu (Fritch Pulverisette 05 102) pri brzini od 380 rpm, u trajanju od 15 min [22]. Korišćene su posude zapremine 500 cm³ i kugle prečnika ~13 mm od nerđajućeg čelika ($\rho = 7,7 \text{ g/cm}^3$). Odnos kugle:EFP iznosio je 10:1.

Tabela 1. Hemijski sastav polaznih materijala

	EFP	PC
Gubitak pri žarenju, 1000 °C	2,59	2,77
SiO ₂ , %	59,32	20,55
Al ₂ O ₃ , %	21,20	4,51
Fe ₂ O ₃ , %	7,12	3,53
CaO, %	6,62	64,02
SO ₃ , %	0,40	2,80
Na ₂ O, %	0,19	0,17
K ₂ O, %	0,79	0,43
P ₂ O ₅ , %	0,43	0,05
TiO ₂ , %	0,22	0,00
MgO, %	0,65	0,67
MnO, %	0,07	0,16
Ukupno	99,60	99,66
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ *	87,64	-

* ($SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$) $\geq 70\%$ - klasa F [20]

Paste i malteri su pripremljeni tako što je polazni ili mehnički aktivirani EFP (MAEFP) pomešan sa PC u masenom odnosu 70:30 i smeša homogenizovana u suvom stanju. Hemijska aktivacija je izvršena dodavanjem 2% natrijum-sulfata u odnosu na ukupnu masu vezivnog materijala (EFP + PC), pri homogenizaciji. Mešanje pasti i maltera je izvršeno pomoću mešalice E093 (Matest), u skladu sa važećim standardima [23, 24]. Pripremljene paste i malteri negovani su u vlažnom prostoru (R. V. > 90%, (20 ± 2) °C) i ispitivani nakon 2, 7, 28 i 90 dana. Kontrolni uzorci na bazi 100% PC pripremljeni su i negovani pod istim uslovima kao paste i malteri sa EFP. Oznake i sastav pasti i maltera dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Oznake i sastavi pasti (P) i maltera (M)

	Sastav veziva [%]				Vodovezivni odnos	
	EFP	MAEFP	PC	Na ₂ SO ₄	P	M
V-0	70,0	-	30,0	0	0,48	0,76
HV	68,6	-	29,4	2	0,48	0,76
MV	-	70,0	30,0	0	0,40	0,50
MHV	-	68,6	29,4	2	0,40	0,50

Raspodela veličina čestica EFP i MAEFP određena je metodom difrakcije laserske svetlosti (Malvern Mastersizer 2000, Malvern Panalytical), opseg veličina čestica koje se mogu izmeriti uređajem je od 0,02 do 2000 μm .

Specifična površina uzoraka EFP i MAEFP je određena metodom adsorpcije-desorpcije N₂ pomoću uređaja Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics) korišćenjem BET (Brunauer, Emmett, Teller) jednačine. Uzorci su pre merenja degazirani u vakuumu 10 h na 105°C.

Ispitivanje morfologije uzoraka EFP i MAEFP izvršeno je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Korišćen je SEM VEGA TS5130 MM mikroskop (Tescan). Pre analize na uzorke je naparivanjem nanet tanak sloj zlata (Mini Sputter Coater SC7620, Quorum Technologies).

Rendgenska analiza uzoraka pasti izvršena je difraktometrom za prah RIGAKU KG-3 (Rigaku). Upotrebjeno je zračenje sa antikatode bakra ($\lambda_{K\alpha} = 1,54178\text{\AA}$). Uzorci su ispitivani u opsegu 5 - 55 °2 θ , pri brzini od 1°/min. Za identifikaciju kristalnih faza korišćen je softver PCPDFWIN na osnovu postojećih kartica (JCPDS-ICDD Powder Diffraction Files).

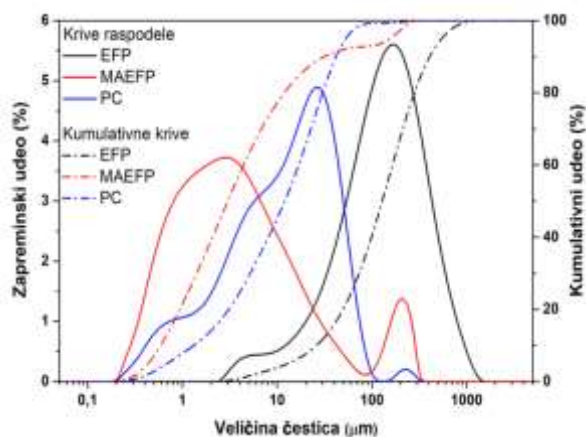
Određivanje vremena vezivanja izvršeno je prema standardu SRPS EN 196-3 [23], pomoću Vikat aparata, a ispitivanje čvrstoće pri pritisku maltera prema standardu SRPS EN 196-1 [24] pomoću uređaja Advantest 9 (Controls).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja raspodele veličine čestica EFP i cementa, dati na slici 1 i u tabeli 3, ukazuju na drastično smanjenje dimenzija čestica EFP usled MA. Specifična površina (S_p) EFP je značajno povećana nakon izvršenog postupka mehaničke aktivacije (tabela 3).

Tabela 3. Karakteristični prečnici i specifična površina materijala

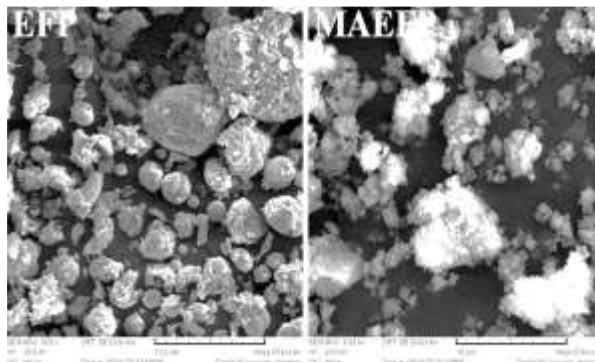
	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	S_p [m^2/g]
PC	1,312	12,010	41,560	-
EFP	26,034	128,335	404,599	5,73
MAEFP	0,590	3,004	31,057	11,0



Slika 1 - Raspodela veličina čestica

Slika 2. prikazuje rezultate SEM analize uzoraka EFP pre i posle MA, pri različitim uvećanjima. Kod polaznog EFP su pored sfernih čestica različitih veličina bili prisutni i krupni aglomerati i porozne čestice nesagorelog uglja, nepravilnog oblika.

MA je rezultirala česticama vrlo malih dimenzija i pretežno nepravilnog oblika. Uočena promena morfologije čestica nakon MA u skladu je sa rezultatima ispitivanja raspodele veličine čestica i specifične površine EFP (tabela 3).



Slika 2 - Rezultati SEM analize

Rezultati određivanja vremena vezivanja pasti dati su u tabeli 4. Slaba reaktivnost polaznog EFP i mali udeo PC u vezivu V-0 za posledicu su imali relativno dugo vreme vezivanja [3, 14].

Tabela 4. Vreme vezivanja

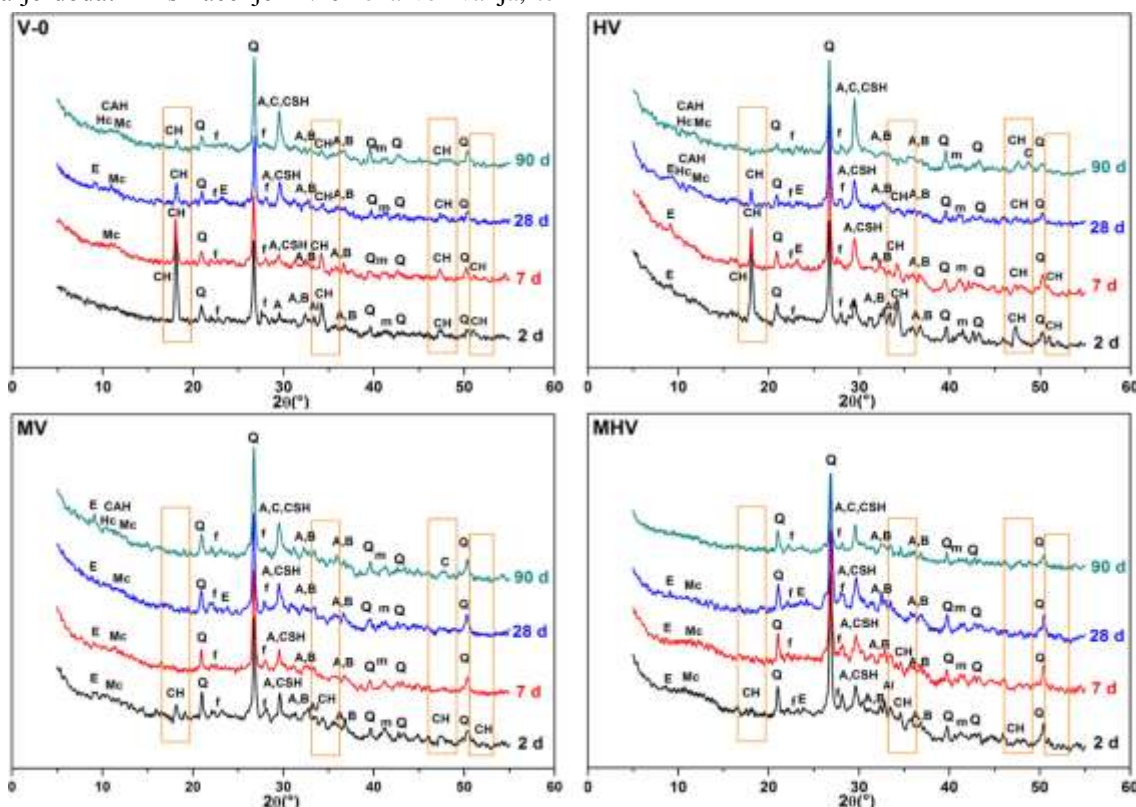
	Početak vezivanja [h:min]	Kraj vezivanja [h:min]
PC	2:50	3:30
V-0	5:30	6:15
HV	4:05	5:30
MV	3:30	4:30
MHV	2:05	3:30

Primenom natrijum-sulfata kao aktivatora, dobije se nešto kraćim vremenom vezivanja (HV), što je u skladu sa rezultatima prethodnih istraživanja [15, 17, 20]. Povećanje specifične površine EFP, kao rezultat postupka MA, dovelo je i do povećanja koncentracije centara nukleacije za taloženje C-S-H, te je vreme vezivanja paste MV bilo znatno kraće u odnosu na pastu V-0.

Primena kombinacije postupaka MA i HA rezultirala je dodatnim skraćenjem vremena vezivanja, te

je vreme vezivanja paste MHV bilo kraće i od paste pripremljene od čistog PC (tabela 4).

Na slici 3. dati su difraktogrami ispitivanih pasti. Pored kristalnih faza koje potiču iz EFP (kvarc, Na-feldspat, mulit) i PC (alit, belit, trikalcijum-aluminat), identifikovani su i uobičajeni proizvodi hidratacije veziva sa dodatkom EFP: etringit, kalcijum-alumohidrat, kalcijum-silikohidrat, kalcijum-hemikarboaluminat i kalcijum-monokarboaluminat [3, 15, 20].

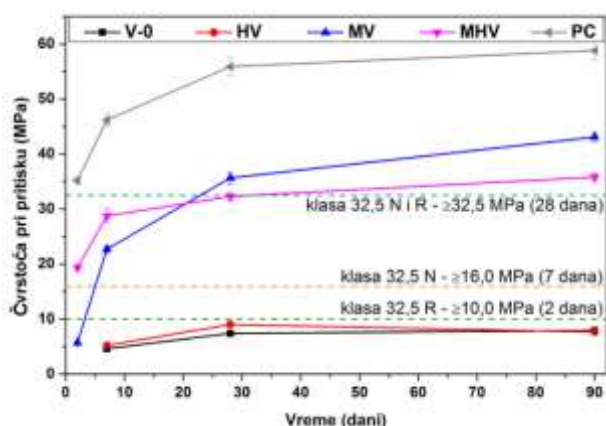


Slika 3 - Difraktogrami pasti na bazi polaznog EFP i MAEFP sa i bez aktivatora (legenda: Q – kvarc, PDF#89-8934; f - Na-feldspat, PDF#89-6423; m - mulit, PDF#15-0776, A - alit, PDF#31-0301; B - belit, PDF#33-0302; Al – trikalcijumaluminat, PDF#32-0149, E - etringit, PDF#41-1451; CAH - kalcijum-alumohidrat, PDF#02 – 0077; C-S-H, PDF#02 – 0077; Hc - kalcijum-hemikarboaluminat, PDF#41-221; Mc - kalcijum-monokarboaluminat, PDF#45-0158; C - kalcit, PDF#47-1743)

Imajući u vidu da je glavni cilj korišćenih metoda aktivacije bilo ubrzanje početka i intenziviranje pucolanske reakcije, te potrošnje portlandita, posebna pažnja u analizi difraktograma pasti je posvećena promeni intenziteta pikova portlandita. U svim pastama je uočeno smanjenje intenziteta pikova portlandita tokom vremena hidratacije. Poređenjem difraktograma pasti V-0 i HV uočeno je da je aktivator doveo do većeg trošenja portlandita posle 28 i 90 dana. MA je takođe dovela do značajnog ubrzanja pucolanske reakcije, što je u skladu sa prethodnim istraživanjima [15, 20]. Posle 7 dana hidratacije, portlandit nije detektovan u MV pasti, što ukazuje na brže trošenje portlandita u vezivima sa MAEFP u odnosu na veziva sa polaznim EFP, kao rezultat

ubrzanja pucolanske reakcije usled povećanja specifične površine EFP nakon MA. Pucolanska reakcija je bila dodatno ubrzana u prisustvu aktivatora, te su već posle 2 dana hidratacije intenziteti pikova portlandita paste MHV bili je manji u odnosu na MV (slika 3). Razlog tome bilo je olakšano rastvaranje MAEFP pri povećanoj pH vrednosti rastvora u porama u prisustvu aktivatora kod veziva MHV [16].

Rezultati određivanja čvrstoće pri pritisku maltera prikazani su na slici 4. Vrlo slične čvrstoće maltera V-0 i HV ukazale su na relativno slab uticaj aktivatora na razvoj čvrstoće veziva sa polaznim EFP. Posledica slabe reaktivnosti polaznog EFP bile su vrlo male čvrstoće ovih maltera čak i posle 90 dana negovanja (<10 MPa).



Slika 4 - Čvrstoće pri pritisku maltera

Sa druge strane, iako je čvrstoća maltera MV posle 2 dana bila relativno mala (~6 MPa), posle 7 bila je veća od 20 MPa (slika 4). Uočeno povećanje čvrstoće MV u odnosu na V-0 u skladu je sa rezultatima rendgenske analize koji su ukazali na to da MAEFP brže ulazi u pucolansku reakciju u poređenju sa polaznim EFP (slika 3). Ispunjavajući pore u strukturi očvrstle paste, proizvodi pucolanske reakcije dovode do povećanja mehaničke čvrstoće [3, 4].

Positivan uticaj HA je bio daleko izraženiji u vezivu na bazi MAEFP (vezivo MHV, slika 4). Međutim, primećeno je da se vremenom pozitivno dejstvo aktivatora smanjilo, a posle 28 dana postalo i blago negativno. Jedan od razloga manje čvrstoće veziva MHV u poređenju sa MV može biti negativan uticaj alkalne sredine na hidrataciju PC [25, 26]. Pored toga, relativno brzo vezivanje paste MHV (tabela 4), podrazumeva brzo formiranje strukture hidrata, čime se otežava dalje nastajanje proizvoda hidratacije, bilo usled sternih smetnji, bilo zbog formiranja difuzione barijere.

Na osnovu kriterijuma čvrstoća različitih klasa cementa datih u standardu EN 197-1 [9], vezivo MV se može porediti sa cementom klase CEM II 32,5 N (16 MPa posle 7 i 32,5 MPa posle 28 dana). Vezivo MHV, ispunilo je kriterijum čvrstoće posle 2 dana za cemente klase CEM II 32,5 R (≥ 10 MPa), ali njegova čvrstoća je posle 28 dana bila za 0,2 MPa manja od čvrstoće propisane za ovu klasu cementa (32,5 MPa).

Analiza uticaja metoda MA i HA, primenjenih pojedinačno i u kombinaciji, na svojstva veziva sa velikim udelom EFP, izvršena je na osnovu relativnih čvrstoća, prema jednačini:

$$\text{Relativna čvrstoća} = \left(\frac{\text{Čvrstoća}_{\text{aktiv}}}{\text{Čvrstoća}_{\text{polazni}}} \times 100 \right) \quad (1)$$

gde je $\text{Čvrstoća}_{\text{aktiv}}$ - čvrstoća maltera na bazi EFP koji je aktiviran hemijski, mehanički ili kombinacijom obe metode, a $\text{Čvrstoća}_{\text{polazni}}$ - čvrstoća maltera iste starosti na bazi polaznog, neaktiviranog EFP.

Poređenjem dobijenih vrednosti (tabela 5) uočeno je da je MA je dala bolje rezultate u odnosu na HA, što je verovatno posledica velikog udela krupnih čestica u polaznom EFP, kao i prisustva inertnih, poroznih čestica nesagorelog uglja (slike 1 i 2). Najizraženije povećanje čvrstoće posle 7 dana dobijeno je primenom kombinacije MA i HA, kao rezultat sinergetskog efekta alkalne sredine, generisane prisustvom aktivatora, i intenzivnijeg kontakta rastvora u porama sa česticama MAEFP, u odnosu na čestice polaznog EFP [16].

Time je pucolanska reakcija bila znatno ubrzana. Međutim, relativno kratko vreme vezivanja i negativan uticaj alkalne sredine na hidrataciju PC [8, 25, 26] za posledicu su imali manje čvrstoće MHV u odnosu na MV posle 28 i 90 dana. Stoga je relativna čvrstoća u ovom periodu bila najveća kod maltera na bazi MAEFP koji je sintetisan bez aktivatora (tabela 5).

Tabela 5. Relativna čvrstoća maltera u zavisnosti od primenjene metode aktivacije

Metoda aktivacije	Vreme negovanja [dani]	Relativna čvrstoća [%]
HA	7	113,0
	28	121,9
	90	96,8
MA	7	492,0
	28	481,0
	90	544,1
MA + HA	7	622,5
	28	435,9
	90	452,1

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu je izvršeno ispitivanje uticaja mehaničke, hemijske i kombinacije obe metode aktivacije na svojstva veziva sa 70% EFP i 30% PC.

Utvrđeno je da su mlevenjem EFP u planetarnom mlinu značajno smanjene dimenzije čestica i povećana specifična površina EFP. Povećanje reaktivnosti EFP usled MA je potvrđeno mnogostrukim povećanjem čvrstoće veziva sa velikim udelom EFP, naročito posle 28 dana.

Primena natrijum-sulfata kao hemijskog aktivatora je dovela do skraćivanja vremena vezivanja paste sa polaznim EFP, ali je imala neznatan uticaj na čvrstoću maltera. Uticaj ovog aktivatora je bio mnogo izraženiji na početna svojstva veziva na bazi MAEFP.

Dobijeni rezultati pokazali su da se primenom navedenih metoda aktivacije mogu sintetisati veziva sa velikim udelom EFP dobrih fizičko-mehaničkih svojstava, koja bi mogla naći primenu u građevinskoj industriji kao zamena za portland cement.

5. ZAHVALNICA

Ovaj rad je podržalo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Ugovor br. 451-03-68/2020-14/200053). Prikazana istraživanja su deo rada na projektu iz Eureka programa E!9980. Autori se zahvaljuju dr Smilji Marković (Institut Tehničkih Nauka, SANU) na izvršenoj analizi raspodele veličine čestica i dr Ivoni Janković-Častvan (Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu) na izvršenoj analizi specifične površine.

LITERATURA

- [1] Andrew R. M, Global CO₂ emissions from cement production, *Earth System Science Data*, Vol. 10, pp.195-217, 2018.
- [2] Taylor H. F. W, *Cement Chemistry*, Thomas Telford Publishing, London, 1997.
- [3] Deschner F, Winnefeld F, Lothenbach B, Seufert S, Schwesig P, Ditrlich S, Goetz-Neunhoeffler F, Neubauer J. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash, *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, pp. 1389-1400, 2012.
- [4] Lothenbach B, Scrivener K, Hooton R. D, Supplementary cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, pp. 1244-1256, 2011.
- [5] Berodier E, Scrivener K, Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 97, No. 12, pp. 3764-3773, 2014.
- [6] Garcia-Lodeiro I, Donatello S, Fernandez-Jimenez A, Palomo A. Hydration of Hybrid Alkaline Cement Containing a Very Large Proportion of Fly Ash: A Descriptive Model, *Materials*, 9, 605, 2016.
- [7] Wilinska I, Pacewska B, Influence of selected activating methods on hydration processes of mixtures containing high and very high amount of fly ash, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 133, pp. 823-843, 2018.
- [8] Lam L, Wong Y. L, Poon C. S, Degree of hydration and gel/space ratio of high volume fly ash/cement systems, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, pp. 747-756, 2000.
- [9] EN 197-1:2011 Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements
- [10] Malhotra V. M, High-Performance High-Volume Fly Ash Concrete, *ACI Concrete International*, Vol. 24, pp. 1-5, 2002.
- [11] Bentz D. P, Ferraris C. F, Rheology and setting of high volume fly ash mixtures, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 32, pp. 265-270, 2010.
- [12] Hamzaoui R, Bouchenafa O, Guessamsma S, Leklou N, Bouaziz A, The sequel of modified fly ashes using high energy ball milling on mechanical performance of substituted paste cement, *Materials and Design*, Vol. 90, 29-37, 2016.
- [13] Aydin S, Karatay C, Baradan B. The effect of grinding process on mechanical properties and alkali-silica reaction resistance of fly ash incorporated cement mortars, *Powder Technology*, Vol 197, pp. 68-72, 2010.
- [14] Alahrache S, Winnefeld F, Champenois J, Hesselbarth F, Lothenbach B, Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 66, 10-23, 2016.
- [15] Donatello S, Fernandez-Jimenez A, Palomo A, Very high volume fly ash cements. Early age hydration study using Na₂SO₄ as an activator, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 96, No. 3, pp. 900-906, 2013.
- [16] Irbe L, Urbonas L, Heinz D, Coal fly ash activation - Comparison of isothermal calorimetric data and mortar strength, *Thermochimica Acta*, Vol. 659, pp. 151-156, 2018.
- [17] Fernandez-Jimenez A, Garcia-Lodeiro I, Maltseva O, Palomo A, Hydration mechanisms of hybrid cements as a function of the way of addition of chemicals, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 102, pp. 427-436, 2019.
- [18] Kumar R, Kumar S, Mehrotra S. P, Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation, Resources, *Conservation and Recycling*, Vol. 52, pp. 157-179, 2007.
- [19] Shi C, Shao Y, What is the most efficient way to activate the reactivity of fly ashes?, in Proc. 2nd Material Specialty Conference of the Canadian Society for Civil Engineering, Quebec, Canada, 5-8 June 2002
- [20] Dakhane A, Tweedley S, Kailas S, Marzke R, Neithalath N, Mechanical and microstructural characterization of alkali sulfate activated high volume fly ash binders, *Materials and Design*, Vol. 122, pp. 236-246, 2017.
- [21] ASTM C618-19 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete
- [22] Marjanović N, Komljenović M, Baščarević Z, Nikolić V, Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation, *Construction and Building Materials*, Vol. 57, pp. 151-162, 2014.

- [23]SRPS EN 196-3:2008: „Metode ispitivanja cementa - Deo 3: Određivanje vremena vezivanja i stalnosti zapremine.” on volume changes in cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, Vol 42, pp. 1447-1455, 2012.
- [24]SRPS EN 196-1:2008: „Metode ispitivanja cementa - Deo 1: Ispitivanje čvrstoće.” [26]Sanchez-Herrero MJ, Fernandez-Jimenez A., Palomo A. Alkaline hydration of C₂S and C₃S, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 99, No. 2, pp. 604-611, 2016.
- [25]Sant G, Kumar A, Patapy C, Le Saout G, Scrivener K. The influence of sodium and potassium hydroxide

SUMMARY

IMPROVING PROPERTIES OF HIGH VOLUME FLY ASH BINDER BY MECHANICAL AND CHEMICAL ACTIVATION

High volume fly ash (FA) binders are characterized by long setting times and low early strength. By applying mechanical and/or chemical activation methods, it is possible to increase the reactivity of FA and improve the properties of the binder. In this paper, influence of mechanical activation of FA on the properties of binders prepared with 70% FA and 30% Portland cement was investigated. Additionally, effect of chemical activation of the binder by using sodium sulfate as activator was evaluated. The binder obtained by combining mechanical and chemical activation had the highest early strength (up to 7 days) and the shortest setting times. However, the highest strength of the binder after 90 days was obtained by applying only mechanical activation of FA.

Key words: fly ash, Portland cement, mechanical activation, chemical activation, sodium sulfate