

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Јелена М. Ракић

**УТИЦАЈ ХЕМИЈСКИХ АКТИВАТОРА НА СВОЈСТВА
ВЕЗИВА СА ВИСОКИМ УДЕЛОМ МЕХАНИЧКИ
АКТИВИРАНОГ ЕЛЕКТРОФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА**

докторска дисертација



Univerzitet u Beogradu
Tehnološko-metalurški fakultet



Београд, 2025.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY FOR TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jelena M. Rakić

**EFFECT OF CHEMICAL ACTIVATORS ON PROPERTIES
OF HIGH VOLUME FLY ASH BINDERS WITH
MECHANICALLY ACTIVATED FLY ASH**

Doctoral Dissertation



Belgrade, 2025

Ментори:

др Весна Радојевић, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Звездана Башчаревић, виши научни сарадник
Универзитета у Београду, Институт за мултидисциплинарна истраживања

Чланови комисије:

др Рада Петровић, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Јелена Царевић, доцент
Универзитета у Београду, Грађевински факултет

др Радмила Јанчић-Heinemann, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Датум одбране: _____

Захвалница

Ова докторска дисертација није резултат само мог личног знања и труда, већ стрпљења, разумевања и заједничког ангажовања бројних људи који су ми током дугог низа година пружали огромну подршку. Зато овим редовима желим да изразим своју дубоку захвалност свима њима.

Најпре, најискреније се захваљујем мојој менторки др Звездани Башичаревић. Током дугогодишњег заједничког рада превазишле смо бројне професионалне и личне изазове, који су додатно учврстили наше поверење и сарадњу. Зато велико хвала на посвећености, знању и разумевању које ми је пружила на сваком кораку у изради ове дисертације.

Захваљујем се и мојој менторки др Весни Радојевић на исказаним саветима и смерницама, како током писања тезе, тако и током целог студирања.

Посебно се захваљујем др Ради Петровић, чије су великодушна помоћ и стручност значајно допринеле квалитету ове дисертације.

Др Радмили Јанчић-Heinemann и др Јелени Царевић искрено сам захвална на пажљивом читању, критичком мишљењу и вредним сугестијама које су унапредиле садржај ове тезе.

Др Смиљи Марковић, научном саветнику Института техничких наука Српске академије науке и уметности, захваљујем се на извршеним мерењима расподеле величина честица.

Др Ивони Јанковић-Частван, вишем научном сараднику на Технолошко-металуршком факултету, захваљујем се на анализама специфичне површине и порозности.

Др Александри Росић, ванредном професору Рударско-геолошког факултета у пензији и Сабини Ковач, доценту на Рударско-геолошком факултету, захваљујем се на резултатима рендгенске фазне анализе и помоћи у њиховом тумачењу.

Захваљујем се и Љиљани Миличић из Института ИМС за извршене хемијске анализе.

Колегиницама Гордани Станојевић, истраживачу сараднику и др Љиљани Костић Крављанац, вишем научном сараднику из Института за мултидисциплинарна истраживања, захваљујем се на резултатима испитивања ОЕС/ИСП.

Будући да су нека од прелиминарних испитивања извршена у лабораторији за бетоне Института за путеве у Београду, иако сами резултати испитивања нису ушли у оквир ове дисертације, желим да се захвалим и мр Михаилу Ришумовићу и његовом тиму на пруженој помоћи као и изузетно позитивној атмосфери током рада.

Колегама са Института за мултидисциплинарна истраживања хвала на сарадњи и охрабрењу, као и на стрпљењу током бучних експеримената спроведених у склопу истраживања.

Мојим родитељима, сестри, сестрићу и куми желим да захвалим на великој подршци и разумевању које су ми указивали током дугогодишњег школовања.

Најтоплију захвалност дугујем свом мужу Милошу и сину Настасу јер су ме месецима несебично делили са радом на овој дисертацији. Огромно хвала на сваком осмеху и загрљају и на великој љубави и вери коју су ми пружили када ми је то било најпотребније.

УТИЦАЈ ХЕМИЈСКИХ АКТИВАТОРА НА СВОЈСТВА ВЕЗИВА СА ВИСОКИМ УДЕЛОМ МЕХАНИЧКИ АКТИВИРАНОГ ЕЛЕКТРОФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА

Сажетак

Везива састава 70 % механички активираниог електрофилтерског пепела и 30 % портланд цемента хемијски су активирани применом натријум-сулфата, натријум-карбоната, натријум-силиката, натријум-оксалата и калцијум-формијата као активатора. Избор оптималних услова механичке активације пепела заснован је на поређењу својстава три узорка пепела из две термоелектране након млевења у планетарном млину у трајању од 15 минута при различитим односима кугле/пепео. Анализирани су расподела величина честица, специфична површина, морфологија и минерални састав, садржај реактивног SiO_2 и растворљивост у алкалном раствору полазних и механички активираних узорака пепела. Процена реактивности узорака пепела извршена је на основу одређивања индекса активности, чврстоће при притиску везива са 70 % пепела и 30 % портланд цемента, и чврстоће малтера геополимера. Закључено је да је млевењем при односу кугле/пепео 3 постигнуто значајно побољшање својстава и повећање реактивности пепела уз минимални утрошак времена и енергије.

Поређење утицаја хемијских активатора на својства везива са високим уделом електрофилтерског пепела извршено је мерењем времена везивања и чврстоће при притиску. Механизам хидратације везива анализиран је испитивањем кинетике хидратације, састава раствора у порама, минералног састава, садржаја везане воде и портландита и микроструктуре везива. Установљено је да се применом комбинације механичке активације пепела и хемијске активације везива могу превазићи главни недостаци везива са високим уделом пепела, дуго време везивања и мале почетне чврстоће. Додатак хемијских активатора везиву довео је до убрзавања реакција хидратације обе компоненте везива. Закључено је да је утицај соли натријума као активатора заснован је на повећању базности раствора у порама везива, а калцијум-формијата на повећаној концентрацији јона калцијума у везиву. Утврђено је да су најпогоднији хемијски активатори испитиваних везива натријум-силикат и калцијум-формијат.

Кључне речи: електрофилтерски пепео, портланд цемент, хидратација, пуцоланска реакција, механичка активација, хемијска активација.

Научна област: Технолошко инжењерство

Ужа научна област: Инжењерство материјала

EFFECT OF CHEMICAL ACTIVATORS ON PROPERTIES OF HIGH VOLUME FLY ASH BINDERS WITH MECHANICALLY ACTIVATED FLY ASH

Abstract

Binders containing 70 % mechanically activated fly ash and 30 % Portland cement were chemically activated using sodium sulfate, sodium carbonate, sodium silicate, sodium oxalate and calcium formate. The optimization of mechanical activation of fly ash was based on a comparison of properties of three ash samples from two thermal power plants after milling in a planetary mill for 15 minutes at different ball-to-ash ratios. Particle size distribution, specific surface area, morphology and mineral composition, reactive SiO₂ content and solubility in alkaline solution of the raw and mechanically activated ash samples were analyzed. Reactivity of the ash samples was assessed based on determination of activity index, compressive strength of the binder with 70% fly ash and 30% Portland cement, and the strength of geopolymer mortars. It was concluded that grinding at ball-to-ash ratio of 3 led to significant improvement in properties and to increased ash reactivity with minimal time and energy consumption.

Comparison of the effects of the chemical activators on properties of high volume fly ash binders was done by determining setting time and compressive strength. Hydration mechanism of the binders was analyzed by investigating hydration kinetics, pore solution composition, mineral composition, bound water and portlandite contents, and microstructure of the binders. It was found that by applying a combination of mechanical activation of the ash and chemical activation of the binder, the main disadvantages of high volume fly ash binders, long setting time and low initial strength, can be overcome. Addition of the chemical activators to the binder led to an acceleration of hydration reactions of both binder components. It was concluded that the effect of sodium salts as activators was based on increasing the alkalinity of the binder pore solution, while the influence of calcium formate was the increment of the concentration of calcium ions in the binder. Sodium silicate and calcium formate were established as the most suitable chemical activators for the investigated binders.

Key words: fly ash, Portland cement, hydration, pozzolanic reaction, mechanical activation, chemical activation.

Scientific field: Technological engineering

Field of academic expertise: Materials engineering

Листа скраћеница коришћених у тексту

ЕФП – електрофилтерски пепео,

МАЕФП – механички активирани електрофилтерски пепео,

ВВУЕФП – везива са високим уделом електрофилтерског пепела,

ТЕ – термоелектрана,

ПЦ – портланд цемент,

C_3S – трикалцијум-силикат, алит,

C_2S – дикалцијум-силикат, белит,

C_3A – трикалцијум-алуминат,

C_4AF – тетракалцијум-алумо-ферит,

AFm – алумо-феритне моносупституисане фазе,

AFt – алумо-феритне трисупституисане фазе,

Ms – тетракалцијум-монокарбо-алуминат,

Hs – тетракалцијум-хемикарбо-алуминат,

Ms – тетракалцијум-моносулфо-алуминат,

C-S-H – калцијум-силико-хидрати,

C-A-H – калцијум-алумо-хидрати,

C-A-S-H – калцијум-алумо-силико-хидрати,

N-A-S-H – натријум-алумо-силико-хидрати,

(N,C)-A-S-H – натријум-калцијум-алумо-силико-хидрати,

РФА – рендгенска фазна анализа,

ТГА – термогравиметријска анализа,

ДТГ – диференцијална термогравиметрија,

СЕМ – скенирајућа електронска микроскопија,

ЕДС – енергетски дисперзивна спектроскопија,

ОЕС-ИСП – оптичка емисиона спектрометрија са индуковано спрегнутом плазмом.

Садржај

1	УВОД	1
2	ТЕОРИЈСКИ ДЕО.....	3
2.1	Електрофилтерски пепео	3
2.1.1	Појам, порекло и својства ЕФП	3
2.1.2	Количине и могућности примене ЕФП.....	4
2.2	Портланд цемент	5
2.2.1	Производња, састав и класификација цемента	5
2.2.2	Процес хидратације портланд цемента.....	7
2.2.3	Утицај производње ПЦ на животну средину	10
2.3	Примена ЕФП у грађевинској индустрији.....	11
2.3.1	Класификација ЕФП	11
2.3.2	Примена ЕФП као алтернативне сировине у производњи везива.....	12
2.4	Везива са високим уделом електрофилтерског пепела (ВВУЕФП)	13
2.4.1	Синтеза ВВУЕФП	13
2.4.2	Својства ВВУЕФП	13
2.4.3	Процес хидратације ВВУЕФП.....	14
2.5	Методe активације ЕФП	19
2.5.1	Механичка активација	19
2.5.2	Утицај механичке активације ЕФП на процес хидратације и својства ВВУЕФП 23	
2.5.3	Хемијска активација ВВУЕФП.....	25
2.6	Циљеви докторске дисертације.....	31
3	ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	33
3.1	Оптимизација поступка механичке активације ЕФП	33
3.1.1	Материјали.....	33
3.1.2	Поступак механичке активације.....	34
3.1.3	Синтеза везива.....	34
3.2	Синтеза и испитивање хемијски активираних ВВУЕФП.....	36
3.2.1	Материјали.....	36
3.2.2	Синтеза ВВУЕФП и оптимизација концентрације хемијских активатора.....	36
3.3	Инструменталне методе.....	38
4	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	41
4.1	Својства полазних материјала.....	41
4.1.1	Својства полазних узорака ЕФП	41

4.1.2	Својства узорака портланд цемента	43
4.2	Оптимизација поступка механичке активације ЕФП	45
4.2.1	Утицај механичке активације на расподелу величина честица ЕФП	45
4.2.2	Утицај механичке активације на специфичну површину и порозност ЕФП	48
4.2.3	Утицај механичке активације на морфологију ЕФП	49
4.2.4	Утицај механичке активације на минерални састав ЕФП	51
4.2.5	Утицај механичке активације на растворљивост ЕФП у алкалном раствору	52
4.2.6	Утицај механичке активације на садржај реактивног силицијум-диоксида	53
4.2.7	Утицај механичке активације на механичка својства везива на бази ЕФП	54
4.2.8	Одабир оптималних услова механичке активације ЕФП	57
4.3	Карактеризација ВВУЕФП	59
4.3.1	Оптимизација концентрације хемијских активатора	59
4.3.2	Време везивања ВВУЕФП	60
4.3.3	Топлота хидратације ВВУЕФП	61
4.3.4	Чврстоће при притиску ВВУЕФП	65
4.3.5	Анализа раствора у порама ВВУЕФП	68
4.3.6	Минерални састав ВВУЕФП	72
4.3.7	Термогравиметријска анализа ВВУЕФП	76
4.3.8	Микроструктура ВВУЕФП	82
4.4	Утицај одабраних хемијских активатора на својства и механизам хидратације везива са високим уделом механички активираниог ЕФП	84
4.4.1	Утицај натријум-сулфата	84
4.4.2	Утицај натријум-карбоната	85
4.4.3	Утицај натријум-силиката	86
4.4.4	Утицај натријум-оксалата	86
4.4.5	Утицај калцијум-формијата	87
4.4.6	Упоредна анализа утицаја коришћених хемијских активатора	88
5	ЗАКЉУЧЦИ	90
	Литература	93

1 УВОД

Производња електричне енергије се широм света и даље у великој мери заснива на сагоревању угља у термоелектранама, и очекује се да ће и у будућности удео енергије добијене сагоревањем угља бити висок, упркос чињеници да се све више истражују и користе алтернативни извори енергије. У циљу смањења загађења, у термоелектранама се димни гасови пре испуштања у атмосферу пропуштају кроз филтере. На филтерима долази до електростатичког и механичког таложења финог праха – електрофилтерског пепела (ЕФП). Процењује се да се на глобалном нивоу произведе приближно 900 Mt, а у Србији око 6 Mt ЕФП годишње. Иако, захваљујући хемијском саставу и финим честицама ЕФП, постоје бројни начини употребе ЕФП, тренутна примена ЕФП није довољна за потпуну потрошњу насталих количина, а неискоришћени део се углавном депонује на земљиште. Депоновани ЕФП изазива дугорочне еколошке последице, будући да може довести до загађења како ваздуха и земљишта, тако и подземних вода.

Једну од могућности примене значајних количина ЕФП представља употреба ЕФП у грађевинској индустрији, и то као делимичне или потпуне замене за портланд цемент (ПЦ). ПЦ је везивни материјал који се, превасходно захваљујући томе што је главни састојак бетона, користи у великом обиму. Имајући у виду да је једна од фаза производње ПЦ калцинација кречњака, као и да је сам процес производње веома енергетски интензиван, процењује се да је цементна индустрија одговорна за емисију чак 5 – 8 % угљен-диоксида насталог људским активностима. Поред тога, производња цемента захтева и потрошњу велике количине природних сировина (глина), што има негативан утицај на еколошку равнотежу и биодиверзитет. Употреба ЕФП у грађевинарству мотивисана је, дакле, не само потенцијалном потрошњом великих количина ЕФП, већ и смањењем потребе за производњом ПЦ, односно смањењем загађења и уштедом природних сировина и енергије.

Грађевинска индустрија нуди релативно широк спектар могућности примене ЕФП. На једној страни тог спектра налазе се цементи чији су састав и својства прописани стандардима. Наиме, замена малог дела ПЦ електрофилтерским пепелом углавном доводи до побољшања механичких својстава и трајности цемента. Разлог томе је превасходно чињеница да ЕФП реагује са производима хидратације ПЦ, конкретно портландитом, у тзв. пуцоланској реакцији. Производи пуцоланске реакције попуњавају поре у структури везива, смањујући пропустљивост и повећавајући чврстоћу материјала. Међутим, показало се да, са повећањем удела ЕФП у цементу, долази до значајног погоршања својстава везива, због чега важећи стандарди прописују максимални дозвољени удео ЕФП у цементу.

Са друге стране спектра примене ЕФП у грађевини налазе се геополимери. Геополимери су део велике групе алкално активираних материјала који настају алкалном активацијом алумосиликатних материјала са ниским уделом калцијума, какав је ЕФП. Механичка својства геополимера упоредива су са својствима цемента, а показало се и да геополимери могу бити отпорнији од ПЦ на дејство појединих агресивних средина. Међутим, шира примена геополимера ограничена је са једне стране одсуством одговарајућих стандарда, односно критеријума на основу којих би се вршила оцена њиховог квалитета, а са друге, чињеницом да њихова синтеза захтева коришћење врло базних раствора и неговање на повишеним температурама.

По саставу, између цемента класификованих стандардима и геополимера налази се група везива која се називају везива са високим уделом ЕФП (ВВУЕФП). ВВУЕФП садрже више од 50 мас.%, а често 70 – 80 мас.%, ЕФП. ВВУЕФП се сматрају обећавајућом алтернативом за ПЦ и примену у одрживој грађевинској индустрији, будући да би њихова синтеза и потенцијална широка употреба објединиле значајно смањење количине депонованог индустријског отпада и ублажавање штетног утицаја производње цемента на животну средину. При том, припрема ВВУЕФП не захтева значајне промене у производном процесу

цементних везива, а везива се негују на собној температури. Такође, шира примена ВВУЕФП била би и економски исплативија у поређењу са применом ПЦ, будући да се уместо природних сировина користи отпадни материјал.

Поред бројних еколошких и економских предности, везивима са високим уделом ЕФП се приписују неповољна почетна својства, и то дуго време везивања и мале почетне чврстоће. Наведени недостаци последица су мале реактивности ЕФП, што намеће потребу за применом неке од метода активације ЕФП. Једна од метода повећања реактивности ЕФП је механичка активација, која се углавном врши млевењем ЕФП у различитим врстама млинова. Млевење доводи до повећања реактивности ЕФП, превасходно захваљујући смањењу величина честица и повећању специфичне површине ЕФП. Друга, често коришћена метода повећања реактивности ЕФП у ВВУЕФП је хемијска активација везива, којом се убрзавају процеси који доводе до почетка реакције ЕФП у везиву. Као хемијски активатори могу се користити јако базни раствори или умерено базне соли. Последњих година већа пажња је усмерена на умерено базне соли, превасходно због безбедније примене, али и чињенице да је производња јако базних раствора скупа и штетно утиче на животну средину.

У оквиру ове докторске дисертације анализиран је утицај примене механичке активације ЕФП и комбинације механичке и хемијске активације на механизам хидратације и својства везива са 70 % ЕФП и 30 % ПЦ. ЕФП је механички активиран млевењем у планетарном млину, а од хемијских активатора коришћено је пет умерено базних соли, и то натрију-сулфат, натријум-карбонат, натријум-силикат, натријум-оксалат и калцијум-формијат. Основни научни циљеви ове докторске дисертације били су утврђивање утицаја различитих услова механичке активације ЕФП на својства и могућност примене механички активираног ЕФП (МАЕФП) за синтезу ВВУЕФП, утврђивање оптималних услова синтезе и хемијске активације везива са високим уделом МАЕФП, дефинисање утицаја одабраних хемијских активатора на структуру и својства везива са високим уделом МАЕФП, као и стицање нових сазнања о механизму хидратације везива са високим уделом ЕФП.

2 ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1 Електрофилтерски пепео

2.1.1 Појам, порекло и својства ЕФП

Димни гасови који настају сагоревањем спрашеног угља у термоелектранама (ТЕ) се пре испуштања у атмосферу пропуштају кроз филтере. На филтерима долази до електростатичког и механичког таложења финог праха, који се углавном састоји од сферних, стакластих честица и назива се електрофилтерски пепео (ЕФП). Електрофилтерски пепео се још назива и летећи пепео (енгл. *fly ash*), како би се указало на разлику од шљаке, тј. пепела који при сагоревању угља пада на дно котлова (енгл. *bottom ash*).

ЕФП је сложени, вишекомпонентни материјал хетерогеног и променљивог састава. Састав ЕФП превасходно зависи од врсте угља чијим се сагоревањем добија¹ и технике сагоревања у термоелектрани^{2,3}. Својства ЕФП се не разликују само од једне до друге термоелектране, већ се могу разликовати и унутар исте ТЕ^{3,4}.

Главне компоненте ЕФП су оксиди силицијума (SiO_2), алуминијума (Al_2O_3), калцијума (CaO) и гвожђа (Fe_2O_3). У табели 2.1 приказан је просечан хемијски састав ЕФП, зависно од регије из које потиче. У саставу ЕФП могу се наћи и трагови елемената Cr, Pb, Ni, Ba, Sr, V и C, и то у концентрацијама која могу бити и 4 до 10 пута веће него у полазном угљу чијим сагоревањем је ЕФП настао⁵. Присуство тешких метала, као и могућа радиоактивност, чини да ЕФП представља потенцијалну опасност по животну средину, нарочито уколико се одлаже на депоније.

Табела 2.1 Хемијски састав узорка ЕФП из различитих регија⁶

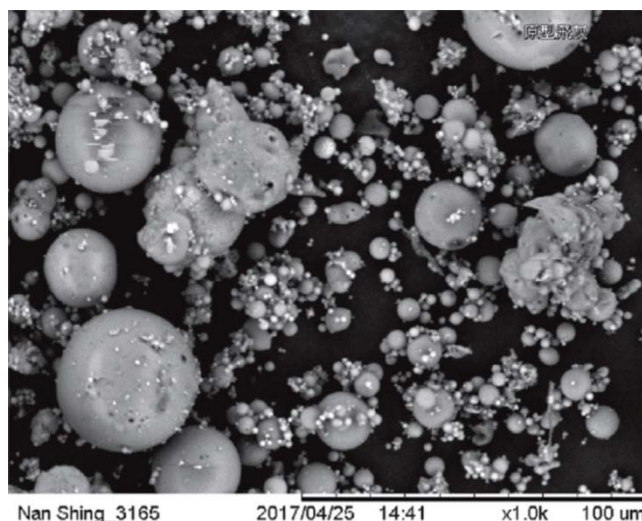
Компонента	Опсег удела (мас.%)				
	Европа	САД	Кина	Индија	Аустралија
SiO_2	28,5 – 59,7	37,8 – 58,5	35,6 – 57,2	50,2 – 59,7	48,8 – 66,0
Al_2O_3	12,5 – 35,6	19,1 – 28,6	18,8 – 55,0	14,0 – 32,4	17,0 – 27,8
Fe_2O_3	2,6 – 21,2	6,8 – 25,5	2,3 – 19,3	2,7 – 14,4	1,1 – 13,9
CaO	0,5 – 28,9	1,4 – 22,4	1,1 – 7,0	0,6 – 2,6	2,9 – 5,3
MgO	0,6 – 3,8	0,7 – 4,8	0,7 – 4,8	0,1 – 2,1	0,3 – 2,0
Na_2O	0,1 – 1,9	0,3 – 1,8	0,6 – 1,3	0,5 – 1,2	0,2 – 1,3
K_2O	0,4 – 4,0	0,9 – 2,6	0,8 – 0,9	0,8 – 4,7	1,1 – 2,9
P_2O_5	0,1 – 1,7	0,1 – 0,3	1,1 – 1,5	0,1 – 0,6	0,2 – 3,9
TiO_2	0,5 – 2,6	1,1 – 1,6	0,2 – 0,7	1,0 – 2,7	1,3 – 3,7
MnO	0,03 – 0,2	н. д.	н. д.	0,5 – 1,4	н. д.
SO_3	0,1 – 12,7	0,1 – 2,1	1,0 – 2,9	н. д.	0,1 – 0,6
Губитак жарењем	0,8 – 32,8	0,2 – 11,0	н. д.	0,5 – 5,0	н. д.

* н. д. – није детектовано

Честице ЕФП су претежно аморфне, а од кристалних фаза у узорцима ЕФП су најчешће идентификовани кварц и мулит. Кварц може потицати из угља или настати након сагоревања, док мулит настаје током процеса сагоревања⁷ разградњом глинених минерала, који потичу из глина, честих примеса угља. Поред кварца и мулита, типичне кристалне фазе које се могу наћи у ЕФП су фелдспати, хематит, магнетит и друге^{1,7,8,9}.

На слици 2.1 дата је микрографија узорка ЕФП на којој се могу видети fine сферне честице и крупнији агрегати и агломерати честица неправилног облика¹⁰. Морфологија честица ЕФП зависи од хемијског састава угља, температуре сагоревања и брзине хлађења^{11,12}. Током и након сагоревања угља, минерали присутни у угљу се топе, испаравају, кондензују и кристалишу. Као резултат брзог хлађења кондензата и дејства површинских сила настају сферне, у највећој мери аморфне честице ЕФП (Слика 2.1). Сферне честице

ЕФП могу бити густе, испуњене другим честицама, порозне или шупље. Ценосфере (грч. *kenos* - шупље, *sphaira* - сфера) су шупље сфере танких зидова које настају као последица ширења испарљивих једињења унутар честица. Код плеросфера шупљина је испуњена мањим честицама, агрегатима и/или агломератима¹³.



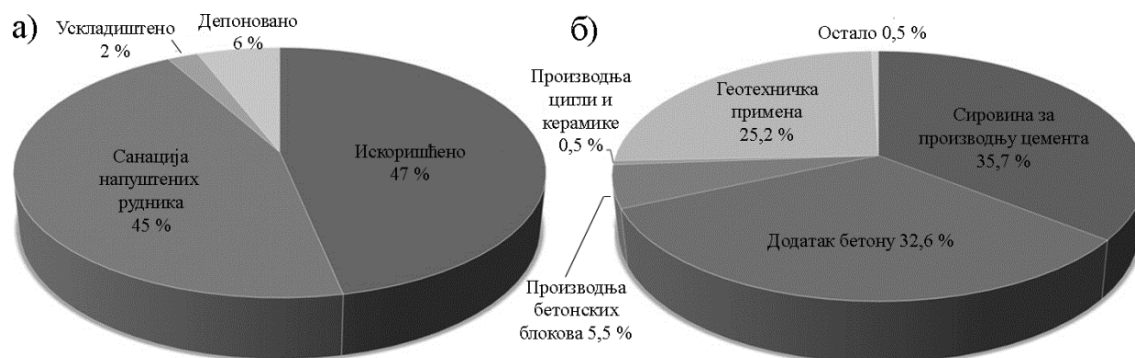
Слика 2.1 Микрографија ЕФП¹⁰

Величине честица ЕФП крећу се у опсегу од 0,5 μm до више од 200 μm , у зависности од типа колекторског система у термоелектранама^{14,15,16}. Велике димензије углавном имају честице несагорелог угља, велике ценосфере и агломерати честица.

2.1.2 Количине и могућности примене ЕФП

Процењује се да на глобалном нивоу годишње настаје око 900 Mt ЕФП¹⁷. Разлог настанка овако велике количине ЕФП је чињеница да се широм света производња електричне енергије и даље у великој мери заснива на сагоревању угља. Иако се све више истражују и користе алтернативни извори енергије, очекује се да ће 2035. године удео енергије добијене сагоревањем угља глобално износити 24 %². Земље у којима се троше највеће количине угља, те самим тим настају највеће количине ЕФП су Индија, Кина и Сједињене Америчке Државе²⁰. Према „Извештају о стању животне средине у Акционарском друштву „Електропривреда Србије“, Београд за 2023. годину“, у Србији је сагоревањем лигнита у ТЕ „Никола Тесла“, „Колубара“ и „Костолац“ током 2023. године настало око 6 Mt ЕФП¹⁸.

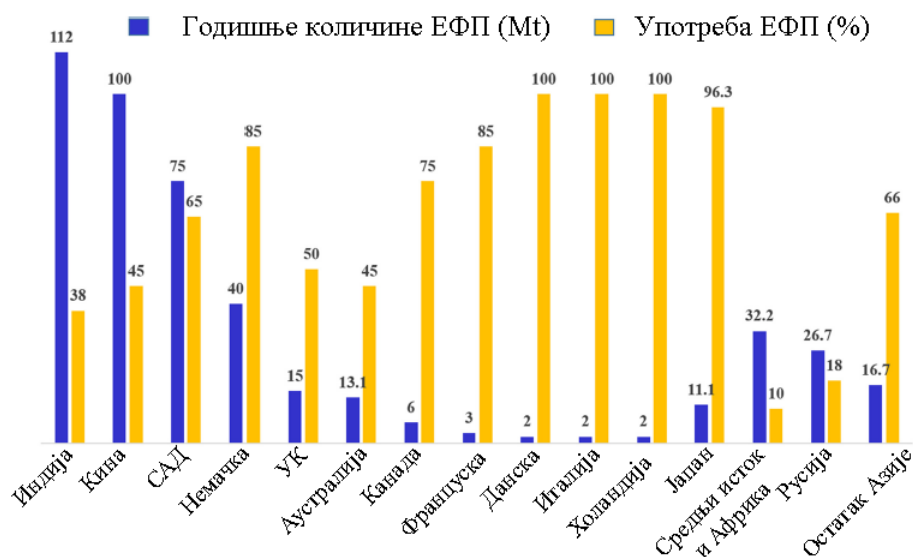
ЕФП би се могао користити или се већ користи као материјал за пуњење напуштених рудника угља, за стабилизацију и мелиорацију земљишта, у грађевинској индустрији, у катализи, у керамичкој индустрији, за издвајање појединих компонената ЕФП, за синтезу зеолита, итд.^{5,6,19,20} (Слика 2.2).



Слика 2.2 а) Трендови примене ЕФП у Европи и б) досадашње примене ЕФП (47 % на графику а))⁶

У грађевинској индустрији, ЕФП се деценијама користи као компонента цемента или као додатак бетону, захваљујући хемијском саставу и финим честицама^{21,22,23}. ЕФП спада у тзв. пуцоланске материјале, који у контакту са водом не очвршћавају сами по себи, али када суfino самлевени и у присуству воде, они реагују са раствореним калцијум-хидроксидом, тј. портландитом $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, који настаје хидратацијом цемента²⁴. Реакцијом ЕФП и портландита, тзв. пуцоланском реакцијом, настају калцијум-силикати и калцијум-алуминати, који доприносе развоју чврстоће везива.

Међутим, наведене примене нису довољне за потпуну потрошњу насталих количина ЕФП, а неискоришћени део се углавном одлаже на депонијама, које заузимају велике површине земљишта. На слици 2.3 приказане су годишње количине и проценти употребе ЕФП у различитим земљама и регијама²⁰. Као што се са слике 2.3 може видети, у Данској, Италији и Холандији годишње настаје релативно мала количина ЕФП која се у потпуности искористи, што је вероватно резултат строге еколошке регулативе и јасно дефинисаних стандарда, као и развијене инфраструктуре, који омогућавају потпуну примену ЕФП.



Слика 2.3 Годишње количине и проценти употребе ЕФП у различитим земљама и регијама²⁰

ЕФП је у Србији дуго био категорисан као опасан отпад, што је ограничавало његову примену. Усвајањем одговарајућих закона и правилника^{25,26,27}, ЕФП је класификован као отпад са употребном вредношћу, што је омогућило добијање употребних дозвола, разматрање могућности коришћења и почетак примене ЕФП. Ипак, удео искоришћеног ЕФП из српских термоелектрана и даље је врло низак. Анализом количина насталог и продатог ЕФП може се утврдити да је удео искоришћеног ЕФП 2023. године износио 8,27 % у ТЕ „Никола Тесла Б“, 3,84 % у ТЕ „Колубара А“, и 1,96 % у ТЕ „Костолац А“¹⁸.

2.2 Портланд цемент

2.2.1 Производња, састав и класификација цемента

Цемент се дефинише као „хидраулично везиво, тј. fino уситњен неоргански материјал који помешан са водом формира пасту која везује и очвршћава помоћу реакција и процеса хидратације и који, након очвршћавања, задржава своју чврстоћу и стабилност чак и под водом“^{24,28,29}.

Везиво произведено калцинацијом мешавине кречњака и глине патентирао је 1824. године британски инжењер Џозеф Еспдин (*Joseph Aspdin*). Добијено везиво имало је боју сличну камену из Портланда, због чега је Еспдин, по први пут, употребио појам „портланд цемент“^{28,29}.

У процесу производње портланд цемента (ПЦ) сировине, најчешће кречњак и глина, се мешају и загревају до температуре од око 1450 °C. На температурама до 1300 °C долази до разградње полазних материјала. У реакцијама калцита (CaCO_3) из кречњака и калцијум-оксида (CaO) насталог разградњом кречњака, са кварцом и производима разградње глинених минерала настају тзв. клинкер минерали: дикалцијум-силикат (Ca_2SiO_4 , $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_2S , белит), трикалцијум-алуминат ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, C_3A) и тетракалцијум-алумоферит ($\text{Ca}_4(\text{Al,Fe})_2\text{O}_{10}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, C_4AF). Између 1300 °C и 1450 °C одигравају се реакције синтеровања. Већи део белита реагује са CaO дајући главни клинкер минерал – алит, односно трикалцијум-силикат (Ca_3SiO_5 , $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_3S)^{30,31,32}. Хлађење клинкера је врло важан процес од ког зависи минерални састав крајњег производа. Брзим хлађењем добија се клинкер који има приближно исти састав као на температури синтеровања, а поред клинкер минерала, у знатно мањој количини, ствара се и стакласта фаза³³. Клинкер се затим меље, са или без додатака, пакује и складишти.

Својства ПЦ најчешће се разматрају у функцији минералног састава, односно у функцији удела клинкер минерала у цементу, и то: алита (50 – 70 %), белита (15 – 30 %), трикалцијум-алумината (5 – 10 %) и тетракалцијум-алумоферита (10 – 20 %)³⁰. Алит је најважнија компонента ПЦ клинкера, будући да је развој чврстоће цемента у првих 28 дана резултат примарно процеса хидратације алита. Реакција белита и воде је спора, те врло мало доприноси чврстоћи током првих 28 дана хидратације, али у каснијем периоду доводи до значајнијег повећања чврстоће цементне пасте. Алуминатна фаза у цементном клинкеру врло брзо реагује са водом и може узроковати брзо везивање, док феритна фаза реагује спорије.

Табела 2.2 Хемијски састав портланд цемента^{30,31,34}

Оксиди	Опсег удела (мас.%)
CaO	60 – 70
SiO_2	15 – 25
Al_2O_3	2 – 8
Fe_2O_3	1 – 5
SO_3	0,5 – 5,5
MgO	0,5 – 4,5
Na_2O_e^*	≤ 0,6

* $\text{Na}_2\text{O}_e = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O}$

Иако је хемијски састав ПЦ клинкера сложен, збир четири главна оксида, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , је по правилу већи од 95 мас.% и релативно константан (Табела 2.2)^{30,31,34}.

Сумпор-триоксид (SO_3) у хемијском саставу ПЦ (Табела 2.2) потиче од калцијум-сулфата, неопходног састојка којим се контролише време везивања цемента. Калцијум-сулфат се додаје клинкеру пре млевења и то у облику гипса (калцијум-сулфат дихидрат, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), хемихидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) или анхидрита (CaSO_4), или њихове мешавине^{30,31,34}.

Поред клинкера и гипса, у зависности од врсте цемента, као главни састојци цемента се могу користити и ЕФП, гранулисана згура високе пећи, природни пуцолански материјали (материјали вулканског порекла, глине, шкриљци или седиментне стене активирани термичким третманом), кречњак и силикатна чађ²⁴. Ови састојци се могу користити и као споредни, и тада се додају у количини од највише 5 мас.%, а у циљу позитивног утицаја на нека својства цемента, као што су обрадивост, развој чврстоће и трајност везива²⁴.

На основу врсте и количине додатака, према стандарду SRPS EN 197-1²⁴ постоји пет главних врста цемента:

СЕМ I – портланд цемент (који садржи најмање 95 мас.% клинкера),

СЕМ II – портланд композитни цемент (који садржи највише 35 мас.% додатака цементу),

СЕМ III – металуршки цемент (који садржи 36 – 95 мас.% гранулисане згуре високе пећи),

СЕМ IV – пуцолански цемент (који садржи 36 – 55 мас.% ЕФП и/или силикатне чађи, при чему је удео силикатне чађи ограничен на највише 10 мас.%),
СЕМ V – композитни цемент (који садржи 18 – 50 мас.% гранулисане згуре високе пећи и 18 – 50 %пуцоланских додатака).

Дакле, према тренутно важећим стандардима²⁴, максимални удео ЕФП у цементу може бити између 35 мас.% (портланд композитни цемент ознаке СЕМ II) и 55 мас.% (пуцолански цемент ознаке СЕМ IV).

Цементи се класификују и на основу чврстоће малтера, припремљених мешањем цемента и стандардног песка, на начин и у односима прописаним стандардом и након тачно одређеног времена неговања²⁴. У табели 2.3. приказане су класе цемента и критеријуми у погледу механичких и физичких својстава које морају испунити.

Табела 2.3 Захтеви за класе цемента у погледу механичких и физичких својстава²⁴

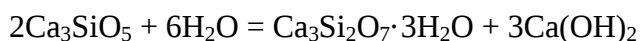
Класа чврстоће	Чврстоћа при притиску, МПа			Почетак везивања, min	Експанзија, mm	
	Почетна чврстоћа		Стандардна чврстоћа			
	2 дана	7 дана	28 дана			
32,5 N	-	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 R	≥ 10,0	-				
42,5 N	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	
42,5 R	≥ 20,0	-				
52,5 N	≥ 20,0	-	≥ 52,5	-	≥ 45	
52,5 R	≥ 30,0	-				

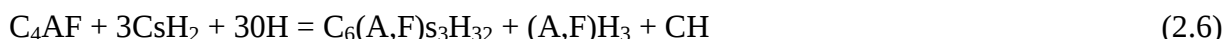
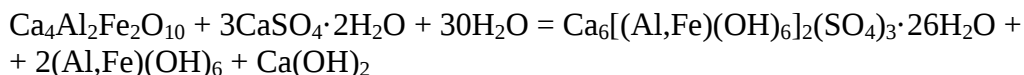
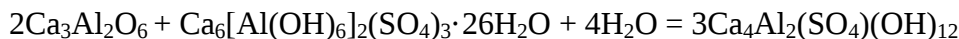
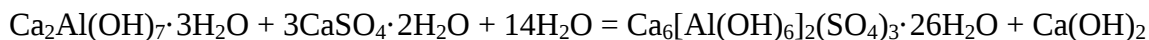
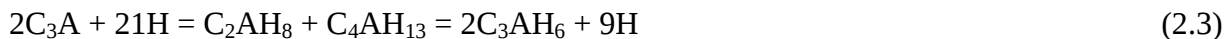
На основу вредности чврстоће при притиску цементних малтера негованих 28 дана, разликују се три класе цемента: 32,5, 42,5 и 52,5 (Табела 2.3). За сваку од класа стандардне чврстоће постоје две класе почетне чврстоће, и то класа са обичном почетном чврстоћом (N) и класа са високом почетном чврстоћом (R). Поред захтева везаних за чврстоћу, стандард прописује и најкраће време почетка везивања као и највећу дозвољену експанзију цементне пасте. Експанзија, односно ширење цементне пасте, које се јавља као последица одложених реакција неких компонената цемента, ограничено је стандардом јер може довести до пуцања очврслог бетона³⁰. Самим тим, стандардом²⁴ су ограничене и количине компоненти чије присуство може довести до експанзије, као што су MgO и SO₃. Такође, експанзија цементне пасте може бити и последица тзв. алкално-силикатне реакције, тј. реакције хидроксилних јона присутних у раствору у порима цементне пасте и реактивних силиката из агрегата (песка/шљунка), због чега се назива и алкално-агрегатном реакцијом³⁰. У алкално-силикатној реакцији настаје гел чије ширење доводи до унутрашњег напрезања и пуцања бетона³⁰.

2.2.2 Процес хидратације портланд цемента

Под хидратацијом цемента подразумевају се промене које се дешавају када се цемент у сувом стању помеша са водом. Иако се користи већ двеста година, механизам хидратације ПЦ још увек није сасвим разјашњен^{35,36,37}. Током процеса хидратације ПЦ одигравају се реакције које су знатно сложеније од једноставне конверзије клинкер минерала у хидрате, будући да хидратација једне фазе утиче на процес хидратације других фаза.

Реакције појединачних компоненти ПЦ са водом дате су једначинама 2.1 - 2.3 (приказане хемијским формулама и цементном номенклатуром)^{30,38}. Алуминатна и феритна фаза у присуству гипса реагују према реакцијама приказаним једначинама 2.4 – 2-6.



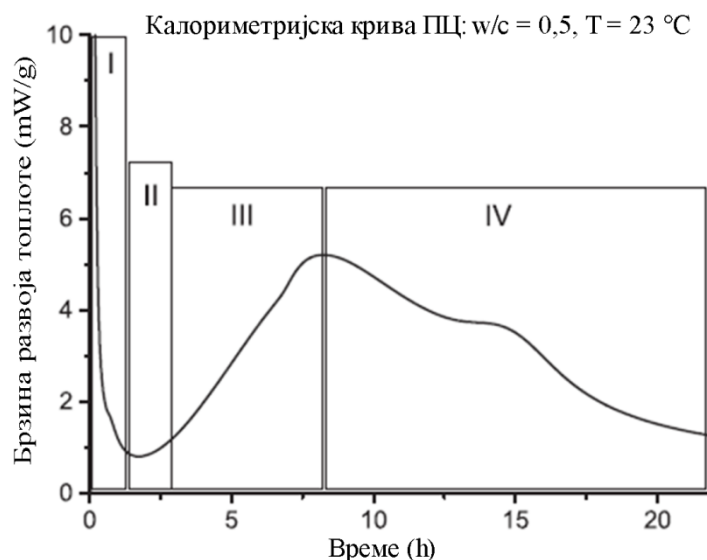


Производи хидратације калцијум-силикатних фаза ПЦ (ди- и трикалцијум-силиката) су калцијум-силико-хидрат ($x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, C-S-H), који има својства чврстог гела, и портландит (калцијум-хидроксид, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CH). C-S-H је генерички појам за било који аморфни или слабо кристални калцијум-силико-хидрат, при чему цртице указују да се не ради о гелу тачно одређеног састава (појам CSH би према цементној номенклатури указивао на гел специфичног састава $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)³⁰.

Хидратацијом алуминатне фазе настају калцијум-алумо-хидрати C_2AH_8 и C_4AH_{13} који су нестабилни и временом прелазе у хидрогартет C_3AH_6 (једначина 2.3). Калцијум-алумо-хидрати опште формуле $[\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где X представља изменљиви анјон, најчешће OH^- , SO_4^{2-} и CO_3^{2-} ^{30,39}, називају се моносупституисане алумо-феритне фазе (AFm, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$). Настајање и умрежавање калцијум-алумо-хидратних фаза на почетку процеса хидратације доводи до непожељног брзог везивања цементне пасте (енгл. *flash setting*). При брзом везивању ПЦ ослобађа се велика количина топлоте, продуженим мешањем пасте не постиже се поновна пластичност, а развој чврстоће оваквог цемента је спор. Како би се избегло брзо везивање, односно у циљу контроле времена везивања, цементу се додаје калцијум-сулфат, и то најчешће у облику гипса. У присуству гипса, хидратацијом C_3A настаје трикалцијум-трисулфо-алуминат или еtringит ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, тзв. трисупституисана алумо-феритна фаза, (AFt, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri}$, једначина 2.4). Када се сулфатни јони потроше из раствора у порама везива, непрореаговали C_3A реагује са еtringитом дајући AFm фазу тетракалцијум-моносулфо-алуминат, или скраћено само моносулфат ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}$, једначина 2.5).

Тетракалцијум-алумо-ферит реагује врло слично као трикалцијум-алуминат (једначина 2.6).

За разумевање механизма хидратације ПЦ врло је важна анализа кинетике реакција хидратације. Хидратација ПЦ је егзотерман процес и за проучавање кинетике реакција хидратације најчешће се користи изотермална калориметријска метода (Слика 2.4)⁴⁰.



Слика 2.4 Типичан изглед калориметријске криве ПЦ⁴¹

У литератури се углавном наводе четири периода хидратације ПЦ, који се објашњавају на следећи начин:

1. фаза - Почетни период (I): У контакту честица цемента са водом долази до брзих реакција најреактивнијих клинкер минерала (C_3A и C_3S). У присуству калцијум-сулфата, у овом периоду настају кристали еtringита (једначина 2.4) и мале количине калцијум-алумо-хидрата ($C-A-H$) (једначина 2.3) и калцијум-силико-хидрата ($C-S-H$) (једначина 2.1). Реакције C_3A и C_3S су јако егзотермне, па током почетног периода хидратације долази до врло брзог развоја топлоте (чак и до 100 mW/g ³⁵). Међутим, будући да још увек није омогућено мешање цемента са водом унутар инструмента, калориметријском методом се не могу добити тачни подаци о брзини развоја топлоте током првих минута хидратације.

2. фаза - Индукциони период (II): У овом периоду ослобађа се мала количина топлоте, што се најчешће објашњава теоријом заштитног слоја или теоријом спорог растварања алита^{36,37}. Према првој теорији, хидрати настали у почетном периоду прекривају површину честица цемента спречавајући њихово растварање и даљу реакцију^{42,43}. Према другој теорији, растварање алита се успорава услед високе концентрације јона калцијума и силикатних јона у раствору у порама⁴⁴.

3. фаза - Период убрзавања (III): У овом периоду ослобађа се значајна количина топлоте и уочава максимум калориметријске криве (Слика 2.4). Брзину хидратације у периоду убрзавања контролишу нуклеација и раст наночестица $C-S-H$ ^{37,43,45,46}. Међутим, узрок почетка процеса нуклеације и раста $C-S-H$, односно краја индукционог и почетка периода убрзавања, у литератури није јединствено објашњен. Једно од објашњења је да заштитни слој постаје нестабилан те долази до настајања стабилнијег облика $C-S-H$ ⁴³. У корист ове теорије говоре испитивања која су показала да додатак синтетичког $C-S-H$ значајно скраћује индукциони период^{43,47}. Још једно могуће објашњење је полупропустљивост тзв. метастабилног слоја хидрата, тј. слоја продуката реакција који, у контакту са водом, први настаје на површини непрореаговалих честица. Уколико метастабилни слој пропушта јоне Ca^{2+} и воду, али не и силикатне јоне, тада долази до акумулације гела богатог силикатним јонима унутар метастабилног слоја. Мања густина гела богатог силикатним јонима у односу на честице алита доводи до појаве повећаног притиска на површину заштитног слоја. Након постизања критичне запремине гела унутар заштитног слоја, заштитни слој пуца и ослобађају се силикатни јони који реагују са јонима Ca^{2+} из раствора, дајући $C-S-H$ гел^{37,43}. Настанак велике количине $C-S-H$ гела смањује концентрацију силикатних јона и јона калцијума у раствору у порама, што даље убрзава растварање алита.

4. фаза - Период успоравања (IV): Након постизања максимума, брзина развоја топлоте хидратације ПЦ се нагло смањује, што је показатељ одигравања споријих реакција између преостале воде и непрореаговалих честица цемента, као и између насталих хидрата^{37,43,46}. Опште је прихваћено да до успоравања хидратације долази због недостатка воде, недостатка простора за раст хидрата, као и чињенице да fine честице цемента реагују прве те да у периоду успоравања реагују крупније честице. Када слој производа хидратације на непрореаговалим честицама достигне одређену дебљину, реакције се успоравају и постају дифузионо контролисане^{30,36,43}.

Калориметријска крива у периодима убрзавања и успоравања образује тзв. главни пик. Висина, површина и облик овог пика показатељи су интензитета одигравања реакција хидратације и таложења главних производа хидратације ПЦ (C-S-H и портландита)^{30,36,37}.

"Раме" у близини максимума главног пика калориметријске криве у периоду успоравања приписује се тзв. обновљеној реакцији алуминатне фазе (Слика 2.4). Наиме, негативно наелектрисање површине C-S-H наночестица, које је последица високе рН вредности раствора у порама, неутралисано је Ca²⁺ јонима, услед чега површина C-S-H наночестица постаје позитивна. Када су присутни у раствору у порама цемента, сулфатни јони интерагују са јонима Ca²⁺ и физички се адсорбују на површину C-S-H⁴⁸. У тренутку када се сулфатни јони у раствору потроше, долази до десорпције SO₄²⁻ јона са површине C-S-H. Десорбовани сулфатни јони реагују са C₃A у обновљеној реакцији алуминатне фазе^{49,50,51,52}.

2.2.3 Утицај производње ПЦ на животну средину

Цемент је главни састојак бетона, другог по потрошњи материјала глобално, од кога се једино вода користи у већим количинама⁵³. Како би се задовољиле потребе грађевинске индустрије, цемент се широм света производи у огромним количинама. Процењено је да је 2023. године у свету произведено приближно 4,1 милијарда тона цемента⁵⁴. Производња овако велике количине цемента захтева потрошњу великих количина природних сировина, чиме се значајно смањују њихове резерве, што има негативан утицај и на еколошку равнотежу и биодиверзитет⁵⁵.

Будући да се током производње цемента емитују велике количине гасова са ефектом стаклене баште (пре свега CO₂), индустрија цемента сматра се једним од највећих загађивача животне средине. Процењује се да је производња цемента одговорна за 5 – 8 % укупне антропогене емисије CO₂ на планети^{56,57}. Главни извор ослобађања CO₂ током производње цемента је процес разлагања карбонатних сировина, односно кречњака (једначина 2.7) на високим температурама.



Око 50 % укупне количине CO₂ коју емитује цементна индустрија настаје реакцијом приказаном једначином 2.7^{58,59,56}. Други значајан извор CO₂ у производњи цемента је сагоревање горива (примарно угља) за постизање високих температура синтеровања током производње клинкера (око 40 % укупно емитоване количине CO₂). Преосталих ~10 % CO₂ потиче од потрошње електричне енергије за различите процесе при производњи цемента (као што су екстракција сировина, мешање, млевење, хомогенизација, млевење клинкера, паковање, итд.) и од емисије током транспорта^{58,59,60}.

Како би се смањио негативан утицај производње ПЦ на животну средину, предложена су следећа решења^{17,56,58,59,60}:

1. Смањење удела клинкера у цементу и коришћење алтернативних сировина (ЕФП, згура високе пећи, метакаолин, итд.),
2. Замена фосилних горива алтернативним изворима енергије,
3. Повећање енергетске ефикасности у производњи клинкера (коришћење ефикаснијих технологија или процеса производње),

4. Примена технологија сакупљања и складиштења угљеника (*енгл.* carbon capture and storage, CCS) или употреба (*енгл.* carbon capture and usage, CCU) које су још увек у повоју и скупе.

2.3 Примена ЕФП у грађевинској индустрији

ЕФП се у грађевинској индустрији деценијама користи као компонента цемента и као додатак бетону.

Примена ЕФП као алтернативне сировине у производњи цемента има вишеструке предности са аспекта заштите животне средине. Са једне стране, будући да је резултат употребе ЕФП смањење потребне количине клинкера, смањује се и емисија штетних гасова, превасходно угљен-диоксида, која потиче из процеса производње цемента. Такође, смањење количине произведеног клинкера доводи и до мање потрошње природних сировина, те очувања њихових резерви. Са друге стране, коришћењем ЕФП смањује се количина овог отпадног материјала на депонијама, а самим тим и опасност од могућег загађења воде, ваздуха и земљишта. Поред еколошких, делимична замена цемента пепелом има и економску предност, будући да се уместо природних сировина користи отпадни материјал.

Такође, примена ЕФП као додатка бетону може позитивно утицати на нека својства бетона. Примена ЕФП као компоненте бетона углавном доводи до смањења количине воде потребне за добијање бетона оптималне обрадивости, тј. бетона који се лако уграђује и збија без губитка хомогености^{3,8,23,30}. ЕФП у бетону смањује издвајање воде на површини бетонског елемента која би, након испаравања, могла довести до појаве прелина и пукотина. Такође, применом ЕФП као додатка бетону смањује се топлота хидратације цемента, што је посебно важно за производњу масивног бетона^{61,62,63}. Резултати неких истраживања показали су да и бетон са високим уделом ЕФП може имати добра механичка својства и трајност^{64,65,66,67,68,69,70}.

2.3.1 Класификација ЕФП

Према SRPS EN 197-1²⁴, ЕФП се дефинише као „фини прах, углавном сферичних, стакластих честица, добијен сагоревањем спрашеног угља, са или без материјала за косагоревање, који поседује пуцоланска својства и састоји се углавном од SiO_2 и Al_2O_3 “. ЕФП може бити силикатни (ознаке V) или кречњачки (ознаке W). Масени удео реактивног SiO_2 у силикатном ЕФП мора бити већи од 25,0 мас.%, а удео реактивног CaO мањи од 10,0 мас.%. Код кречњачког ЕФП удео реактивног CaO мора бити већи од 10,0 мас.%. Реактивни SiO_2 се сматра индикатором пуцоланског потенцијала ЕФП, односно склоности ЕФП да реагује са доступним калцијум-хидроксидом⁷¹. Реактивни CaO је фракција калцијум-оксида од које, под нормалним условима хидратације, могу настати хидрати калцијум-силиката и калцијум-алумината²⁴. Силикатни ЕФП има пуцоланска својства, док кречњачки ЕФП може имати и латентна хидраулична својства.

Амерички стандард ASTM C 618⁷², на основу збирног удела SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , дели ЕФП на две класе: класу Ц код које је $50 \text{ мас.}\% < \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 < 70 \text{ мас.}\%$ и класу Ф код које је $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{мас.}70 \%$. ЕФП класе Ц се другачије назива и ЕФП са високим уделом калцијума, док се ЕФП класе Ф назива ЕФП са ниским уделом калцијума.

На основу вредности губитка жарењем, након једночасовног жарења на 1000 °C, ЕФП се може сврстати у једну од следећих категорија^{24,73}:

Категорија А: од 0 до 5,0 мас.%,

Категорија Б: од 2,0 до 7,0 мас.%,

Категорија Ц: од 4,0 до 9,0 мас.%.

Губитак жарењем је битно својство ЕФП које указује на количину несагорелог угља у ЕФП. Несагорели угаљ може имати негативан утицај на количину воде потребне за справљање бетона, као и на ефикасност адитива за увлачење ваздуха у бетон, који се бетону додају ради повећања отпорности према дејству мраза.

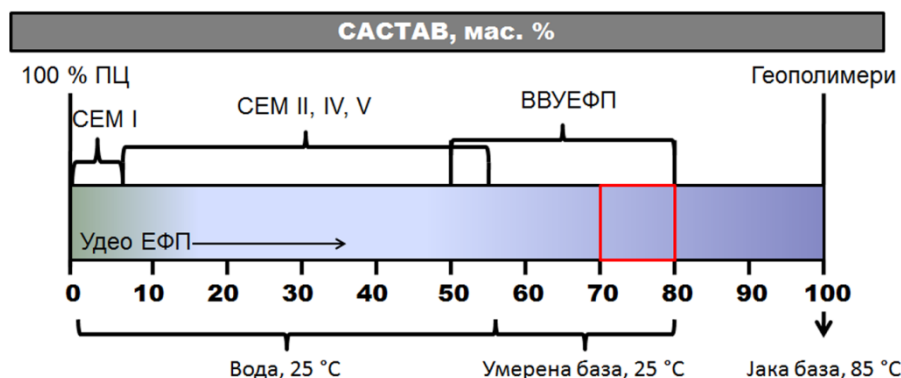
Према финоћи млива, израженој као удео масе пепела која остаје после влажног просејавања на ситу величине отвора 45 μm , разликују се две категорије ЕФП⁷³:

Категорија Н, код које финоћа млива не прелази 40 мас.%,

Категорија С, код које финоћа млива не прелази 12 мас.%.

2.3.2 Примена ЕФП као алтернативне сировине у производњи везива

На слици 2.5 дат је шематски приказ врсте везива у зависности од удела ЕФП, као и услови њиховог неговања⁷⁴. Према стандарду SRPS EN 197-1²⁴, удео ЕФП у цементу не може бити већи од 55 мас.%, што је прописана вредност за пуцоланске цементе (СЕМ IV). Максимални удео ЕФП у портланд композитном цементу (СЕМ II) износи 35 мас.%, а у композитном цементу (СЕМ V) 50 мас.%. Везивање и очвршћавање цемента дефинисаног стандардом²⁴ дешава се у контакту са водом, а неговање се врши на собној температури⁷⁴.



Слика 2.5 Шематски приказ могућих удела ЕФП у везивима и услови њиховог неговања

Везива синтетисана од 100 мас.% ЕФП, тзв. геополимери, део су велике групе алкално активираних материјала. Геополимери настају алкалном активацијом алумосиликатних материјала са ниским уделом калцијума, какав је ЕФП^{75,76,77,78,79,80}. Током реакције алкалне активације, при високим вредностима рН и на повишеној температури, долази до растварања аморфног алумосиликатног материјала, а затим до кондензације, умрежавања, кристализације, те очвршћавања везива. За растварање полазног материјала се користи алкални активатор, најчешће раствор хидроксида или силиката алкалних метала. Главни производ реакције алкалне активације алумосиликатних материјала са ниским уделом калцијума је алумосиликатни гел, који се назива и N-A-S-H гел (N - Na_2O ; A - Al_2O_3 ; S - SiO_2 ; H - H_2O)^{74,76,77,81}. Механичка својства геополимера упоредива су са својствима цемента^{74,82}, а показало се и да геополимери могу бити отпорнији од ПЦ на дејство појединих агресивних средина^{82,83,84,85}. Међутим, шира примена геополимера ограничена је са једне стране одсуством одговарајућих стандарда, односно критеријума на основу којих би се вршила оцена њиховог квалитета, а са друге стране чињеницом да је за њихову синтезу неопходна примена врло базних раствора и, врло често, неговање на повишеним температурама.

По саставу, између цемента класификованих стандардом SRPS EN 197-1²⁴ и геополимера налази се група везива која се називају везива са високим уделом ЕФП (ВВУЕФП, Слика 2.5). ВВУЕФП садрже више од 50 мас.% ЕФП (често 70 – 80 мас.%) и сматрају се обећавајућом алтернативом за портланд цемент и примену у одрживој грађевинској индустрији^{23,66,69,74,86,87,88,89}.

2.4 Везива са високим уделом електрофилтерског пепела (ВВУЕФП)

2.4.1 Синтеза ВВУЕФП

ВВУЕФП се синтетишу мешањем и хомогенизацијом полазних материјала, ЕФП и ПЦ, при чему је удео ЕФП у везиву минимално 50 мас. %^{23,66,69,74,86}.

Мешањем везива са водом у односу при ком долази до везивања и очвршћавања добија се паста. Везивање је процес повећања вискозности пасте, без значајног развоја чврстоће при притиску, док при очвршћавању долази до знатног развоја чврстоће³⁰.

Мешањем везива са водом и песком, односно финим агрегатом, добијају се малтери. Бетон се добија мешањем везива, воде, финог агрегата, тј. песка, и крупног агрегата, односно шљунка. Однос масе воде и везива који се користе за припрему пасте, малтера или бетона, назива се водовезивни однос. У случају да у састав везива улази само цемент, користи се појам „водоцементни однос“. Водовезивни однос у пасте, малтеру или бетону справљеном од ВВУЕФП однос је количине воде и збира количина ЕФП и ПЦ.

Неговање пасте и малтера ВВУЕФП не захтева никакве додатне услове у односу на неговање ПЦ, и у лабораторијским условима врши се на собној температури и при релативној влажности (р. в.) $\geq 90\%$ ^{10,74}.

2.4.2 Својства ВВУЕФП

Једно од битних својстава ВВУЕФП, које је искоришћено као предност у односу на ПЦ у изградњи масивних бетонских конструкција, као што су бране, велики бетонски резервоари и слично, је мања количина топлоте која се ослобађа хидратацијом ВВУЕФП, у поређењу са количином топлоте која се ослободи током процеса хидратације ПЦ^{61,62,63}. Познато је да велика количина топлоте ослобођене током егзотермних реакција хидратације ПЦ може представљати проблем при производњи масивног бетона⁹⁰. Будући да бетон слабо проводи топлоту, у унутрашњости масивног бетона температура може бити висока и довести до промена запремине, те појаве напрезања у бетонском елементу. Као последица напрезања могућа је појава пукотина и других оштећења бетона^{23,30,90}.

Резултати неколико истраживања показали су да бетон на бази ВВУЕФП може имати добра механичка својства и задовољавајућу трајност, тј. добру отпорност на дејство мрза, врло ниску пропустљивост за воду и хлоридне јоне, као и повећану отпорност према сулфатној корозији и алкално-агрегатној реакцији^{64,65,66,67,68,69,70}. Добра својства ВВУЕФП у великој мери резултат су одигравања пуцоланске реакције, будући да производи пуцоланске реакције доприносе како развоју чврстоће тако и смањењу порозности и пропустљивости структуре очврслог везива⁶¹.

Међутим, сматра се да пуцоланска реакција почиње тек након неколико дана неговања ВВУЕФП и да се почетни развој чврстоће везива може приписати превасходно реакцијама хидратације ПЦ. Последиčno, почетне чврстоће ВВУЕФП знатно су мање у односу на почетне чврстоће чистог ПЦ^{66,67,70,91,92}.

Време везивања једно је од најзначајнијих својстава цемента. До почетка везивања цементна паста има пластичну конзистенцију, што омогућава да се цементни малтер нанесе на зид, односно бетон угради у оплату. Чист ПЦ помешан са водом везује у року од неколико сати. Процес везивања цемента резултат је превасходно хидратације алита, односно настајања C-S-H гела^{30,93}. Имајући у виду слабу реактивност ЕФП током првих сати хидратације ВВУЕФП и низак удео ПЦ у везиву, почетак везивања пасте ВВУЕФП јавља се знатно касније у односу на чист ПЦ^{87,92,94}.

Дуго време везивања и мале почетне чврстоће, као последица слабе реактивности ЕФП, сматрају се главним недостацима ВВУЕФП и у великој мери ограничавају ширу примену ових везива. Самим тим, у циљу синтезе ВВУЕФП са задовољавајућим почетним својствима, неопходно је применити неку од метода повећања реактивности ЕФП.

2.4.3 Процес хидратације ВВУЕФП

Хидратација ВВУЕФП изузетно је сложен процес, имајући у виду да су компоненте везива, ПЦ и ЕФП, саме по себи сложени, хетерогени и вишекомпонентни, материјали. Механизам хидратације ПЦ није у потпуности разјашњен ни после две стотине година употребе, превасходно јер реакције једне фазе ПЦ утичу на реакције хидратације других фаза (једначине 2.1-2.6)^{35,36,37}. ЕФП, као компонента везива, додатно компликује механизам хидратације ВВУЕФП, будући да ЕФП, поред тога што учествује у хемијским реакцијама, има и одређени физички ефекат на одигравање реакција хидратације ПЦ^{3,89,91,95}.

Током хидратације ВВУЕФП прво долази до реакција хидратације ПЦ, односно клинкер минерала. Да би дошло до растварања ЕФП и одигравања пуцоланске реакције неопходно је да се испуне два услова^{86,89,91,95}:

- релативно висока рН вредност раствора у порама, и
- настанак довољне количине портландита.

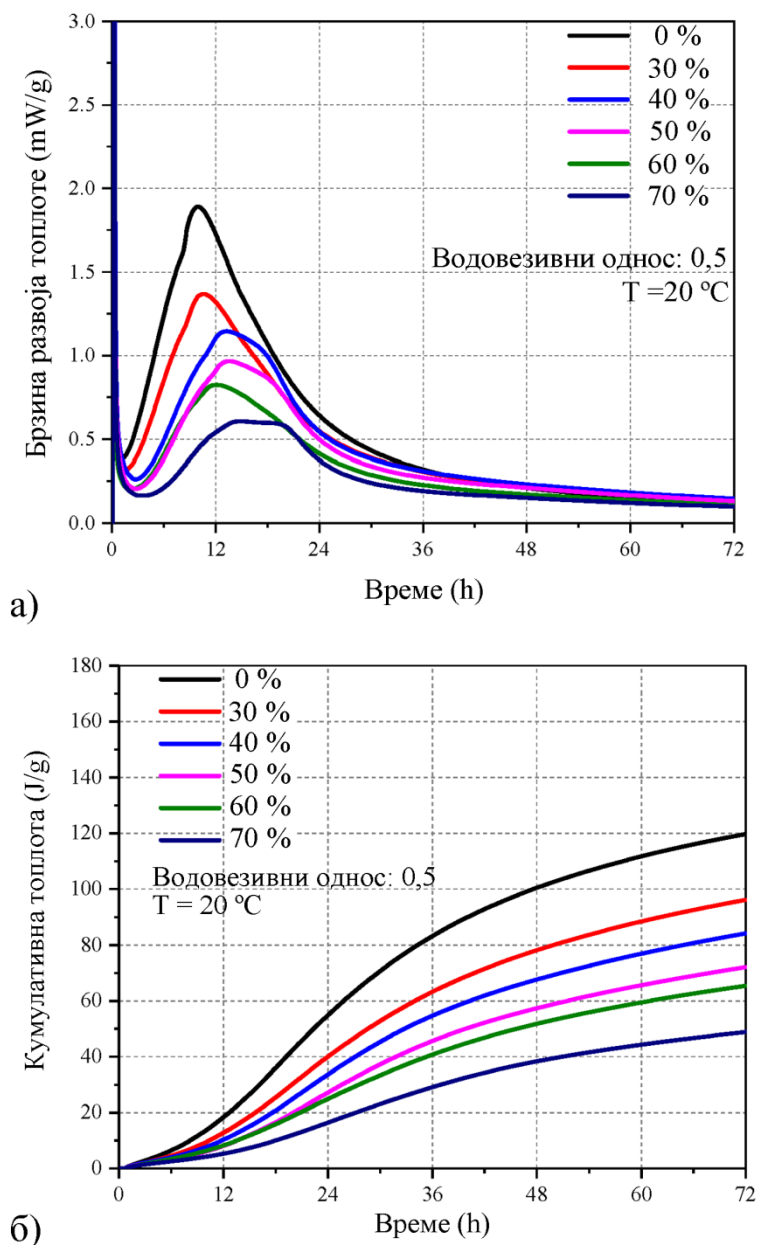
Хидролизом портландита ослобађају се јони Ca^{2+} и OH^- који повећавају базност раствора у порама везива, што, уз ослобађање топлоте током процеса хидратације ПЦ, поспешује растварање ЕФП. Према подацима из литературе, до одигравања пуцоланске реакције, односно реакције силиката и алумината из ЕФП са портландитом, долази углавном после 7 дана хидратације ВВУЕФП^{91,96,97,98}. Сходно томе, сматра се да је ЕФП слабо реактивна компонента везива и да у почетном периоду хидратације ВВУЕФП превасходно има улогу пуниоца^{86,89,91,95}. Као пунилац, ЕФП обезбеђује додатне центре нуклеације за таложење производа хидратације ПЦ, C-S-H и портландита, чиме се убрзава хидратација ПЦ. Такође, будући да ЕФП не реагује у почетном периоду, повећан је ефективни водоцементни однос, што доводи до повећања степена хидратације ПЦ^{91, 95,99}.

Хидратацијом ВВУЕФП настаје више типова хидратних гелова. Први настаје C-S-H гел, као производ хидратације ПЦ. Растварањем ЕФП ослобађају се силикатни и алуминатни јони у раствор у порама везива. Силикатни јони се уграђују у C-S-H гел и доводе до продужавања силикатних ланаца, што погодује уградњи алуминатних јона у структуру гела, односно настанку калцијум-алумо-силико-хидратног гела ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, C-A-S-H)^{74,91,95,100,101}. У раствору у порама ВВУЕФП присутни су и јони натријума, ослобођени растварањем клинкер минерала и ЕФП^{91,95,102}. Захваљујући сличним јонским радијусима Na^+ и Ca^{2+} и сличној електронегативности елемената Na и Ca, механизмом јонске измене, сличном оном који се јавља у глинама и зеолитима, у структури C-A-S-H гела може доћи до замене јона калцијума јонима натријума при чему настаје натријум-калцијум-алумо-силико-хидратни гел ($\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, (N,C)-A-S-H)¹⁰⁰.

Разумевању сложеног механизма хидратације ВВУЕФП значајно су допринеле анализе топлоте хидратације везива^{89,91,96,97,103}, рН вредности раствора у порама^{91,102,105,106}, садржаја везане воде и портландита^{91,96,98}, минералног састава везива⁹¹ итд.

Топлота хидратације ВВУЕФП

На слици 2.6 дат је изглед калориметријских кривих везива у којима је удео ЕФП постепено повећаван од 0 до 70 %¹⁰³. Са повећањем удела ЕФП у везиву продужава се индукциони период, односно, почетак интензивног таложења производа хидратације одиграва се касније у односу на чист ПЦ. Максимум калориметријске криве јавља се касније и при мањој брзини развоја топлоте у поређењу са максимумом калориметријске криве чистог ПЦ, што указује на мањи интензитет одигравања реакција у везивима са ЕФП^{91,95,104} (Слика 2.6а). Спорије одигравање реакција хидратације ВВУЕФП објашњава се малом реактивношћу ЕФП и ниским уделом ПЦ у везиву^{91,95,104}.



Слика 2.6 а) Брзина развоја топлоте хидратације и б) кумулативна топлота хидратације везива са различитим уделима ЕФП¹⁰³

Кумулативна топлота хидратације, као показатељ степена реакције везива^{30,40}, смањује се са повећањем удела ЕФП у везиву, што је последица мањег интензитета реакција хидратације у везивима која садрже ЕФП, у поређењу са реакцијама хидратације чистог ПЦ (Слика 2.6б).

Анализа рН вредности раствора у порама ВВУЕФП

Током хидратације цемента, рН вредност раствора у порама се повећава као резултат ослобађања јона алкалних метала растварањем клинкер минерала и додатака, уколико су присутни у везиву^{30,91,105}. Повећању рН вредности раствора у порама везива доприноси и смањење запремине раствора у порама услед настајања производа хидратације^{30,91,105}. На промене састава раствора у порама ВВУЕФП, поред растварања полазних материјала и смањења запремине раствора у порама, утиче и одигравање пуцоланске реакције^{91,102}. Као последица трошења портландита у пуцоланској реакцији, током хидратације ВВУЕФП смањује се базност раствора у порама везива. Такође, до смањења рН вредности раствора у

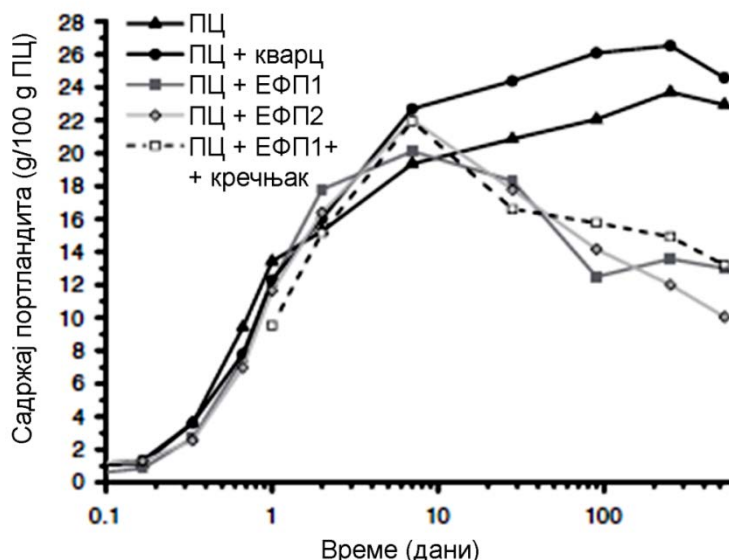
порама везива може доћи и услед уградње јона алкалних метала из раствора у порама у структуру, како C-S-H, тако и C-A-S-H гела. Претходна истраживања су показала да се јони алкалних метала лакше уграђују у C-A-S-H него у C-S-H гел^{102,106,107,108,109}, што се објашњава чињеницом да јони алкалних метала компензују негативно наелектрисање настало уградњом алуминатних јона у структуру гела¹⁰⁹.

Термогравиметријска анализа ВВУЕФП

Термогравиметријска анализа (ТГА) широко се примењује у изучавању цемента. Дехидратација, дехидроксијација, декарбонација, оксидација, разградња, фазна промена или топљење, неке су од реакција минерала и хидрата присутних у везиву, до којих долази током термичког третмана материјала¹¹⁰. Диференцирањем резултата ТГА, односно диференцијалном термогравиметријом (ДТГ), омогућена је лакша идентификација узастопних губитака масе¹¹⁰.

Резултати ТГА се у анализи хидратације ВВУЕФП најчешће користе за одређивање садржаја везане воде и портландита^{91,96,97}. Садржај везане воде у пасте чистог ПЦ пропорционалан је степену реакције клинкер минерала^{96,97,110}. Присуство ЕФП у везиву отежава процену степена реакције и ПЦ и ЕФП, будући да ЕФП утиче на реакције ПЦ, и обрнуто. Самим тим, везана вода потиче и од реакција хидратације ПЦ и од пуцоланске реакције^{91,97}. До почетка пуцоланске реакције, везана вода је резултат само реакција ПЦ, односно настајања C-S-H гела. Међутим, реакције ПЦ су убрзане у присуству ЕФП, услед ефекта пуниоца, те, иако не реагује, ЕФП доводи до повећања садржаја везане воде по граму цемента и током првих неколико дана хидратације ВВУЕФП^{91,96,97}. Такође, са повећањем брзине реакција хидратације ПЦ у првих неколико дана хидратације ВВУЕФП расте и садржај портландита у везиву, док смањење садржаја портландита указује на одигравање пуцоланске реакције^{91,96,97}.

Дешнер (*Deschner*) и сарадници⁹¹ испитивали су садржај портландита у пастама чистог ПЦ и два везива у којима су ПЦ и два различита узорка пепела (ЕФП1 и ЕФП2) помешани у односу 1:1 (50 мас% ЕФП у везиву, Слика 2.7).



Слика 2.7 Садржај портландита у пастама ПЦ и мешавина ПЦ са ЕФП или кварцом по граму ПЦ⁹¹

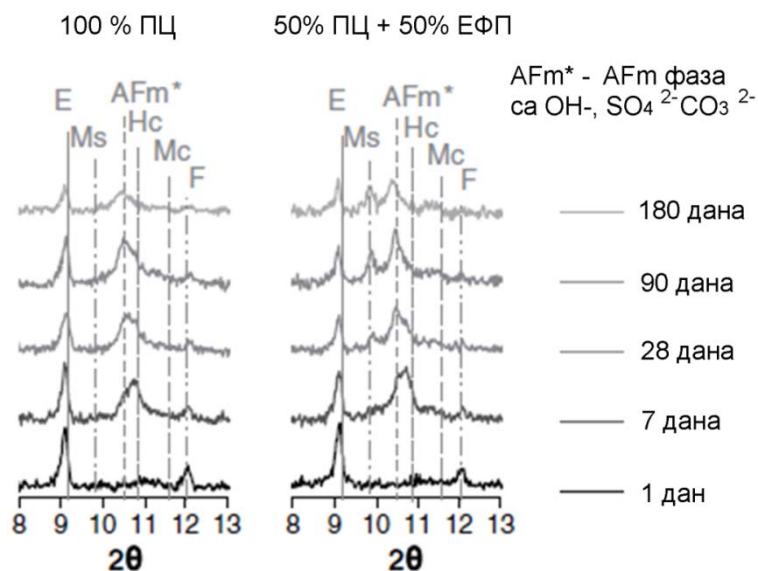
Главна разлика између два узорка ЕФП био је знатно виши удео кристалних фаза у ЕФП2. Додатно, анализирано је и везиво припремљено мешањем ПЦ и ЕФП1 у масеном односу 1:1, коме је додато 5 мас.% кречњака (CaCO_3), у циљу испитивања комбинованог

ефекта ЕФП и кречњака на хидратацију везива. Утицај ЕФП на процес хидратације везива и садржај портландита анализиран је поређењем термичких својстава везива припремљених мешањем ПЦ и ЕФП1 са својствима везива припремљеног мешањем ПЦ и кварца, као инертног материјала, у истом масеном односу (1:1), при чему је расподела величина честица кварца била слична као расподела величина честица ЕФП1, како би кварц и ЕФП1 имали сличан ефекат пуниоца на хидратацију ПЦ. Максимални садржај портландита у сва три везива са ЕФП уочен је након 7 дана неговања (Слика 2.7), док се у чистом ПЦ и у мешавини ПЦ и кварца садржај портландита повећавао у дужем временском периоду. Смањење садржаја портландита до кога је дошло након првих 7 дана неговања везива са ЕФП приписује се одигравању пуцоланске реакције. Имајући у виду да су кварц и ЕФП1 имали сличан ефекат пуниоца, тј. да се претпоставља да је брзина хидратација ПЦ била слична у везивима ПЦ+ЕФП1 и ПЦ+кварц, на основу мањег садржаја портландита у пасти ПЦ+ЕФП1 у односу на садржај портландита у пасти ПЦ+кварц након 7 дана (Слика 2.7), установљено је да пуцоланска реакција у везиву ПЦ+ЕФП1 почела већ између 2. и 7. дана неговања⁹¹. Нешто већа потрошња портландита у везиву ПЦ+ЕФП1 него у ПЦ+ЕФП2 после 7 дана неговања може се објаснити већом реактивношћу узорка ЕФП са мањим садржајем кристалних фаза, односно већим садржајем реактивније аморфне фазе. Резултати анализе везива ПЦ+ЕФП1+кречњак показали су да додаток кречњака у концентрацији од 5 % није значајно утицао на садржај портландита у везиву у испитиваном периоду, те је закључено да, у датој концентрацији, кречњак није битно утицао на брзину хидратације ПЦ и одигравање пуцоланске реакције⁹¹.

Рендгенска фазна анализа ВВУЕФП

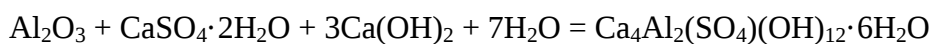
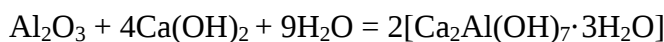
Рендгенска фазна анализа (РФА) ВВУЕФП користи се за идентификацију и квантификацију кристалних фаза полазних материјала и насталих производа хидратације. Имајући у виду да су главни производи хидратације ВВУЕФП гелови, који су претежно аморфни, тешко их је идентификовати методом РФА^{30,111}. Производи хидратације ВВУЕФП који се могу идентификовати помоћу РФА, односно кристалне фазе које настају током процеса хидратације ВВУЕФП, исте су као и производи хидратације ПЦ, и то су портландит, еtringит и AFm фазе.

Хемијски састав ВВУЕФП значајно се разликује од хемијског састава ПЦ, пре свега у погледу удела Al_2O_3 у везиву, будући да је ЕФП претежно алумосиликатни материјал (Табела 2.1). Захваљујући знатно већем уделу Al_2O_3 у ВВУЕФП у односу на чист ПЦ (Табела 2.2), хидратацијом ВВУЕФП настаје већа количина AFm фаза, него хидратацијом ПЦ^{91,95,112}, што је илустровано на слици 2.8¹¹².

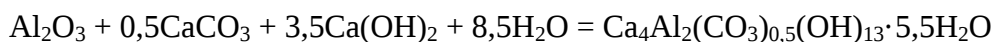
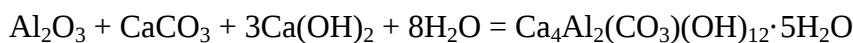


Слика 2.8 Дифрактограми пасти чистог ПЦ и ВВУЕФП (50 % ПЦ + 50 % ЕФП)¹¹²

Једначинама 2.8 и 2.9 приказане су реакције алуминатне фазе којима настају AFm фазе, тетракалцијум-алумохидрат и моносулфат, редом¹¹³.



У присуству карбонатних јона, који могу потицати из материјала или из атмосфере, услед дугог излагања ваздуху, фаворизовано је стварање карбонатних AFm фаза, тетракалцијум-монокарбоалумината, скраћено монокарбоната ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{AsH}_{11}$) и тетракалцијум-хемикарбоалумината, скраћено хемикарбоната ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{13} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{As}_{0,5}\text{H}_{12}$)^{30,38,112,114}. Аналогно једначинама (2.8) и (2.9), настајање монокарбоната и хемикарбоната може се представити једначинама (2.10) и (2.11):



2.5 Методе активације ЕФП

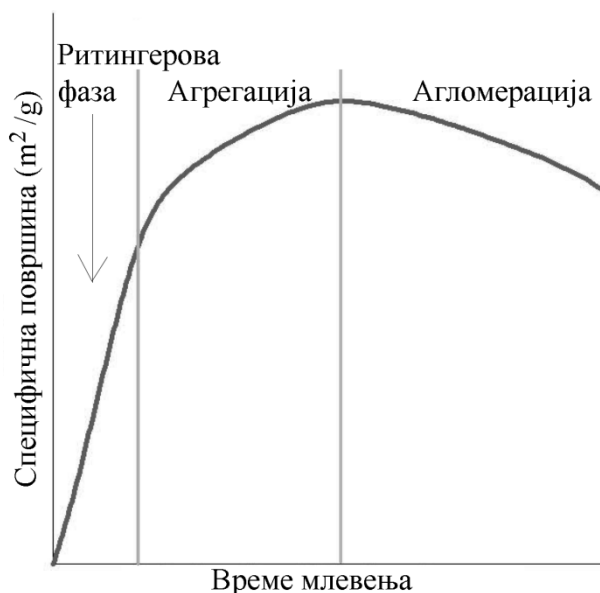
Кључни недостаци, који у значајној мери ограничавају ширу примену ВВУЕФП у пракси, су дуго време везивања и ниске вредности почетних чврстоћа. С обзиром на то да су ови недостаци првенствено последица слабе реактивности ЕФП, побољшање почетних својстава ВВУЕФП захтева коришћење неке од метода за повећање реактивности ЕФП, односно методе активације. Примена метода активације ЕФП у процесу синтезе ВВУЕФП омогућила би добијање везива задовољавајућих почетних својстава, чиме би се значајно прошириле могућности примене ВВУЕФП. Као најчешће методе активације ЕФП користе се механичка и хемијска активација^{15,86,88,92,115,116,117,118,119}.

2.5.1 Механичка активација

Под појмом механичка активација подразумева се повећање реактивности материјала поступком млевења, при чему до повећања реактивности долази услед комбинованих ефеката уситњавања честица, повећања специфичне површине и физичко-хемијских промена које настају како на површини тако и у унутрашњости материјала¹¹⁵. Може се рећи да је циљ механичке активације стварање највеће могуће специфичне површине и најреактивније површине¹²⁰. Млевењем се повећава и број дефеката или активних центара који постоје на ивицама, угловима, и местима на којима су инкорпорирани страни атоми у кристалној решетки материјала¹⁵. Са повећањем броја дефеката и других структурних модификација, или активних центара, повећава се и реактивност механички активираниог материјала.

Генерално гледано, поступцима механичке активације сматрају се и недеструктивне методе односно методе класификације, и то просејавање, ваздушно раздвајање и магнетно раздвајање^{121,122,123,124}. Недостатак примене метода класификације је чињеница да, након процеса раздвајања, неискоришћени остатак може износити чак 60 – 70 % укупне масе материјала, што смањује економичност поступка¹²². У литератури се појам механичке активације врло често поистовећује са појмом млевења^{125,126}.

Процес механичке активације се може поделити на три фазе (Слика 2.9)^{120,123,127}. На почетку процеса, смањење величине честица се дешава релативно брзо, а утрошена енергија пропорционална је промени пречника честица, односно новонасталој површини материјала. Ова фаза млевења се назива Ритингерова (*Rittinger*) фаза. Након постизања одређеног нивоа дисперзије материјала, смањење величине честица се прво успорава, а затим може доћи и до повећања величине честица, односно смањења специфичне површине материјала¹²⁰, као последице адхезије међу честицама, која се јавља услед дејства слабих ван дер Валсових (*van der Waals*) сила^{120,123,127}. Фаза млевења у којој почиње повећање величине честица позната је као фаза агрегације и током ње не долази до промене структуре материјала. Даљим млевењем долази до структурних промена у материјала у тзв. фази агломерације. Агрегација је реверзибилан, а агломерација иреверзибилан процес^{120,123,127}.

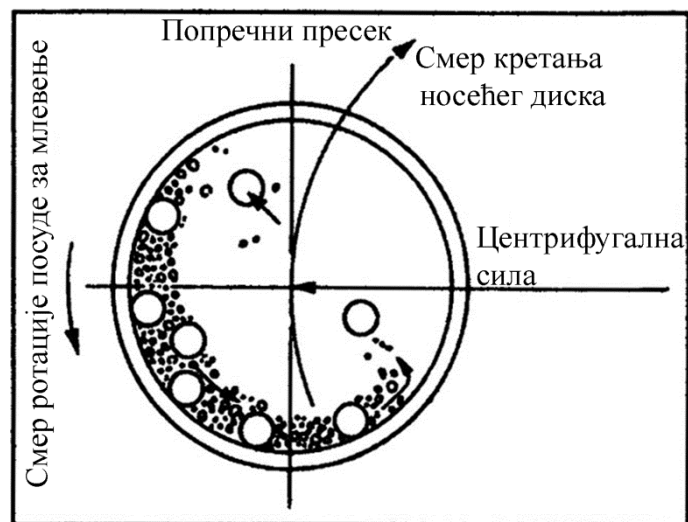


Слика 2.9 Зависност специфичне површине материјала од времена млевења¹²⁰

Фактори који утичу на својства механички активираниог материјала су¹²⁸:

- врста млина (вибрациони, атрициони, планетарни итд.),
- врста посуде за млевење (најчешће су од различитих врста челика, легуре волфрам-карбида и кобалта, титана, синтерованог корунда и сл., са равним или заобљеним дном),
- енергија односно брзина млевења,
- време млевења,
- тип, величина и расподела величина медијума за млевење (медијум за млевење је најчешће у облику кугли, које су обично од истог материјала као и посуде),
- однос кугли и материјала,
- степен пуњења посуде,
- атмосфера млевења,
- врста и својства сурфактанта (уколико се користи за спречавање адхезије између честица и зидова посуде и медијума за млевење, као и између самих честица),
- температура млевења.

Ови фактори нису међусобно у потпуности независни. Оптимално време млевења зависи од врсте млина, величине медијума за млевење, односа кугли и материјала итд. Већа брзина скраћује време млевења, али доводи до ослобађања веће количине топлоте која утиче на температуру млевења. Што су веће густине материјала кугли и посуде и величине кугли то је већа кинетичка енергија која се преноси на материјал. Такође, са повећањем односа кугле:материјал скраћује се време млевења, али се добија и мања количина самлевоног материјала. Са повећањем степена пуњења повећава се количина самлевоног материјала, али се смањује простор за кретање кугли и материјала, па је енергија удара мања. Атмосфера млевења може бити нпр. вакуумска или инертна, како би се спречила оксидација и/или контаминација узорка¹²⁸, а такође се може користити и тзв. млевење на мокро^{127,129,130}. У поступку млевења на мокро материјалу се најчешће додаје вода чији се молекули адсорбују на површину честица и тако смањују површински напон и спречавају појаву агрегације честица¹³⁰.



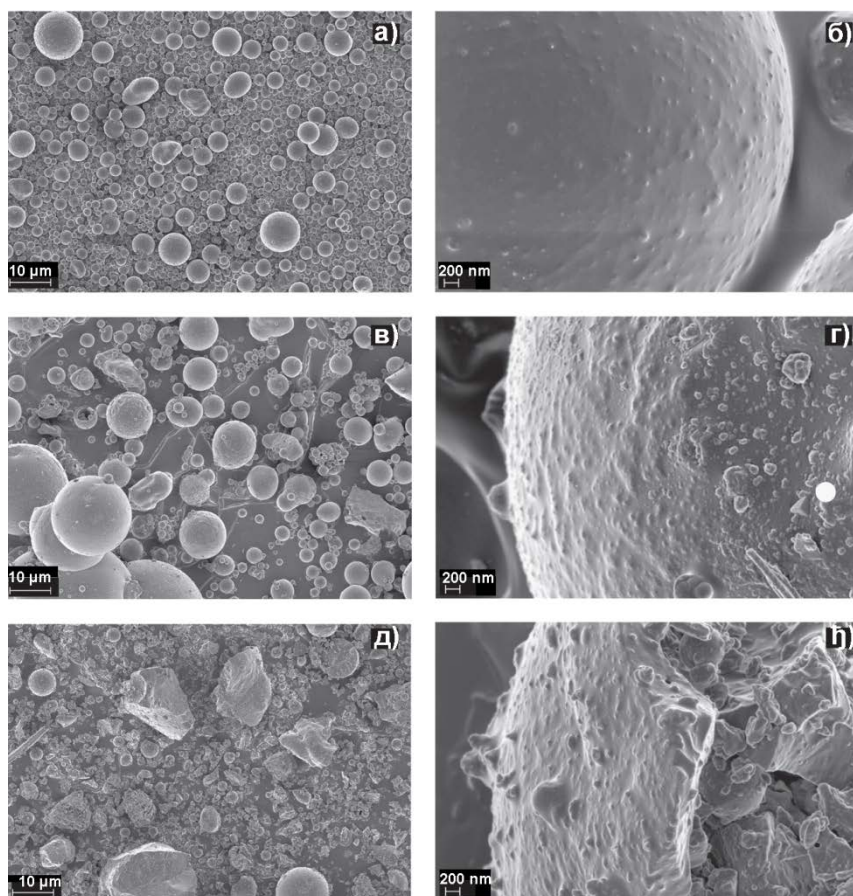
Слика 2.10 Шематски приказ кретања радних делова планетарног млина¹²⁸

У лабораторијским истраживањима најчешће се користи планетарни млин^{127,128}. Код планетарног млина путања посуда личи на кретање планета, одакле и потиче назив млина. Посуде су постављене на ротирајући носећи диск, а посебан механизам обезбеђује и ротирање посуда око сопствених оса. Резултат ових ротација је појава центрифугалних сила које унутар посуде делују на материјал који се меље и кугле за млевење (Слика 2.10)^{127,128}. Пошто посуде и носећи диск ротирају у супротним смеровима, центрифугалне силе наизменично делују у истим и супротним правцима, што доводи до померања кугли за млевење по зидовима посуде узрокујући ефекат трења. Такође, кугле за млевење се дижу и слободно крећу унутар посуде и сударају са супротним зидом узрокујући ефекат удара, који се појачава и међусобним сударањем кугли. Резултат ефекта трења и ефекта удара је млевење материјала¹²⁸.

2.5.1.1 Механичка активација ЕФП

Механичка активација ЕФП доводи до повећања специфичне површине ЕФП услед смањења димензија честица и ослобађања мањих честица ломљењем великих плеросфера. Опште је прихваћено да повећање специфичне површине ЕФП значајно убрзава одигравање пуцоланске реакције у везивима у којима се ЕФП користи као компонента^{15,131}. За механичку активацију ЕФП у различитим испитивањима су коришћени: лабораторијски куглични^{76,122,132,133,134,135}, вибрациони^{126,135,136,137}, атрициони^{122,136,138} и планетарни^{139,140,141,142,143,144} типови млинова.

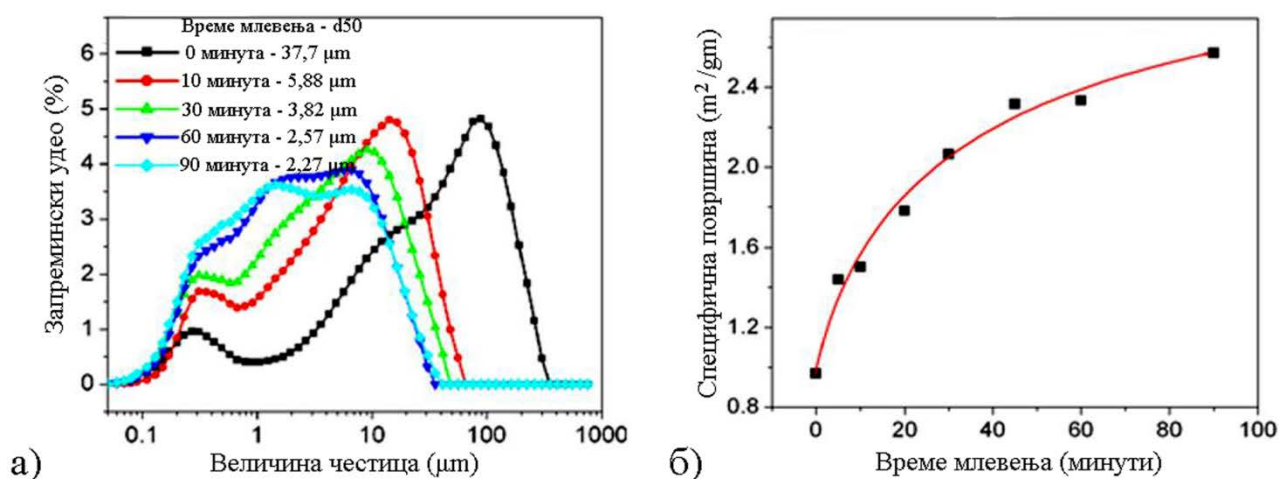
На слици 2.11 приказане су микрографије полазног узорка ЕФП, узорка ЕФП добијеног ваздушном сепарацијом и узорка механички активаног ЕФП, добијеног млевењем у лабораторијском кугличном млину¹⁴⁵. Као што се са слике 2.11 може видети, већина честица узорка ЕФП добијеног просејавањем је сферног облика, док су честице МАЕФП углавном неправилног облика.



Слика 2.11 Морфологија полазног узорка ЕФП (а-б), узорка ЕФП добијеног ваздушном сепарацијом (в-г) и узорка МАЕФП добијеног млевењем (д-ђ)¹⁴⁵

Кумар (*Kumar*) и Кумар (*Kumar*)¹³⁷ испитивали су утицај трајања поступка механичке активације, тј. времена млевења, ЕФП на расподелу величина честица ЕФП, при константном односу ЕФП/кугле 1/35. ЕФП је млевен током 5, 10, 20, 30, 45 и 60 минута. На основу добијених резултата, аутори су закључили да је, при примењеним условима млевења, до највеће промене величина честица ЕФП дошло после 10 минута млевења, док се након дужег млевења величина честица све мање мењала¹³⁷.

Исти аутори су у другом истраживању анализирали промену специфичне површине и карактеристичног пречника честица ЕФП (d_{50}) у зависности од времена млевења (Слика 2.12)¹⁴⁶. Уочено је да је после 10 минута млевења ЕФП у вибрационом млину дошло до највећег смањења d_{50} ¹⁴⁶. Карактеристични пречник честица d_{50} , или медијана, дефинише се као вредност од које 50 запр.% честица има мањи пречник. Специфична површина МАЕФП постепено се повећавала са повећањем времена млевења, тако да је након 90 минута млевења добијен МАЕФП са специфичном површином око 2,6 пута већом од специфичне површине полазног узорка ЕФП (Слика 2.12)¹⁴⁶.



Слика 2.12 Утицај времена млевења на а) расподелу величина честица и б) специфичну површину ЕФП^{137,146}

Слични резултати добијени су у истраживању у коме је коришћен лабораторијски млин са куглама¹¹⁶. Утврђено је да је након 10 минута млевења дошло до значајног смањења средњег пречника честица ЕФП, док је поступак млевења дужи од 20 минута био мање ефикасан¹¹⁶.

Марјановић и сарадници¹⁴² испитивали су утицај механичке активације ЕФП на својства геополимера. Коришћени су узорци ЕФП из три термоелектране у Србији, који су механички активирани млевењем у планетарном млину. Анализирана је промена расподеле величина честица ЕФП након различитог времена млевења, од 0, 15, 30, 45 и 60 минута, при константном односу ЕФП/кугле 1/20. На основу добијених резултата, закључено је да је до највећег смањења величина честица ЕФП дошло након млевења у трајању од 15 минута. Такође, уочено је да су се, без обзира на значајне разлике у расподели величина честица полазних узорака ЕФП, узорци МАЕФП врло мало разликовали у погледу вредности карактеристичних пречника честица d_{10} (вредности од које 10 запр.% честица има мањи пречник) и d_{50} . Са друге стране, примећено је да је након млевења дужег од 45 минута дошло до повећања вредности d_{90} (вредности од које 90 запр.% честица има мањи пречник), што је приписано појави агрегације и/или агломерације честица¹⁴².

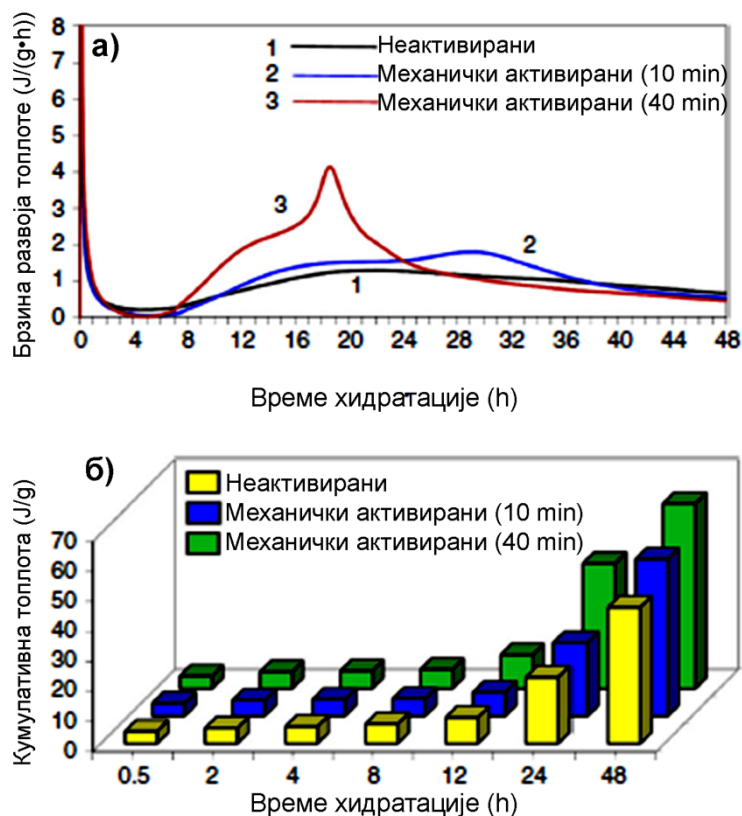
Резултати свих претходних истраживања показали су да при механичкој активацији ЕФП млевењем постоји оптимално време млевења, након ког поступак активације постаје неефикасан и неекономичан^{133,142,144,146,147,148}. Другим речима, како би се постигла жељена расподела величина честица ЕФП на ефикасан и економичан начин, неопходно је извршити оптимизацију процеса механичке активације. Као што се на основу прегледа литературе може видети, у досадашњим истраживањима оптимизација процеса механичке активације претежно је заснивана на анализама утицаја времена млевења на својства МАЕФП^{116,133,142,144,147,148}.

2.5.2 Утицај механичке активације ЕФП на процес хидратације и својства ВВУЕФП

Имајући у виду да ЕФП у почетном периоду хидратације ВВУЕФП има превасходно улогу пуниоца^{86,89,91,95}, односно да обезбеђује додатне центре нуклеације за таложење производа реакције хидратације ПЦ, повећање специфичне површине ЕФП услед примене поступка механичке активације има позитиван утицај на почетна својства везива. Такође, будући да повећање специфичне површине ЕФП значајно убрзава одигравање пуцоланске реакције, механичка активација ЕФП позитивно утиче и на реактивност ЕФП у ВВУЕФП^{15,116,131}.

Анализа кинетике хидратације везива синтетисаног са 80 мас.% ЕФП и 20 мас.% ПЦ, који су заједно млевени у планетарном млину, показало је да примена поступка механичке

активације, као методе повећања реактивности ЕФП, није значајно утицала на дужину индукционог периода везива, без обзира на време млевења, али јесте на даљи ток хидратације⁸⁶. Већи нагиб калориметријске криве везива у периоду убрзавања указао је на интензивније таложење производа хидратације механички активаног везива, нарочито везива које је механички активирано током 40 минута (Слика 2.13). Такође, уочено је повећање интензитета главног пика калориметријске криве везива, што је приписано интензивнијој реакцији хидратације алуминатне фазе у везиву, до које је дошло захваљујући већој доступности алуминатних јона из ЕФП након примене млевења⁸⁶.

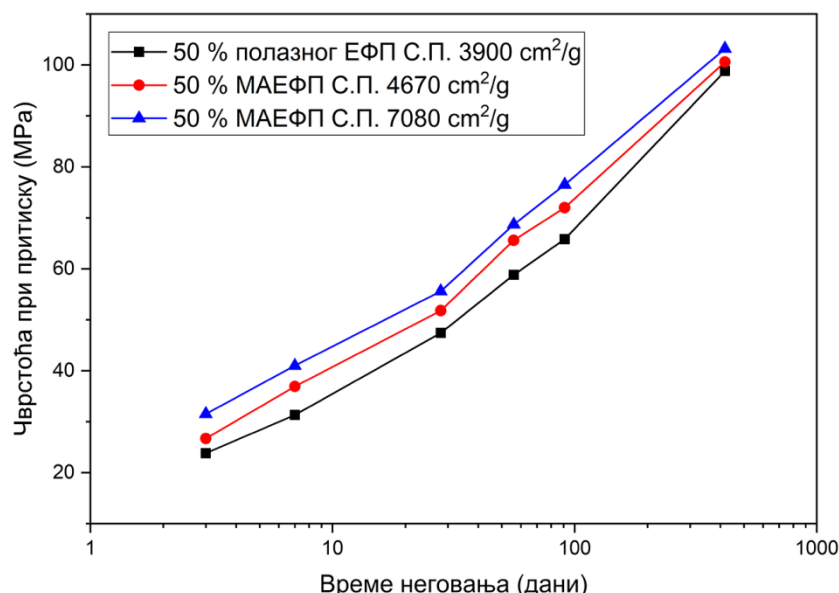


Слика 2.13 а) Брзина развоја топлоте и (б) кумулативна топлота хидратације механички активаног везива са 80 мас.% ЕФП и 20 мас.% ПЦ⁸⁶

Међутим, на основу калориметријске анализе везива не може се тврдити који алуминатни јони учествују у алуминатној реакцији. Интензивнији алуминатни пик на калориметријској кривој везива са додатком пуниоца велике специфичне површине, какав је МАЕФП, може бити резултат и повећања оптималне концентрације сулфата у везиву^{52,89}. Оптимална концентрација сулфата дефинише се као количина калцијум-сулфата додатог цементу која, поред регулације времена везивања, доводи и до побољшања других својстава везива, превасходно механичке чврстоће^{52,149,150} и сталности запремине^{149,150}. Када је у везиву присутна концентрација сулфата која је мања од оптималне, на калориметријској кривој везива се алуминатни пик, који означава тренутак када се потроше сулфатни јони из раствора у порама, те почне десорпција сулфатних јона са С-S-H гела и (обновљена) реакција са алуминатном фазом, јавља раније^{52,150}. Наиме, сматра се да бржом хидратацијом ПЦ у присуству пуниоца велике специфичне површине на почетку реакције хидратације настаје већа количина С-S-H гела, услед чега се адсорбује и већа количина сулфатних јона. Самим тим, долази до раније потрошње сулфатних јона из раствора у порама и ранијег почетка обновљене реакције алуминатне фазе^{52,89,150}.

Расподела величина честица ЕФП има велики утицај на механичка својства ВВУЕФП^{3,61,117,118}. Паја (Payá) и сарадници су испитивали везива у којима је 15 – 60 мас.%

ПЦ замењено фракцијама ЕФП добијеним ваздушним просејавањем¹²¹. На основу анализе механичких својстава везива у зависности од удела и финоће фракција ЕФП, закључили су да је садржај најфинијих честица ЕФП (мањих од 10 μm) кључни параметар за повећање чврстоће ВВУЕФП. Фине честице ЕФП су, са једне стране, ефикасније као пуниоци у цементним пастама, а са друге, реактивније су од крупнијих честица, односно брже ступају у пуцоланску реакцију, дајући производе реакција који испуњавају поре у структури везива^{3,61,121}. Самим тим, са повећањем финоће и специфичне површине ЕФП повећава се и механичка чврстоћа везива, што је илустровано резултатима истраживања⁸⁸ приказаних на слици 2.14.



Слика 2.14 Чврстоће при притиску малтера ВВУЕФП са 50 % ЕФП различитих специфичних површина (према подацима из⁸⁸)

2.5.3 Хемијска активација ВВУЕФП

Током реакције ВВУЕФП са водом, рН вредност раствора у порама везива при којој долази до растварања ЕФП одређена је хидратацијом ПЦ, тј. ослобађањем јона алкалних елемената из клинкер минерала и хидролизом портландита. Да би се обезбедила базност раствора у порама везива потребна за почетак растварања ЕФП, неопходно је да се ове реакције одвијају извесно време, јер се ЕФП сматра слабо реактивним материјалом^{86,89,91,95}. Применом хемијских активатора до повећања базности раствора у порама везива долази раније^{15,92,151,152,153}.

Повећана базност раствора у порама везива убрзава и почетну хидратацију ПЦ^{154,155,156,157,158}. Наиме, у базној средини растворљивост портландита је смањена услед ефекта заједничког јона^{154,156,158,159}, што доводи до таложења портландита и смањења концентрације Ca^{2+} јона у раствору у порама. Како би се одржала равнотежа, концентрација Ca^{2+} јона у раствору у порама се повећава убрзаним растварањем клинкер минерала, односно убрзава се хидратација ПЦ. Убрзаном хидратацијом ПЦ у базној средини у почетном периоду хидратације настају веће количине С-S-Н гела и портландита. Самим тим, у хемијски активираним везивима брже се испуњавају оба услова за растварање и реакцију ЕФП, повећана базност раствора у порама и довољна количина портландита^{86,89,91,95}. Већа количина С-S-Н гела, настала захваљујући убрзаној хидратацији ПЦ у базној средини, додатно доприноси почетној чврстоћи и скраћењу времена везивања везива⁹². Примена

одговарајућег активатора омогућава замену и до 80 мас.% цемента пепелом, при чему се добија везивни материјал добрих својстава^{64,160,161}.

Поједина истраживања су, међутим, указала да примена активатора који повећавају рН вредност раствора у порама може негативно утицати на развој чврстоће у каснијем периоду, како чистог ПЦ^{155,159,162,163}, тако и везива са ЕФП (као што су ВВУЕФП)^{92,164}, што је објашњено интензивном почетном хидратацијом везива^{164,165}. Претпоставља се да се повећана количина производа реакција хидратације везива, настала убрзаним почетним реакцијама у базној средини, таложи на површину непрореагованих честица, што омета контакт честица са раствором у порама везива, док настали продукти заузимају простор за настајање нових производа, и успоравају даљу хидратацију^{164,165,166,167}.

За хемијску активацију ВВУЕФП могу се користити јако базни раствори, који тренутно обезбеђују високу базност раствора у порама, или умерено базне соли, које реакцијом са производима хидратације везива доводе до повећања базности раствора у порама^{74,86,92}. У већини новијих истраживања предност се даје умерено базним солима, преваходно због веће безбедности током примене.

2.5.3.1 Јако базни раствори као хемијски активатори у синтези ВВУЕФП

Од јако базних раствора, за хемијску активацију ВВУЕФП најчешће су коришћени раствори натријум-хидроксида (NaOH) и натријум-силиката (водено стакло)^{100,168,169}. У јако базним растворима (рН ~ 13 - 14⁷⁴) ЕФП се брзо раствара, будући да ОН⁻ јони убрзавају хидролизу Si-O и Al-O веза у ЕФП. Јако висока рН вредност раствора активатора утиче и на реакције хидратације ПЦ^{154,155,162,168}.

Реакцијом силикатних и алуминатних јона, насталих растварањем ЕФП, са алкалним јонима из раствора активатора настаје алумосиликатни (N-A-S-H) гел. Јони калцијума и силикатни јони, ослобођени растварањем полазних материјала, реагују и формирају C-S-H гел. Даљом уградњом силикатних јона у структуру C-S-H гела продужавају се силикатни ланци и смањује Ca/Si однос у гелу, чиме се стварају повољни услови за уградњу алуминатних јона у структуру C-S-H гела и настајање C-A-S-H гела. Јони Ca²⁺ интерагују са алумосиликатним (N-A-S-H) гелом, тако што долази до делимичне замене јона натријума јонима калцијума, при чему настаје (N,C)-A-S-H гел. Поларизујући ефекат Ca²⁺ јона може довести до дисторзије Si-O-Al веза и њиховог кидања у структури (N,C)-A-S-H гела. Отпуштањем натријума из (N,C)-A-S-H гела настаје C-A-S-H гел. Самим тим, крајњи производ реакција хидратације хемијски активаног ВВУЕФП је C-A-S-H гел, као термодинамички најстабилнији облик у мешавини алумосиликатних и калцијум-силикатних гелова^{100,169}. Гарсиа-Лудеиро (*Garcia-Lodeiro*) и сарадници утврдили су да, без обзира на то који је јако базни раствор коришћен за хемијску активацију ВВУЕФП, производ реакција хидратације хемијски активираних ВВУЕФП је мешавина цементних гелова. Међутим, врста активатора, односно рН вредност раствора, одређује однос насталих гелова и то тако што примена јаче базе фаворизује настајање (N,C)-A-S-H гела, а успорава настајање C-S-H гела, док примена слабије базе фаворизује таложење C-A-S-H у односу на (N,C)-A-S-H гел¹⁶⁹.

Недостатак примене јако базних раствора као хемијских активатора у синтези ВВУЕФП је, поред опасности при руковању, и чињеница да ови раствори могу негативно да утичу на хидратацију ПЦ. Будући да растворљивост калцијум-хидроксида опада са повећањем рН вредности^{154,156,158,159}, може доћи до одложеног настанка главних производа реакција хидратације. Такође, може доћи и до растварања већ насталог C-S-H гела^{74,168}.

2.5.3.2 Умерено базне соли као хемијски активатори у синтези ВВУЕФП

Применом умерено базних соли за хемијску активацију ВВУЕФП избегава се директно коришћење јаких база, већ се повећање рН вредности раствора у порама везива

постиже *in situ*. Као умерено базни хемијски активатори најчешће се користе соли натријума, које са портландитом реагују по следећој једначини:



где су А –анјон одговарајуће соли и х наелектрисање анјона.

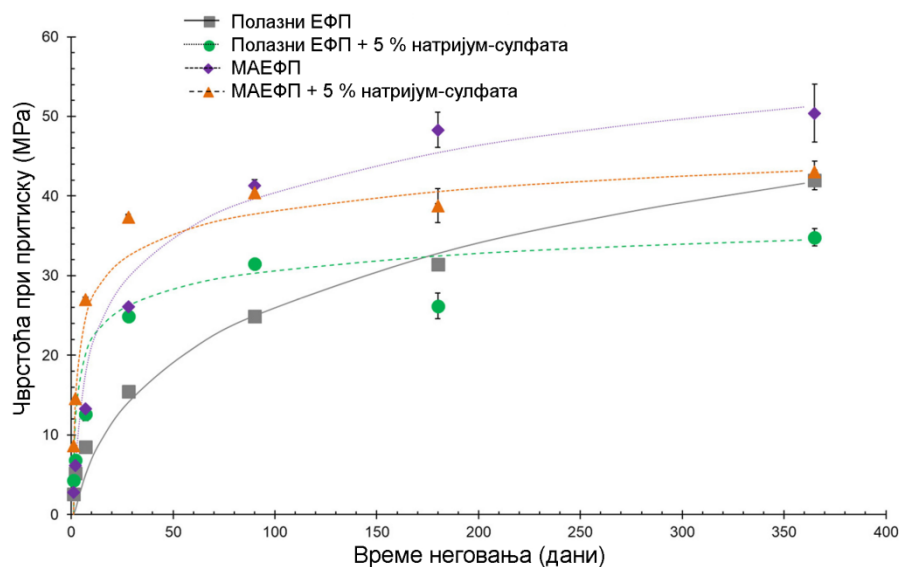
Као производи реакције 12 настају со калцијума и анјона активатора (Ca_xA) и натријум-хидроксид који доводи до повећања базности раствора у порама. Са смањењем растворљивости настале соли калцијума, постиже се већа рН вредност раствора у порама^{74,162}, будући да се тиме реакција 12 помера у десно.

У највећем броју истраживања за хемијску активацију ВВУЕФП коришћен је *натријум-сулфат* (Na_2SO_4), сам^{152,153,170,171,172,173} или у комбинацији са другим активаторима^{151,174}. Такође, Na_2SO_4 је коришћен и за хемијску активацију везива са високим уделом механички активираниог ЕФП^{145,165,175}.

Врло честа примена натријум-сулфата као хемијског активатора у синтези ВВУЕФП оправдана је чињеницом да овај активатор, захваљујући реакцији са портландитом (једначина 2.12), доводи до повећања базности раствора у порама везива, захваљујући настанку тешко растворног $CaSO_4$ ^{145,152}, која погодује растварању ЕФП^{145,170,172,175} и убрзава почетну хидратацију ПЦ^{170,171,173}. Такође, претходна истраживања су показала да натријум-сулфат има позитиван утицај на хидратацију алита и у каснијем периоду^{48,162}, што је објашњено повећањем степена полимеризације калцијум-силикохидратног гела у присуству сулфатних јона¹⁶².

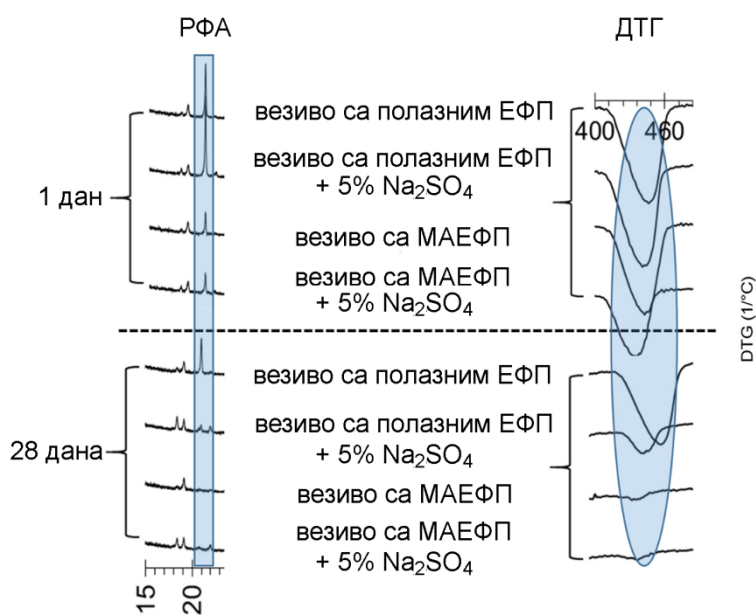
Као резултат настанка веће количине производа хидратације у присуству натријум-сулфата као активатора, долази до скраћења времена везивања^{152,170,171,174}, повећања чврстоће^{153,170,171,172,173,174}, смањења укупне порозности^{170,171} и повећања удела најфинијих пора у структури ВВУЕФП¹⁷¹. РФА везива синтетисаног применом натријум-сулфата као хемијског активатора указала је на већу количина еtringита, у односу на количину еtringита у структури неактивираниог везива^{170,171,172,173}, што се може приписати одигравању реакције додатих сулфатних јона са алуминатном фазом (једначина 2.4).

Позитиван ефекат натријум-сулфата као хемијског активатора на својства ВВУЕФП може се повећати применом поступка механичке активације ЕФП^{145,165,175}. Ду Тоа (*du Toit*) и сарадници испитивали су хемијску активацију везива са 70 мас.% механички активираниог ЕФП применом натријум-сулфата као активатора^{145,175}. За синтезу везива коришћен је ЕФП ($d_{50} \sim 60 \mu m$) и МАЕФП добијен млевењем у лабораторијском кугличном млину ($d_{50} \sim 7 \mu m$) (Слика 2.11)^{145,175}. Одређивање чврстоће при притиску испитиваних везива показало је да је ефекат примене комбинације метода активације био већи у односу на ефекат примене појединачних метода, али и да су везива синтетисана без хемијског активатора после 180 и 360 дана неговања имала веће чврстоће од хемијски активираних везива (Слика 2.15)^{145,175}. Већа чврстоћа неактивираниог везива у каснијем периоду, у поређењу са хемијски активираним везивом, објашњена је чињеницом да се хемијском активацијом, а нарочито комбинацијом хемијске и механичке активације, услед повећане реактивности ЕФП значајно убрзава потрошња портландита у ВВУЕФП^{145,175}. Захваљујући убрзаној потрошњи долази до нестанка портландита у везиву, услед чега се успорава и/или зауставља одигравање пуцоланске реакције.



Слика 2.15 Чврстоће при притиску малтера ВВУЕФП синтетисаних са и без примене метода активације¹⁷⁵

Брзина потрошње портландита показатељ је реактивности ЕФП у пуцоланској реакцији¹⁷⁵. Утицај примењених метода активације на брзину потрошње портландита може се видети на слици 2.16, на којој су сумирани резултати РФА и ДТГ ВВУЕФП¹⁷⁵. Пик портландита током целог периода испитивања био је најинтензивнији код везива синтетисаног са полазним ЕФП без додатка хемијског активатора, као последица мале реактивности полазног ЕФП. Интензитет пика портландита после 28 дана неговања смањивао се у низу везива синтетисаних са: полазним ЕФП < полазним ЕФП + 5 % Na_2SO_4 < МАЕФП < МАЕФП + 5 % Na_2SO_4 (Слика 2.16). На основу добијених резултата, закључено је да је механичка активација ефикаснија од хемијске активације, а да се најреактивнији ЕФП добија применом комбинације обе методе активације¹⁷⁵.

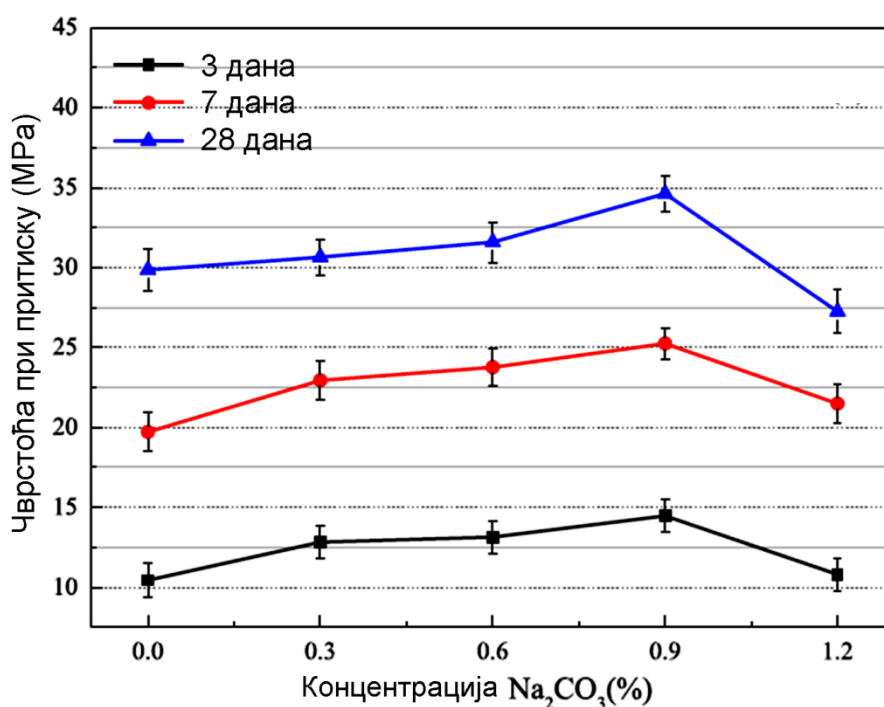


Слика 2.16 Анализа потрошње портландита у ВВУЕФП применом РФА и ТГА¹⁷⁵

Натријум-карбонат (Na_2CO_3) у цементним везивима доводи до стварања калцијум-карбоната (CaCO_3) и повећања базности раствора у порама (једначина 2.12). Таложењем CaCO_3 смањују се концентрације јона Ca^{2+} у раствору у порама, што убрзава растварање клинкер минерала^{38,92,162}. Захваљујући убрзаној хидратацији ПЦ, скраћује се време везивања и повећавају почетне чврстоће везива активираних помоћу натријум-карбоната, због чега је овај активатор коришћен за активацију и чистог ПЦ^{30,38,162,176,197} и ВВУЕФП^{92,164,173}. Карактеристично за хидратацију цементних везива у присуству натријум-карбоната је фаворизовано настајање алумо-феритних фаза супституисаних карбонатним јонима (монокарбонат и хемикарбонат)^{39,91,112}.

Примена Na_2CO_3 може негативно утицати на чврстоћу везива у каснијем периоду хидратације. Разлог томе може бити процес карбонизације, који је у присуству карбонатних јона у везиву интензивираан. Анализом механизма хидратације цемента са додатком 2 % и 4 % натријум-карбоната, Јанотка (*Janotka*)³⁸ је установио да додаток натријум-карбоната везиву доводи до настанка веће количине производа реакција карбонизације, примарно калцијум-карбоната, што за последицу има већу порозност и мање чврстоће. Санчез-Хереро (*Sanchez-Herrero*) и сарадници¹⁶² потврдили су да карбонизација може бити разлог мањих чврстоћа везива синтетисаног са Na_2CO_3 , након дужег неговања. Наиме, иако је степен реакције калцијум-силикатних фаза цемента већи у присуству натријум-карбоната, чврстоће при притиску пасти алита и белита синтетисаних са додатком Na_2CO_3 су након 28 дана неговања биле мање од чврстоћа пасти синтетисаних без додатка активатора¹⁶².

Негативан утицај натријум-карбоната на чврстоће ВВУЕФП у каснијем периоду, уочен у неколико истраживања^{92,173}, вероватно би се могао избећи оптимизацијом концентрације активатора. На слици 2.17 приказани су резултати одређивања чврстоће при притиску везива синтетисаног са 50 мас.% МАЕФП хемијски активираних применом натријум-карбоната у различитим концентрацијама (0 – 1,2 мас.%)¹⁶⁴.



Слика 2.17. Чврстоће при притиску ВВУЕФП (50 мас.% МАЕФП + 50 мас.% ПЦ) хемијски активираних применом различитих концентрација натријум-карбоната¹⁶⁴

Са слике 2.17 може се видети да је оптимална концентрација натријум-карбоната у испитиваном везиву била 0,9 мас.%¹⁶⁴. При већој концентрацији, овај активатор имао је негативан утицај на чврстоћу при притиску везива, у тој мери да је након 28 дана неговања

чврстоћа везива активiranог применом 1,2 мас.% Na_2CO_3 била мања од чврстоће неактивiranог везива (плава линија, Слика 2.17).

Још једна од умерено базних соли чије је коришћење као хемијског активатора у синтези ВВУЕФП описано у претходним истраживањима је *калијум-натријум-силикат*⁹². Као и код других хемијских активатора, калијум-натријум-силикат реагује са портландитом и доводи до повећања базности раствора у порама захваљујући насталом натријум-хидроксиду (једначина 2.12). У истраживању у ком је за хемијску активацију ВВУЕФП (70 мас.% ЕФП) коришћен $(\text{K},\text{Na})_2\text{SiO}_3$ ($\text{K}_2\text{O} = 19,6$ мас.%, $\text{Na}_2\text{O} = 9,2$ мас.%, $\text{SiO}_2 = 59,1$ мас.%, $\text{H}_2\text{O} = 12,1$ мас.%) у концентрацији од 2 мас.%, добијено је везиво чије је време везивања било краће, а почетна чврстоћа при притиску (након 1 дана неговања) већа у односу на неактивirано везиво⁹². Врло ниске концентрације силикатних јона у раствору у порама измерене су већ после 6 сати хидратације ВВУЕФП, што указује да се силикатни јони брзо везују за производе реакција. Један од мотива за примену силиката алкалних елемената као хемијских активатора ВВУЕФП је управо претпоставка да током реакција хидратације ВВУЕФП не би требало да дође до промене састава производа хидратације⁹², будући да се додатком овог активатора као анјони уводе силикатни јони, који су, захваљујући растварању полазних материјала, већ присутни у раствору у порама везива. Међутим, примена калијум-натријум-силиката имала је негативно дејство на развој чврстоће испитиваног везива у каснијем периоду⁹², што је приписано штетном утицају високе рН вредности на хидратацију ПЦ^{92,155}. Успорена или потпуно заустављена хидратација ПЦ за последицу има смањење количине портландита у везиву, чиме се успорава и одигравање пуцоланске реакције.

Оксална киселина ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) користи се као додаток портланд цементу ради убрзавања процеса хидратације, те скраћивања времена везивања цементне пасте^{30,166,176,177}. Дејство оксалатних јона заснива се на настајању, у реакцији са портландитом, тешко растворног калцијум-оксалата (CaC_2O_4 , 0,61 mg/100 g H_2O , 20 °C¹⁷⁸). Таложењем калцијум-оксалата смањује се концентрација Ca^{2+} јона у раствору у порама, чиме се интензивира растварање клинкер минерала у почетном периоду хидратације^{30,179}. Према неким ауторима, кристали калцијум-оксалата доприносе чврстоћи при притиску хидратисане цементне пасте¹⁸⁰.

Хемијском активацијом ВВУЕФП помоћу *натријум-оксалата* ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) у реакцији активатора са портландитом настају калцијум-оксалат и натријум-хидроксид (једначина 2.12). Као што је већ речено, натријум-хидроксид доводи до повећања базности раствора у порама, услед чега се убрзава растварање ЕФП и почетна хидратација ПЦ. Хидратација ПЦ је додатно убрзана смањењем концентрације Ca^{2+} јона у раствору у порама, као последице таложења калцијум-оксалата. Значајно повећање базности раствора у порама и смањење концентрације Ca^{2+} јона у раствору у порама уочено је у истраживању у коме је за хемијску активацију ВВУЕФП (70 % ЕФП) коришћен $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ у концентрацији од 8 мас.%⁹². Примена $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ као активатора довела је до повећања почетне чврстоће при притиску везива, али је већ после 3 дана неговања уочено значајно успоравање развоја чврстоће везива, што је приписано негативном утицају високе базности раствора у порама на реакције хидратације ПЦ^{92,155}.

Калцијум-формијат $[\text{Ca}(\text{HCOO})_2]$ се такође примењује за убрзавање реакција хидратације ПЦ^{30,166,176,177}. Сматра се да $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ убрзава хидратацију ПЦ захваљујући већој брзини дифузије HCOO^- јона у односу на Ca^{2+} јоне кроз слојеве хидрата наталожених на површини непрореаговалих честица ПЦ^{181,182}. Већа брзина дифузије формијатних јона резултира већом пропустљивошћу хидрата, услед чега се убрзава растварање непрореаговалих честица^{181,182}.

Претходна истраживања показала су и да су соли калцијума ефикасније за убрзавање хидратације ПЦ од соли алкалних метала^{176,181,183}. Разлог томе је то што висока концентрација јона Ca^{2+} , поред хетерогене нуклеације (на површини честица алита)¹⁸⁴, поспешује и хомогену нуклеацију C-S-H гела¹⁸⁵. Током хомогене нуклеације нуклеуси се

стварају унутар раствора у порама везива, удаљени од непрореаговалих честица, те не ометају даље растварање клинкер минерала¹⁸⁵. Међутим, соли калцијума су углавном слабо растворне, што ограничава њихову примену за убрзавање хидратације ПЦ¹⁷⁶.

Калцијум-формијат не доводи до повећања базности раствора у порама хидратисаног цемента^{166,186,187}, али, будући да убрзава хидратацију ПЦ, чиме узрокује стварање веће количине портландита, у неколико истраживања коришћен је и за синтезу везива са ЕФП^{188,189,190,191,192}. Концентрација калцијум-формијата која ефикасно побољшава својства ВВУЕФП у великој мери зависи од удела ЕФП у везиву¹⁹⁰. Резултати истраживања утицаја различитих концентрација калцијум-формијата на процес хидратације и чврстоћу при притиску ВВУЕФП (60 мас.% и 70 мас.% ЕФП) показали су да је оптимална концентрација активатора за испитивана везива износила 3 мас.%¹⁹⁰. Примена нижих^{188,190,191} и виших концентрација калцијум-формијата имала је негативан утицај на чврстоћу при притиску везива негованог 28 дана¹⁹⁰. Утврђено је да се са смањењем удела ЕФП у везиву смањује и оптимална концентрација калцијум-формијата потребна за активацију везива. Показало се да додаток 0,5 мас.% калцијум-формијата има изразито позитиван ефекат на развој чврстоће везива са 20 до 50 мас.% ЕФП^{188,191}.

Триетаноламин (ТЕА) је органско једињење које се може користити као помоћно средство при млевењу цемента, а показало се и да има позитиван утицај на почетну чврстоћу цементних малтера^{193,194,195}. ТЕА се користи и као хемијски активатор у припреми везива са ЕФП, будући да се показало да ово једињење везује јоне гвожђа и алуминијума из ЕФП у комплексе, чиме убрзава растварање ЕФП¹⁹⁶. *Триизопропаноламин* (ТИПА) је још једно органско једињење које убрзава хидратацију ПЦ¹⁹⁷, те и настајање портландита, услед чега може довести до интензивирања пуцоланске реакције у везивима са ЕФП¹⁷³.

2.6 Циљеви докторске дисертације

Предмет ове докторске дисертације била је синтеза и испитивање својстава ВВУЕФП састава 70 мас.% ЕФП и 30 мас.% ПЦ, применом поступака механичке и комбинације механичке и хемијске активације. Претходна истраживања показала су да и механичка и хемијска активација појединачно доводе до побољшања својстава ВВУЕФП.

У овом истраживању пошло се од претпоставке да ће поступак механичке активације ЕФП повећати његову реактивност у реакцијама хидратације ВВУЕФП. Примена овог поступка би требало да доведе до побољшања својстава ВВУЕФП у почетном периоду хидратације, захваљујући повећању концентрације центара нуклеације за таложење производа реакција хидратације ПЦ. Повећање реактивности ЕФП, као резултат поступка механичке активације, требало би да има позитиван утицај и на одвијање пуцоланске реакције, и тиме и на својства везива у каснијем периоду хидратације. На основу прегледа литературе установљено је да се у претходним истраживањима оптимизација поступка механичке активације заснивала на испитивању утицаја времена млевења на својства ЕФП. У овом истраживању коришћено је релативно кратко време млевења, а поступак је оптимизован на основу испитивања утицаја различитих односа кугле/ЕФП, примењених при млевењу, на својства ЕФП и везива синтетисаних са МАЕФП. Оптимизација примењеног односа кугле/ЕФП при млевењу додатно је допринела ефикасности и економичности поступка млевења.

Друга претпоставка на којој је заснован рад на овој дисертацији била је да ће базна средина, генерисана додавањем одабраних хемијских активатора, стимулирати растварање и реакције ЕФП у ВВУЕФП. Повећана специфична површина ЕФП, као резултат примене поступка механичке активације, додатно интензивира утицај хемијских активатора. Одабрано је пет хемијских активатора: натријум-сулфат, натријум-карбонат, натријум-силикат, натријум-оксалат и калцијум-формијат, који су за синтезу ВВУЕФП коришћени у чврстом стању.

У досадашњим истраживањима примене комбинације поступака хемијске и механичке активације при синтези ВВУЕФП претежно су испитивана везива са 50 мас.% ЕФП, уз коришћење релативно малог броја активатора, најчешће сулфата и карбоната алкалних метала. Резултати овог истраживања би требало да дају детаљнији увид у утицај ових метода активације на везива са вишим уделом ЕФП (70 мас.%), као и опсежну анализу утицаја других активатора. У доступној литератури нема података да је за синтезу ВВУЕФП коришћена комбинација поступака механичке активације ЕФП и хемијске активације применом натријум-силиката, натријум-оксалата и калцијум-формијата као активатора, те се очекује да ће се у оквиру ове дисертације дефинисати услови синтезе, механизам хидратације и својства везива активираних применом ових метода активације.

Основни научни циљеви ове докторске дисертације били су:

- утврђивање утицаја различитих услова механичке активације ЕФП на својства и могућност примене механички активираниог ЕФП за синтезу везива са високим уделом ЕФП;
- утврђивање оптималних услова синтезе везива са високим уделом механички активираниог ЕФП;
- утврђивање оптималних услова хемијске активације везива са високим уделом механички активираниог ЕФП;
- дефинисање утицаја одабраних хемијских активатора на структуру и својства везива са високим уделом механички активираниог ЕФП;
- стицање нових сазнања о механизму хидратације везива са високим уделом ЕФП.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације састојала се из две фазе:

- 1) Оптимизација поступка механичке активације ЕФП;
- 2) Синтеза и испитивање хемијски активираних ВВУЕФП (70 % ЕФП и 30 % ПЦ).

Циљ прве фазе истраживања био је дефинисање оптималних услова механичке активације ЕФП млевењем у планетарном млину, применом различитих односа кугле/ЕФП. Анализирани су: расподела величина честица, специфична површина, морфологија и минерални састав узорка ЕФП и МАЕФП, садржај реактивног силицијум-диоксида и растворљивост у алкалном раствору. Процена реактивности узорка ЕФП у везивима са цементом извршена је на основу одређивања индекса активности и чврстоће при притиску везива ВВУЕФП, а процена реактивности узорка ЕФП у реакцији алкалне активације одређивањем чврстоће при притиску геополимера. Чврстоћа при притиску геополимера је узета као показатељ реактивности ЕФП у реакцији у раствору чија је базност нижа од базности раствора алкалних активатора. Иако је рН вредност алкалних раствора који се користе у синтези геополимера већа од рН вредности раствора у порам хемијски активираних ВВУЕФП, претпостављено је да брза и једноставна метода одређивања чврстоће при притиску геополимера може показати склоност ЕФП ка реакцији у раствору повећане базности, каква се очекује у хемијски активираним ВВУЕФП.

Као оптимални услови поступка механичке активације, тј. оптимални однос кугле/ЕФП при млевењу, одабран је однос при коме је постигнуто значајно побољшање физичко-хемијских својстава и знатно повећање реактивности ЕФП уз минимални утрошак времена и енергије.

У другој фази истраживања синтетисана су хемијски активирана ВВУЕФП са узорком ЕФП који је механички активиран под условима који су дефинисани као оптимални у првој фази истраживања. Хемијска активација ВВУЕФП извршена је применом пет одабраних хемијских активатора: натријум-сулфата, натријум-карбоната, натријум-силиката, натријум-оксалата и калцијум-формијата. Оптимална концентрација активатора утврђена је на основу резултата одређивања времена везивања пасти ВВУЕФП. Изабране су концентрације активатора при којима хемијски активирана ВВУЕФП имају слична времена везивања, при чему је време везивања хемијски активираних пасте ВВУЕФП било краће од времена везивања пасте ВВУЕФП синтетисане без додатка хемијских активатора, а дуже од времена везивања чистог ПЦ. Анализа утицаја коришћених хемијских активатора на својства ВВУЕФП извршена је мерењем времена везивања и чврстоће при притиску. Механизам хидратације хемијски активираних ВВУЕФП анализиран је на основу резултата испитивања кинетике хидратације, састава раствора у порам, минералног састава, садржаја везане воде и портландита и микроструктуре пасти ВВУЕФП.

3.1 Оптимизација поступка механичке активације ЕФП

3.1.1 Материјали

За оптимизацију поступка механичке активације ЕФП коришћена су три узорка ЕФП из две термоелектране (ТЕ) из Србије:

- два узорка ЕФП из ТЕ "Никола Тесла Б", Обреновац, ЕФП ТЕНТ 02 и ТЕНТ 08, и
- ЕФП КОЛ 02 из ТЕ "Колубара", Велики Црљани.

Угаљ који користе обе ТЕ је из истог извора, али се у њима примењује другачији степен уситњавања угља, као и другачији услови сагоревања. Узорци ЕФП ТЕНТ 02 и ТЕНТ 08 су узорковани са временским размаком од 6 месеци, како би се испитале варијације у својствима ЕФП из исте ТЕ.

За синтезу геополимера на бази ЕФП као алкални активатор коришћен је раствор натријум-силиката модула (масени однос $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) $n = 1,92$, састава: 13,51 % Na_2O , 26,00 % SiO_2 , 60,49 % H_2O (Галеника-Магмасил, Србија). Подешавање модула раствора алкалног активатора вршено је додавањем гранула NaOH (NRK INZENJERING, Србија, чистоће 98 %).

За припрему малтера ВБУЕФП и малтера за испитивање индекса активности коришћен је цемент СЕМ I 52,5 N (Našice cement d.d., Хрватска), у раду означен са СЕМ-0.

3.1.2 Поступак механичке активације

Механичка активација узорка ЕФП извршена је у планетарном млину (Fritch Pulverisette 05 102), при брзини од 380 о/мин. Коришћене су посуде и кугле од нерђајућег челика. Запремина посуда је износила 500 cm^3 , а пречник кугли 13 mm. Време млевења је износило 15 минута¹⁴². Примењени су различити односи кугле/ЕФП, и то: 3, 5, 7, 10 и 20 (Табела 3.1).

Табела 3.1 Односи кугле/ЕФП при млевењу и ознаке добијених узорка МАЕФП

Полазни узорак ЕФП	Однос кугле/ЕФП	Ознака узорка МАЕФП
ТЕНТ 02	5	ТЕНТ 02_5
	10	ТЕНТ 02_10
	20	ТЕНТ 02_20
КОЛ 02	3	КОЛ 02_3
	5	КОЛ 02_5
	7	КОЛ 02_7
	10	КОЛ 02_10
	20	КОЛ 02_20
ТЕНТ 08	3	ТЕНТ 08_3
	10	ТЕНТ 08_10

Маса кугли у посудама за млевење била је константна без обзира на однос кугле/ЕФП, што значи да се са повећањем односа кугле/ЕФП смањивао степен испуњености посуде. На тај начин, са повећањем односа кугле/ЕФП повећаван је слободан простор за кретање кугли, чиме је додатно повећаван интензитет млевења¹²⁸.

3.1.3 Синтеза везива

3.1.3.1 Синтеза малтера геополимера

Малтери геополимера су припремљени додавањем раствора активатора у воду и мешањем са ЕФП и стандардним песком. Однос ЕФП:стандардни песак износио је 1:3. Модул раствора натријум-силиката подешен је на $1,5^{198}$. Концентрација активатора код свих узорка износила је 10 % Na_2O у односу на масу ЕФП^{78,198}. Водовезивни односи малтера геополимера на бази полазних ЕФП и МАЕФП дати су у табели 3.2.

Узорци малтера су уграђени у калупе, увијени у најлон ради спречавања губитка влаге и неговани на 95°C током $24 \text{ h}^{78,198,199}$. Коришћени су калупи са по три призме димензија $160 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$. Након истека 24 h , малтерне призме су извађене из калупа и одређене су чврстоће при притиску у складу са SRPS EN 196-1²⁰⁰.

Табела 3.2 Водовезивни однос малтера геополимера

ЕФП/МАЕФП	Водовезивни однос
ТЕНТ 02	0,76
ТЕНТ 02_5	0,35
ТЕНТ 02_10	
ТЕНТ 02_20	
КОЛ 02	0,64
КОЛ 02_3	0,39
КОЛ 02_5	
КОЛ 02_7	
КОЛ 02_10	
КОЛ 02_20	
ТЕНТ 08	0,80
ТЕНТ 08_3	0,35
ТЕНТ 08_10	

3.1.3.2 Синтеза малтера ВВУЕФП

Малтери ВВУЕФП су припремљени тако што су полазни ЕФП или МАЕФП и ПЦ хомогенизовани у сувом стању у масеном односу 70:30. Затим су додати вода и стандардни песак. Однос (ПЦ+ЕФП):стандардни песак износио је 1:3. Мешање малтера је вршено у складу са SRPS EN 196-1²⁰⁰ уз додатних 120 s мешања при високој брзини ради постизања боље хомогености и обрадивости малтера^{28,201}. Такође, припремљен је и контролни малтер од чистог ПЦ (СЕМ-0) који је негован и испитиван под истим условима као и малтери ВВУЕФП.

Распростирање свежих малтера одређено је према стандарду SRPS EN 1015-3²⁰², на потресном столу. Водовезивни однос и распростирање малтера ВВУЕФП и ПЦ дати су у табели 3.3. Малтер на бази ТЕНТ 02_10 припремљен је са истим водовезивним односом као малтер на бази ПЦ (0,5²⁰⁰) и имао је врло мало распростирање (Табела 3.3). У циљу постизања боље обрадивости, остали малтери на бази МАЕФП припремљени су са водовезивним односом којим је добијен малтер чије је распростирање износило $(100 \pm 5) \%$ распростирања малтера чистог ПЦ (Табела 3.3). У малтерима припремљеним са полазним узорцима ЕФП није било могуће постићи жељено распростирање, те су они припремљени са водовезивним односом који је обезбедио лаку уградњу у калупе, без отпуштања вишка воде.

Табела 3.3. Водовезивни однос и распростирање малтера ВВУЕФП и чистог ПЦ

Ознака узорка	Састав, мас. %		Водовезивни однос	Распростирање, cm
	ЕФП/МАЕФП	ПЦ		
ТЕНТ 02	70	30	0,75	НО*
ТЕНТ 02_10			0,50	10,3
КОЛ 02	70	30	0,61	НО*
КОЛ 02_3			0,54	14,1
КОЛ 02_10			0,54	14,0
ТЕНТ 08	70	30	0,75	НО*
ТЕНТ 08_3			0,57	14,0
ТЕНТ 08_10			0,57	13,9
СЕМ-0	-	100	0,50	14,0

*није одређивано

Свежи малтери су уграђени у калупе са по три призме димензија $160\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ и неговани 24 h у влажном простору (р. в. $> 90\%$, $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$), након чега су малтерне призме извађене из калупа и враћене у влажни простор до тренутка испитивања.

3.1.3.3 *Одређивање индекса активности*

Малтерне призме за одређивање индекса активности припремљене су према захтевима стандарда SRPS EN 196-1²⁰⁰, тако што је 25 % полазног или МАЕФП и 75 % ПЦ хомогенизовано у сувом стању пре додавања воде. Водовезивни однос износио је 0,5, а однос (ПЦ+ЕФП):стандардни песак 1:3²⁰⁰. Свежи малтери су уграђени у калупе са по три призме димензија $160\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ и неговани 24 h у влажном простору (р. в. $> 90\%$, $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$), након чега су малтерне призме извађене из калупа и враћене у влажни простор до истека 28, односно 90 дана. Индекс активности се израчунава као количник чврстоће при притиску малтера припремљеног од 25 % ЕФП и 75 % ПЦ и чврстоће при притиску малтера припремљеног од 100 % ПЦ, након истог периода неговања, и изражава се у процентима⁷³. Према стандарду SRPS EN 450-1, да би се неки узорак ЕФП могао користити у припреми бетона, индекс активности мора износити најмање 75 % након 28 дана неговања, и најмање 85 % након 90 дана неговања⁷³.

3.2 Синтеза и испитивање хемијски активираних ВВУЕФП

3.2.1 Материјали

Као полазни материјали за синтезу ВВУЕФП коришћени су: узорак МАЕФП одабран у првој фази експеримента, ТЕНТ 08_3, одговарајући полазни узорак ЕФП, ТЕНТ 08, и два узорка ПЦ СЕМ I 52,5 (Našice cement d.d., Хрватска), у раду означени са СЕМ-0 и СЕМ.

За хемијску активацију ВВУЕФП коришћени су:

- натријум-сулфат, Na_2SO_4 (Sigma Aldrich, $\geq 99,0\%$),
- натријум-карбонат, Na_2CO_3 (Fisher Scientific, $\geq 99,5\%$),
- натријум-силикат, Na_2SiO_3 ("Britesil C205", PQ Corporation, састава: 53,5 % SiO_2 , 27,0 % Na_2O , 19,5 % H_2O),
- натријум-оксалат, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Centrohem, $\geq 99,0\%$),
- калцијум-формијат, $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (Sigma Aldrich, $\geq 99,0\%$).

3.2.2 Синтеза ВВУЕФП и оптимизација концентрације хемијских активатора

ВВУЕФП су припремљена мешањем узорака полазног ЕФП или МАЕФП и ПЦ, у масеном односу 70:30, у сувом стању током 5 минута. Приликом синтезе хемијски активираних везива, активатор је, у претходно одређеној концентрацији, додаван у сувом стању у хомогенизовану смешу МАЕФП и ПЦ, и хомогенизација је настављана током додатних 5 минута.

Оптимална концентрација хемијских активатора одабрана је на основу одређивања времена везивања пасти ВВУЕФП синтетисаних са различитим концентрацијама одабраних активатора, одређеног у складу са стандаром SRPS EN 196-3²⁰³. Пасте ВВУЕФП припремљене су мешањем хомогенизованог везива са одабраним концентрацијама активатора и и уз додатак количине воде потребне за постизање стандардне конзистенције²⁰³ (Табела 3.4). За синтезу пасти везива коришћен је узорак ПЦ означен као СЕМ-0, а паста ВВУЕФП синтетисана без хемијских активатора означена је са HRef'.

Табела 3.4 Састав пасти коришћених за оптимизацију концентрације активатора

Ознака пасте	Активатор		Водовезивни однос
	Врста	Концентрација (мас.%)	
CEM-0	-	-	0,30
HRef'	-	-	0,43
NaS 1 %	Na ₂ SO ₄	1	0,43
NaS 2 %		2	0,42
NaS 3 %		3	0,42
NaC 1 %	Na ₂ CO ₃	1	0,44
NaC 2 %		2	0,48
NaC 3 %		3	0,50
NaSil 1 %	Na ₂ SiO ₃	1	0,44
NaSil 2 %		2	
NaSil 3 %		3	
NaOx 2 %	Na ₂ C ₂ O ₄	2	0,43
NaOx 3 %		3	
NaOx 3,5 %		3,5	
NaOx 4 %		4	
NaOx 6 %		6	
CaFo 1 %	Ca(HCOO) ₂	1	0,43
CaFo 2 %		2	
CaFo 3 %		3	
CaFo 4 %		4	

Као оптималне концентрације хемијских активатора изабране су оне чијом применом су добијене пасте ВВУЕФП које су имале време везивања краће од времена везивања пасте HRef', а дуже од времена везивања пасте чистог ПЦ.

За синтезу узорака ВВУЕФП на којима је анализиран утицај активатора на својства и механизам реакције хидратације ВВУЕФП коришћен је други узорак цемента, исте класе чврстоће и истог произвођача (означен са СЕМ). Приликом синтезе нових узорака везива извршено је фино подешавање оптималних концентрација хемијских активатора, како би се добило жељено време везивања. Састав пасти ВВУЕФП, коришћених за детаљне анализе својстава хемијски активираних ВВУЕФП приказан је у табели 3.5. Припремљена је и паста на бази полазног ЕФП (HRef0), као и паста чистог ПЦ (CEM, Табела 3.5). Све пасте су неговане у влажном простору (р.в. > 90 %, (20 ± 2) °C).

Табела 3.5. Ознаке и састав пасти ВВУЕФП и чистог ПЦ

Ознака пасте	Састав, мас.%				Водовезивни однос
	МАЕФП	ПЦ	Активатор	Концентрација	
HRef0	70,00*	30,00	-	-	0,52
HRef	70,00	30,00	-	-	0,43
NaS	68,78	29,48	Na ₂ SO ₄	1,75	0,41
NaC	69,48	29,78	Na ₂ CO ₃	0,75	0,48
NaSil	69,30	29,70	Na ₂ SiO ₃	1,00	0,44
NaOx	67,90	29,10	Na ₂ C ₂ O ₄	3,00	0,41
CaFo	68,25	29,25	Ca(HCOO) ₂	2,50	0,41
CEM	-	100	-	-	0,29

*- полазни ЕФП

Узорци пасти ВВУЕФП за РФА су након истека 2, 7, 28 и 90 дана неговања уситњавани у авану, а затим млевени у млину (Netzsch Pulverisette) током 45 минута, уз додатак изопропанола. Изопропанол је додат у циљу уклањања слободне воде, односно заустављања даљих реакција хидратације¹¹¹. Након млевења, узорци су издвојени филтрацијом, испрани ацетоном и осушени у сушници на 50 °C¹¹¹. Узорци пасти за ТГА припремљени су тако што је око 5 g пасти негованих 2, 7 и 28 дана уситњено помоћу авана и тучка, и потопљено у 50 mL изопропанола, ради заустављања реакција хидратације¹¹⁰. Након 15 минута узорци су издвојени филтрацијом и испрани са 5 – 10 mL ацетона, а затим осушени у сушници на ~50 °C¹¹⁰ и одмах испитивани.

Малтери ВВУЕФП припремљени су на начин описан у првој фази истраживања (одељак 3.1.3.2). Малтер на бази чистог ПЦ негован је и испитиван под истим условима као малтери ВВУЕФП. Водовезивни однос малтера је изабран тако да је распростирање свежих малтера ВВУЕФП, одређено према стандарду SRPS EN 1015-3²⁰², износило $(100 \pm 5) \%$ распростирања малтера припремљеног од чистог ПЦ, припремљеног у складу са SRPS EN 196-1²⁰⁰. Малтер на бази полазног узорка ЕФП (HRef0) није било могуће припремити са жељеним распростирањем, због чега је припремљен са количином воде која је обезбедила лаку уградњу у калуп, без отпуштања вишка воде. Водовезивни односи и резултати одређивања распростирања свежих малтера дати су у табели 3.6.

Табела 3.6. Ознаке, састав и вредност распростирања свежих малтера

Ознака малтера	Састав, мас.%				Водовезивни однос	Распростирање, cm
	МАЕФП	ПЦ	Активатор	Концентрација		
CEM	-	100	-	-	0,50	14,0
HRef0	70,00*	30,00	-	-	0,75	~10,0
HRef	70,00	30,00	-	-	0,57	14,0
NaS	68,78	29,48	Na ₂ SO ₄	1,75	0,56	14,0
NaC	69,48	29,78	Na ₂ CO ₃	0,75	0,59	13,5
NaSil	69,30	29,70	Na ₂ SiO ₃	1,00	0,57	13,5
NaOx	67,90	29,10	Na ₂ C ₂ O ₄	3,00	0,57	14,5
CaFo	68,25	29,25	Ca(HCOO) ₂	2,50	0,54	13,6

*полазни ЕФП

За сваки термин одређивања чврстоће при притиску припремљен је по један калуп са по три малтерне призме димензија 160 mm × 40 mm × 40 mm. Након 24 h неговања у влажном простору (р.в. > 90 %, (20 ± 2) °C) узорци малтера су извађени из калупа и враћени у влажни простор где су неговани до тренутка испитивања.

3.3 Инструменталне методе

Хемијски састав полазних узорка ЕФП одређен је методом енергетско-дисперзивне рендгенско-флуоресцентне спектрофотометрије, уређајем ED2000 (OXFORD Instruments).

Остатак на ситу полазних узорка ЕФП одређен је тако што је по 50 g узорка просејавано на ситу отвора 63 µm, односно 20 g узорка просејавано на ситу отвора 45 µm. Процедура је поновљена по три пута за свако сито, а резултати су приказани као средња вредност три мерења.

Расподела величина честица полазних и механички активираних узорка ЕФП одређена је методом дифракције ласерске светлости (Malvern Mastersizer 2000, Malvern Panalytical), опсег величина честица које се могу измерити уређајем је од 0,02 до 2000 µm.

Специфична површина, запремина и расподела величина пора узорка ЕФП одређене су методом адсорпције-десорпције азота уређајем Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics). Пре мерења, узорци су дегазирани у вакууму 10 h на температури од 105 °C. Специфична површина узорка израчуната је коришћењем Брунауер-Емет-Телер-ове (енгл. Brunauer-

Emmett-Teller - BET) једначине. Укупна запремина пора одређена је при $p/p_0 = 0,998$, а запремина мезопора на основу десорпционе изотерме по методи Барет-Џојнер-Халенда (енгл. Barrett, Joyner, Halenda, BJH method).

Садржај реактивног SiO₂ одређен је у складу са SRPS EN 197-1²⁴ и SRPS EN 196-2²⁰⁴.

Растворљивост у алкалном раствору испитана је растварањем узорка ЕФП у раствору NaOH концентрације 7 М. Пре растварања узорци су сушени 1 h на 105 °C. Растварање је извршено при односу течност/чврсто од 40, мешањем узорка ЕФП у раствору NaOH на магнетној мешалици током 30 минута. Након мешања, добијени раствор је разблажен 200 пута и закишељен 37 % раствором хлороводоничне киселине до pH~2 како би се спречило таложење алумосиликатног гела^{205,206}. За одређивање концентрације растворених елемената коришћена је оптичка емисиона спектрометрија са индуковано спрегнутом плазмом (ОЕС-ИСП, SpectroGenesis EOP II, Spectro Analytical Instruments GmbH). За сваки узорак ЕФП, поступак је поновљен три пута и резултат је приказан као средња вредност три испитивања.

Минералозна карактеризација ПЦ, полазних и механички активираних узорка ЕФП, као и пасти везива, извршена је помоћу дифрактометра за прах RIGAKU SmartLab. Коришћено је зрачење са антикатоде бакра таласне дужине $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,54178\text{\AA}$, радни напон на цеви је износио $U = 40\text{ kV}$, а јачина струје $I = 30\text{ mA}$. Узорци су испитивани у опсегу $5 - 55^\circ 2\theta$, са кораком од $0,01^\circ$, и при брзини снимања $2^\circ/\text{min}$. За идентификацију кристалних фаза коришћен је софтвер PCPDFWIN на основу постојећих картица (JCPDS-ICDD Powder Diffraction Files).

Испитивање микроструктуре узорка ЕФП и МАЕФП извршено је методом скенирајуће електронске микроскопије (СЕМ). Коришћен је СЕМ VEGA TS 5130 MM (Tescan). Пре анализе, на узорке је напаравањем нанет танак слој злата (Mini Sputter Coater SC7620, Quorum Technologies). Микроструктура пасти испитивана је и енергетски дисперзивном спектроскопијом (ЕДС), помоћу уређаја INCAPentaFET-x3 (OXFORD Instruments). За анализу микроструктуре пасти ВВУЕФП коришћени су узорци неговани 7 дана. Пре анализе, узорци су затопљени у епокси смолу и полирани абразивним силицијум-карбидним папирима растуће финоће, уз квашење ацетоном.

Кинетика хидратације ВВУЕФП праћена је методом изотермалне калориметрије. За калориметријску анализу коришћен је изотермални калориметар TAM Air (TA Instruments). Око 5 g узорка пасти (Табела 3.5) је одмах након припреме стављано у калориметар и испитивано током 7 дана.

За одређивање *времена везивања* пасти у складу са SRPS EN 196-3²⁰³, коришћен је Викат апарат (E055N, Matest).

Чврстоће при притиску малтера мерене су помоћу уређаја E161A Matest према SRPS EN 196-1²⁰⁰. Резултати су приказани као аритметичка средина резултата одређивања чврстоће шест узорка малтера из серије од по 3 малтерне призме.

pH вредности раствора у порама пасти мерене су директно у суспензији pH-метром HI2002-02, Hanna Instruments. Суспензије су припремане тако што је око 10,0 g пасти уситњавано у авану и мешано са дестилованом водом у масеном односу 1:1²⁰⁷. Из дестиловане воде је претходно кувањем током 30 минута уклоњен CO₂. Након мешања суспензија на магнетној мешалици током 5 минута, мерена је pH вредност. Могуће грешке мерења pH вредности директно у суспензији²⁰⁸ су занемарене имајући у виду да су испитивана ВВУЕФП била врло сличног састава (Табела 3.5), те да се разлике у pH вредностима раствора у порама пасти, чије је одређивање било циљ овог експеримента, могу приписати превасходно утицају хемијских активатора.

Концентрације Ca, Si и Al у раствору у порама пасти одређене су методом ОЕС-ИСП (Avio2000, Perkin Elmer). Одређивање концентрације испитиваних елемената извршено је у суспензијама пасти негованих 2, 7 и 28 дана које су након одређивања pH вредности раствора у порама профилиране и чија је pH вредност подешена на < 2 додавањем концентроване азотне киселине, ради спречавања таложења алумосиликатног гела^{206,209}.

Термогравиметријска анализа узорка пасти је извршена тако што је, одмах након припреме узорка пасте за анализу, око 50 mg узорка стављено у уређај STA6000, Perkin Elmer. Испитивање је вршено у температурном интервалу од 40 до 1000 °C, при брзини загревања од 20 °C/min у струји аргона (проток гаса 20 mL/min). На основу добијених резултата израчунати су садржаји везане воде (ВВ) и портландита (П) у испитиваним пастама, према једначинама (3.1) и (3.2)^{91,110}.

$$ВВ = \frac{m_{50} - m_{500}}{m_{500}} \times 100 (\%) \quad (3.1)$$

$$П = \frac{ГМ_{400-450}}{m_{суб}} \times \frac{M(Ca(OH)_2)}{M(H_2O)} \times 100(\%) = \frac{m_{400} - m_{450}}{m_{500}} \times \frac{74}{18} \times 100 (\%) \quad (3.2)$$

где су: m_n – маса узорка на температури n ($n = 50, 400, 450$ и 500 °C), $ГМ_{400-450}$ – губитак масе у температурном интервалу од приближно 400 до 450 °C, а који је прецизно дефинисан на основу кривих првог извода промене масе методом тангенти, M – моларна маса.

4 РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1 Својства полазних материјала

4.1.1 Својства полазних узорака ЕФП

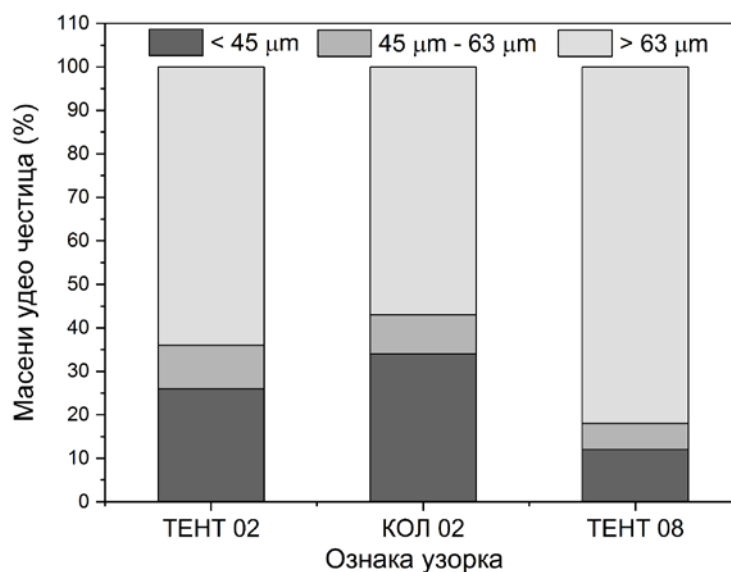
Резултати одређивања хемијског састава полазних узорака ЕФП, приказани у табели 4.1, показали су приближно исти састав, односно мале варијације у уделима главних оксида, што се може приписати истом извору угља који се користи у обе ТЕ. Сума оксида силицијума, алуминијума и гвожђа код свих узорака ЕФП је била већа од 70 %, те они према стандарду ASTM C 618⁷² припадају класи Ф, а према стандарду SRPS EN 197-1²⁴ силикатним ЕФП, будући да је код свих узорака CaO < 10,0 %²⁴.

Табела 4.1 Хемијски састав узорака ЕФП

Компонента	Састав, мас. %		
	ТЕНТ 02	КОЛ 02	ТЕНТ 08
Губитак жарењем на 1000 °C	2,59	2,01	1,60
SiO ₂	59,32	57,03	60,05
Al ₂ O ₃	21,2	21,1	17,30
Fe ₂ O ₃	7,12	7,53	7,18
CaO	6,62	7,81	8,11
MgO	0,65	0,46	1,37
SO ₃	0,40	0,70	0,17
MnO	0,07	0,30	0,02
P ₂ O ₅	0,43	0,11	0,02
TiO ₂	0,22	0,80	1,40
Na ₂ O	0,19	0,47	0,52
K ₂ O	0,79	1,54	1,36
УКУПНО	99,60	99,86	99,10
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	87,64	85,66	84,53

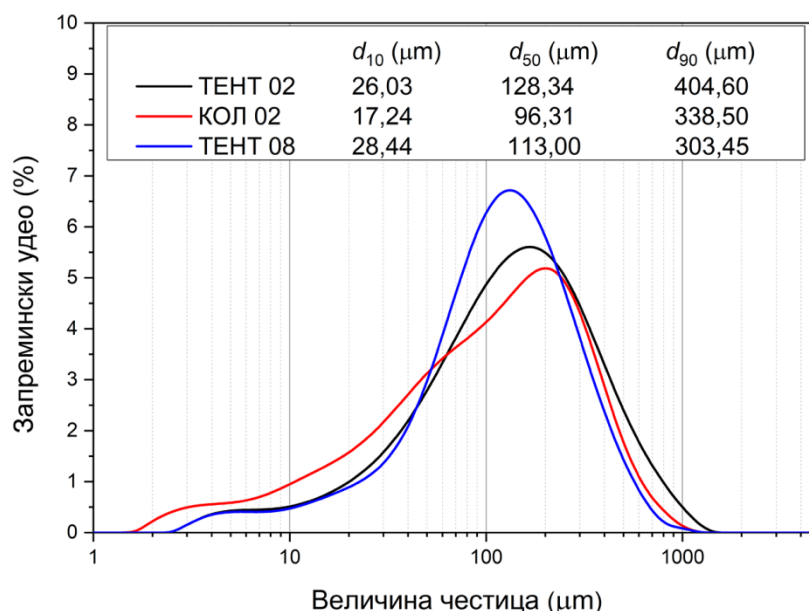
Резултати одређивања остатка на ситу показали су да су сва три узорка полазног ЕФП имала висок удео крупних честица (Слика 4.1). Највећи удео честица мањих од 45 µm имао је узорак КОЛ 02, а највећи удео честица већих и од 63 µm и од 45 µm узорак ТЕНТ 08 (Слика 4.1).

На основу вредности остатка на ситу са отворима димензија 45 µm може се видети да испитивани узорци ЕФП нису испунили захтеве стандарда који прописује својства ЕФП за примену у производњи бетона. Према стандарду SRPS EN 450-1⁷³ у категорију Н може се сврстати ЕФП чији остатак на ситу отвора 45 µm не прелази 40 %, док ЕФП категорија С мора имати мање од 12 % честица већих од 45 µm⁷³. Другим речима, за потенцијалну примену ових узорака ЕФП као састојака бетона, било би неопходно применити неку од метода механичке активације.



Слика 4.1 Остаци на ситиу полазних узорака ЕФП

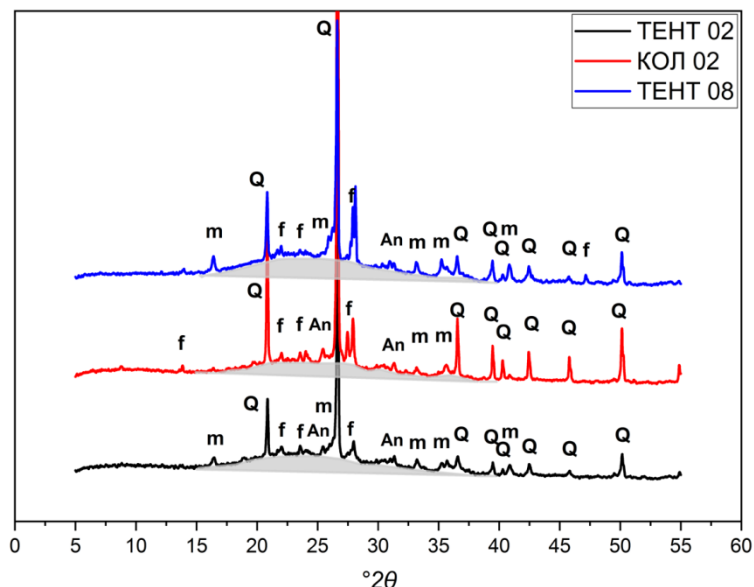
На слици 4.2 приказани су резултати одређивања расподеле величина честица полазних узорака ЕФП. Крива расподеле величина честица узорка КОЛ 02 имала је нешто другачији облик у односу на криве расподеле величина узорка ТЕНТ 02 и ТЕНТ 08 (Слика 4.2). Са леве стране максимума криве узорка КОЛ 02 уочена су три блага рамена, што је указало на постојање дискретних расподела величина честица, односно на нешто већу хетерогеност расподеле величина честица узорка КОЛ 02 у односу на узорке ТЕНТ 02 и ТЕНТ 08²¹⁰. Такође, узорак КОЛ 02 имао је најмање вредности карактеристичних пречника честица d_{10} и d_{50} , што је у складу са највећим уделом честица мањих од 45 μm у ЕФП КОЛ 02 (Слика 4.1).



Слика 4.2 Расподела величина честица полазних узорака ЕФП

Минерални састав полазних узорака ЕФП приказан је на слици 4.3. Идентификоване су кристалне фазе типичне за ЕФП: кварц (SiO_2 , #89-8934), мулит ($\text{Al}_{4,868}\text{Si}_{1,132}\text{O}_{9,566}$, #79-1452), Na-фелдспат ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; #71-1150) и анхидрит (CaSO_4 ; #74-2421)^{116,199,211}. Присуство истих кристалних фаза у свим полазним узорцима ЕФП може се објаснити тиме што обе ТЕ

користе угаљ из истог извора. Пикови кварца били су најинтензивнији на дифрактограму узорка КОЛ 02, што је вероватно последица већег садржаја кварца у узорку КОЛ 02 у односу на садржај кварца у узорцима ТЕНТ 02 и ТЕНТ 08.



Слика 4.3 Минерални састав полазних узорка ЕФП (легенда: *Q* – кварц, *m* - мулит, *f* - На-фелдспат, *An* - анхидрит)

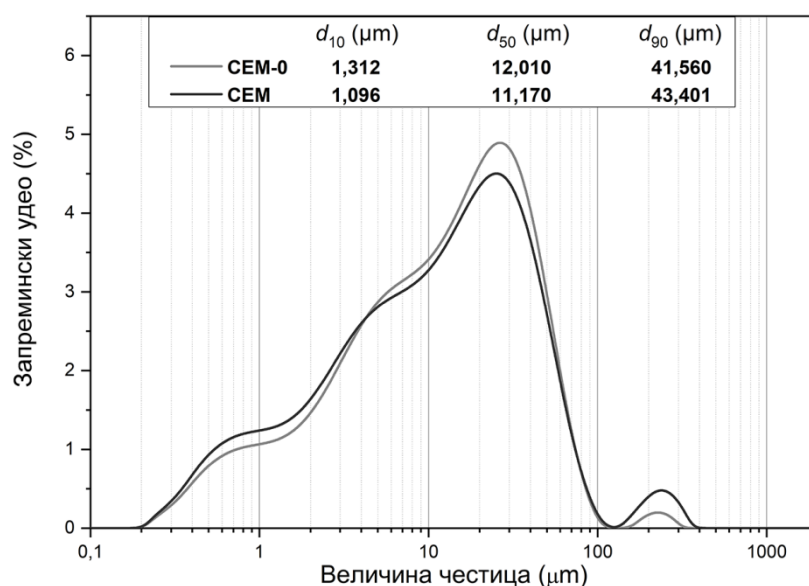
На дифрактограмима свих узорка примећено је и подизање базне линије, тзв. „брега“, између 15 и 40 °2θ, што је показатељ присуства аморфне фазе у узорцима ЕФП^{15,81,142,205,212} (сиве површине, Слика 4.3). На основу облика базне линије дифрактограма ЕФП ТЕНТ 08 може се рећи да је, међу испитиваним узорцима, овај ЕФП имао највећи удео аморфне фазе.

4.1.2 Својства узорка портланд цемента

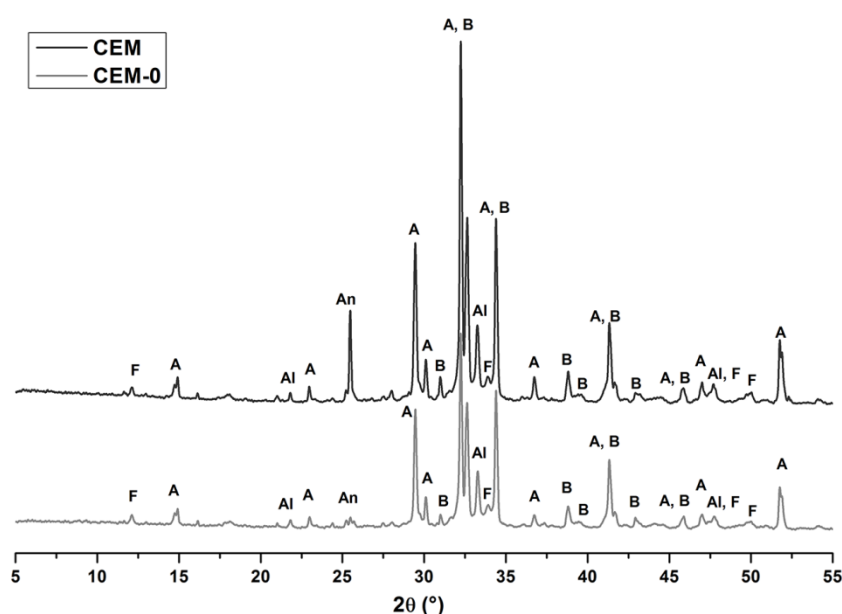
Хемијски састав узорка ПЦ, коришћених у овом раду, дат је у табели 4.2, а расподеле величине честица и минерални састав на сликама 4.4 и 4.5, редом.

Табела 4.2 Хемијски састав узорка ПЦ

Компонента	Састав, мас.%	
	СЕМ-0	СЕМ
Губитак жарењем на 1000 °C	2,77	2,99
SiO ₂	20,55	20,58
Al ₂ O ₃	4,51	4,49
Fe ₂ O ₃	3,53	2,09
CaO	64,02	63,56
MgO	0,67	1,92
SO ₃	2,80	3,00
MnO	0,16	-
P ₂ O ₅	0,05	0,03
TiO ₂	0,00	0,12
Na ₂ O	0,17	0,17
K ₂ O	0,43	0,72
УКУПНО	99,66	99,67



Слика 4.4 Расподела величина честица узорака ПЦ



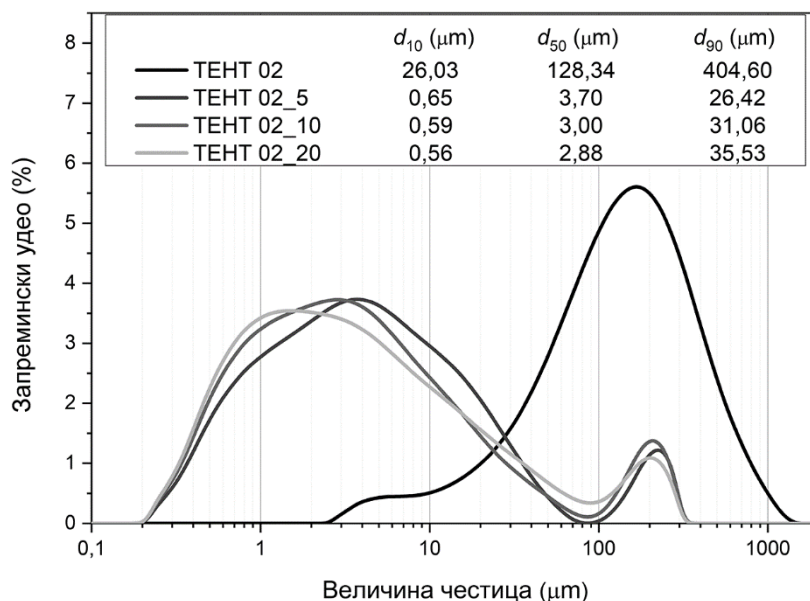
Слика 4.5 Минерални састав узорака ПЦ (легенда: *A* – алит, *B* – белит, *Al* – трикалцијум-алуминат, *F* – тетракалцијум-алумоферит, *An* – анхидрит)

Будући да су коришћени узорци ПЦ били исте класе и од истог произвођача, резултати испитивања показали су врло сличан хемијски састав (Табела 4.2), расподелу величина честица (Слика 4.4) и минерални састав (Слика 4.5) оба узорака. На дифрактограмима оба узорка цемента идентификоване су рефлексије клинкер минерала (алит #31-0301, белит #33-0302, трикалцијум-алуминат #32-0149 и тетракалцијум-алуминоферит #10-0032) и анхидрита (CaSO_4 , #74-2421). Пик који се приписује анхидриту је на дифрактограму цемента ознаке СЕМ био приметно већег интензитета него на дифрактограму узорка СЕМ-0, што је вероватно резултат веће кристаличности анхидрита додатог узорку СЕМ, будући да је садржај SO_3 у оба узорка био приближно исти (Табела 4.2).

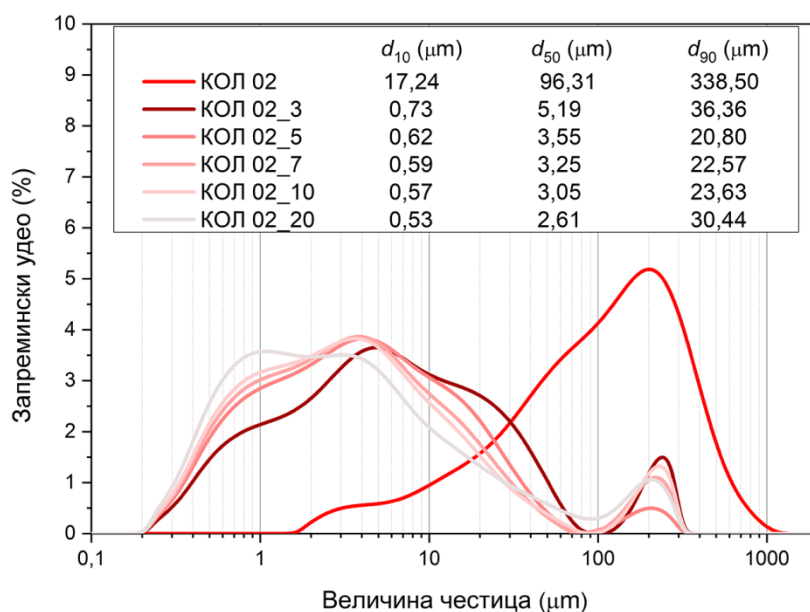
4.2 Оптимизација поступка механичке активације ЕФП

4.2.1 Утицај механичке активације на расподелу величина честица ЕФП

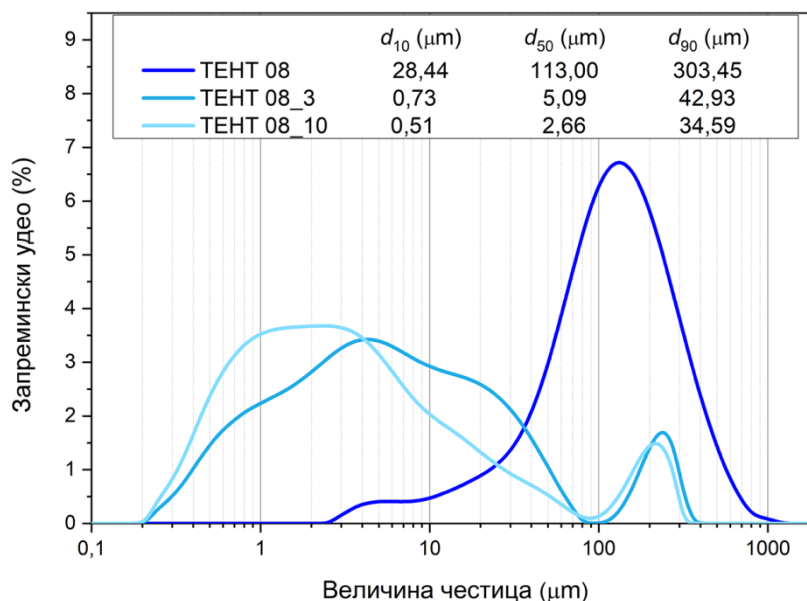
Примена поступка механичке активације млевењем, већ при најмањим односима кугле/ЕФП, довела је до изразите промене расподеле величина честица ЕФП (Слике 4.6 - 4.8). Док су се вредности d_{50} код полазних узорака ЕФП кретале између 96,31 μm (КОЛ 02) и 128,34 μm (ТЕНТ 02), вредности d_{50} МАЕФП су много мање: највећу вредност d_{50} имао је КОЛ 02_3 ($d_{50} = 5,19 \mu\text{m}$), а најмању КОЛ 02_20 ($d_{50} = 2,61 \mu\text{m}$). Пик слабог интензитета са максимумом на око 200 μm уочен је код свих узорака МАЕФП. Овај пик се може објаснити присуством несамлевених крупних честица или појавом агрегације честица¹³⁵.



Слика 4.6 Расподела величина честица полазног и механички активираних узорака ЕФП ТЕНТ 02

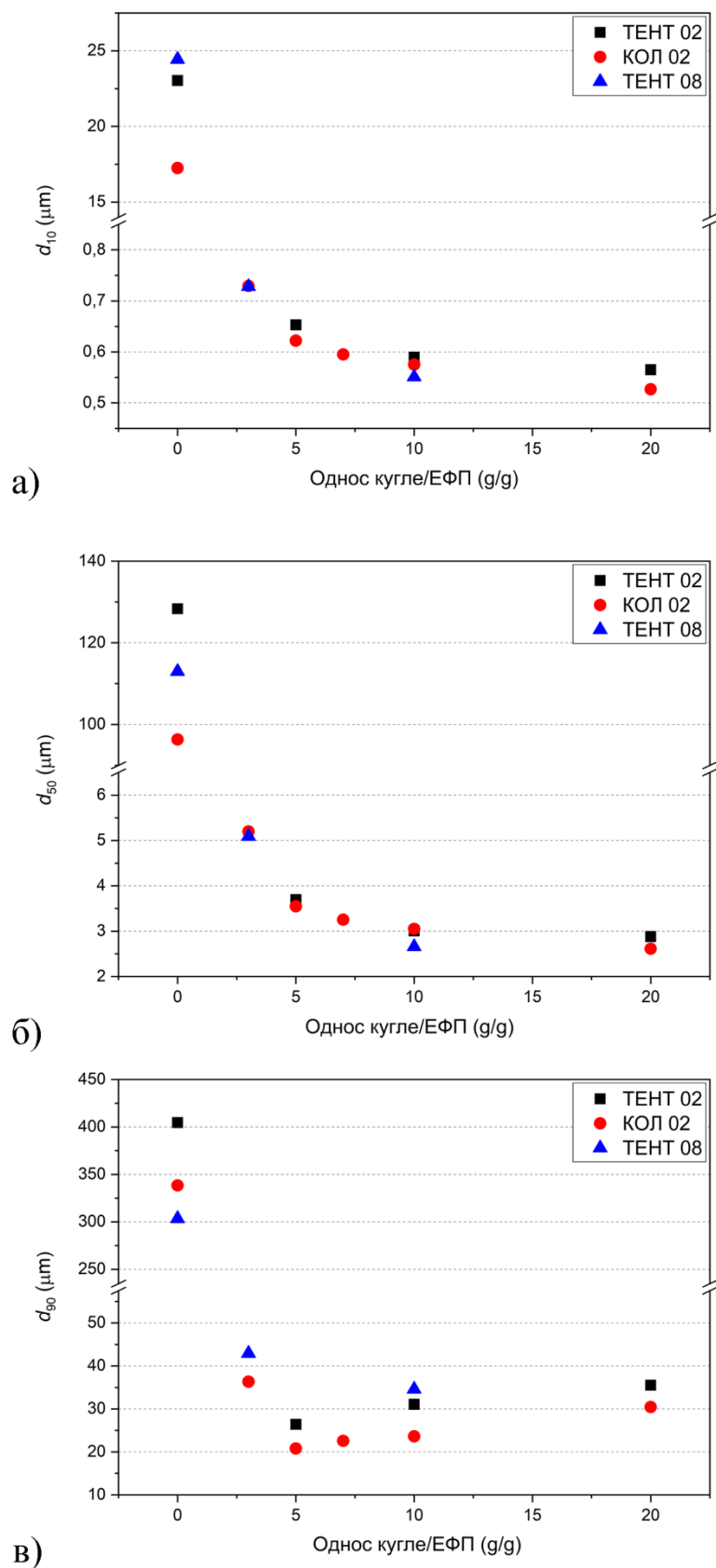


Слика 4.7 Расподела величина честица полазног и механички активираних узорака ЕФП КОЛ 02



Слика 4.8 Распореда величина честица полазног и механички активираних узорака ЕФП ТЕНТ 08

На слици 4.9 приказане су зависности карактеристичних пречника честица (d_{10} , d_{50} и d_{90}) од односа кугле/ЕФП примењених при млевењу узорака ЕФП. Са слике се може видети да је са повећањем односа кугле/ЕФП дошло до континуираног смањења вредности d_{10} и d_{50} (Слика 4.9а и б). Вредност d_{90} се смањивала након млевења полазног ЕФП са мањим односима кугле/ЕФП (3 и 5), након чега је, са повећањем односа кугле/ЕФП, уочен благи пораст вредности d_{90} (Слика 4.9в). Повећање вредности d_{90} указало је да је млевење при односима кугле/ЕФП од 3 и 5 извршено у тзв. Ритингеровој фази (Слика 4.9в)^{120,123,127}. Током млевења при већим односима кугле/ЕФП (7, 10 и 20) вероватно је дошло до адхезије честица под дејством ван дер Валсових сила и појаве агрегације, што је условило повећање вредности d_{90} ^{120,123,127} (Слика 4.9в).



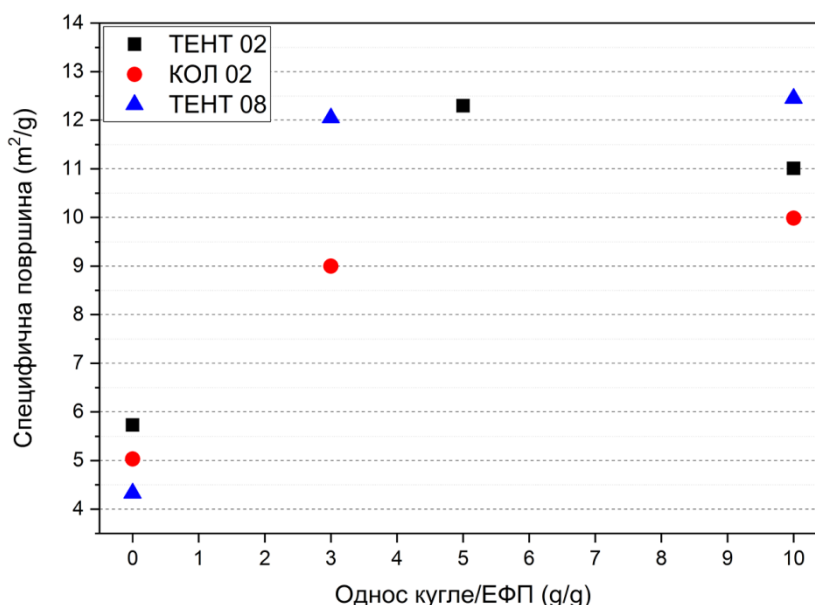
Слика 4.9 Зависност карактеристичних пречника честица ЕФП од односа кугле/ЕФП: а) d_{10} , б) d_{50} и в) d_{90}

Уочено је да су механичком активацијом ЕФП КОЛ 02 добијени узорци МАЕФП код којих су вредности d_{10} и d_{50} биле исте или чак и веће од одговарајућих вредности d_{10} и d_{50}

узорака МАЕФП ТЕНТ 02 и ТЕНТ 08 (Слика 4.9а и б), док су вредности d_{90} МАЕФП КОЛ 02 биле ниже него вредности d_{90} узорака МАЕФП ТЕНТ 02 и ТЕНТ 08 млевених под истим условима (Слика 4.9в). Један од разлога томе може бити чињеница да је млевење финијих честица, чији је удео био највећи у узорку КОЛ 02 (Слике 4.1 и 4.2), теже од млевења већих честица^{127,132,213}, односно да је ситнијих честица мања него брзина млевања крупнијих честица. Такође, РФА полазних узорака указала је да је садржај кварца, минерала велике тврдоће, био највећи у узорку КОЛ 02, што је додатно отежало млевење овог узорка^{142,214}.

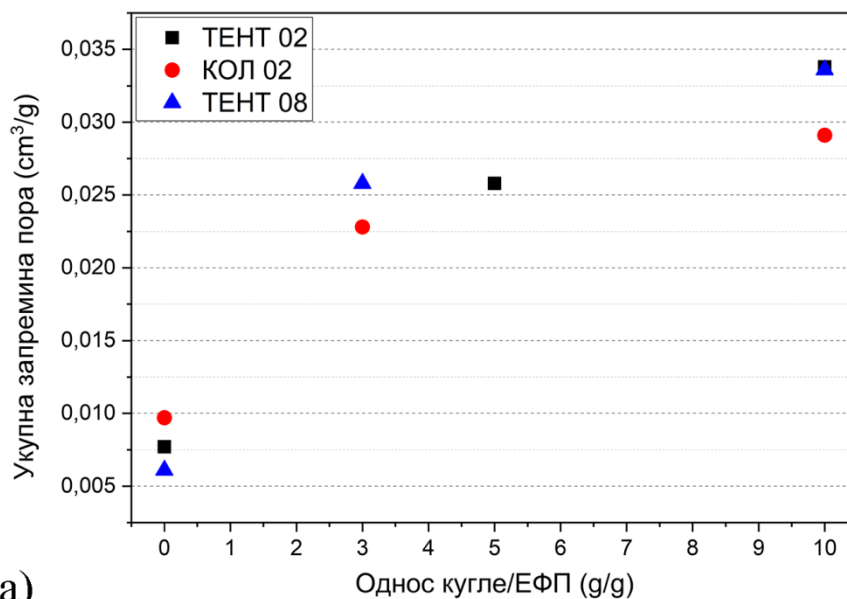
4.2.2 Утицај механичке активације на специфичну површину и порозност ЕФП

Примена поступка механичке активације довела је до повећања специфичне површине узорака ЕФП (Слика 4.10), што се може приписати смањењу величине честица, ломљењу шупљих честица чиме су ослобођене нове површине, као и настајању честица са храпавијим површинама и неправилног облика^{116,125,132,135,141}. Са слике 4.10 може се видети да повећање односа кугле/ЕФП није довело до пропорционалног повећања специфичне површине ЕФП. Штавише, са повећањем односа кугле/ЕФП са 5 на 10 приликом млевења ЕФП ТЕНТ 02 дошло је до смањења специфичне површине МАЕФП (Слика 4.10), што је вероватно последица агрегације честица, уочене анализом расподеле величина честица (Слика 4.9в).

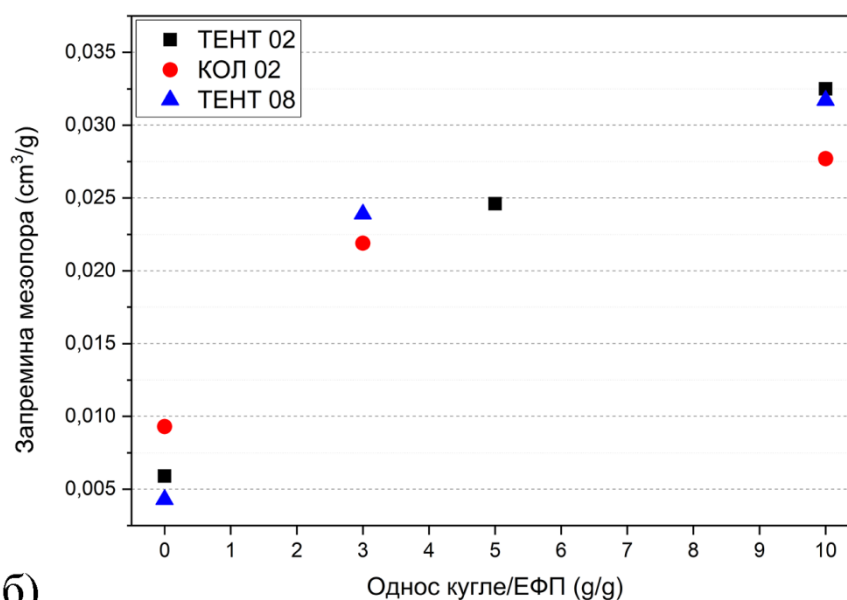


Слика 4.10 Зависност специфичне површине ЕФП од односа кугле/ЕФП

На слици 4.11 приказане су зависности укупне запремине пора и запремине мезопора испитиваних узорака ЕФП од примењених услова млевења. Са повећањем односа кугле/ЕФП при млевењу дошло је до повећања како укупне тако и запремине мезопора, при чему је до највеће промене запремине пора дошло млевењем већ при односу кугле/ЕФП 3 (Слика 4.11). Слично као и код промене расподеле величине честица (Слике 4.6-4.8), промене специфичне површине и порозности узорака ЕФП, настале као резултат примене поступка механичке активације, биле су најмање код узорка КОЛ 02 (Слике 4.10 и 4.11), што је такође вероватно последица чињенице да је узорак КОЛ 02, као узорак са најфинијим честицама, било теже самлети од узорака са крупнијим честицама^{127,132,213}. Самим тим, новонастала површина узорка КОЛ 02 била је мања у односу на новонасталу површину осталих узорака.



а)



б)

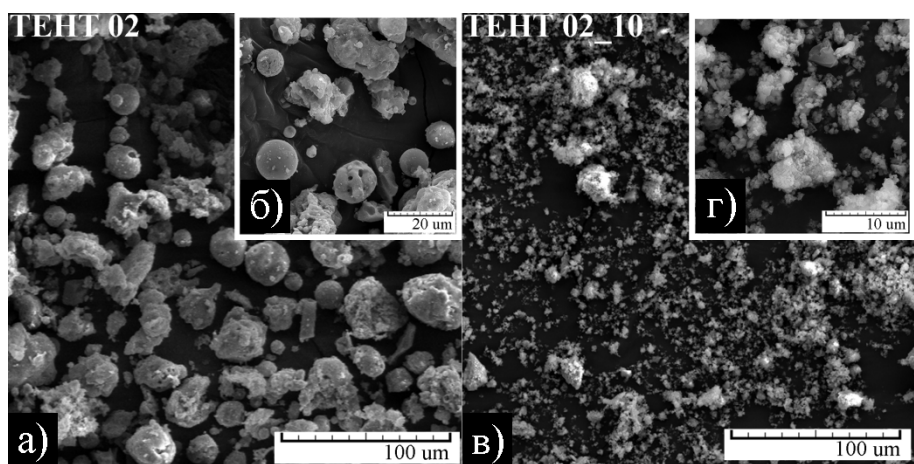
Слика 4.11 Зависност а) укупне запремине пора и б) запремине мезопора ЕФП од односа кугле/ЕФП при млевењу

4.2.3 Утицај механичке активације на морфологију ЕФП

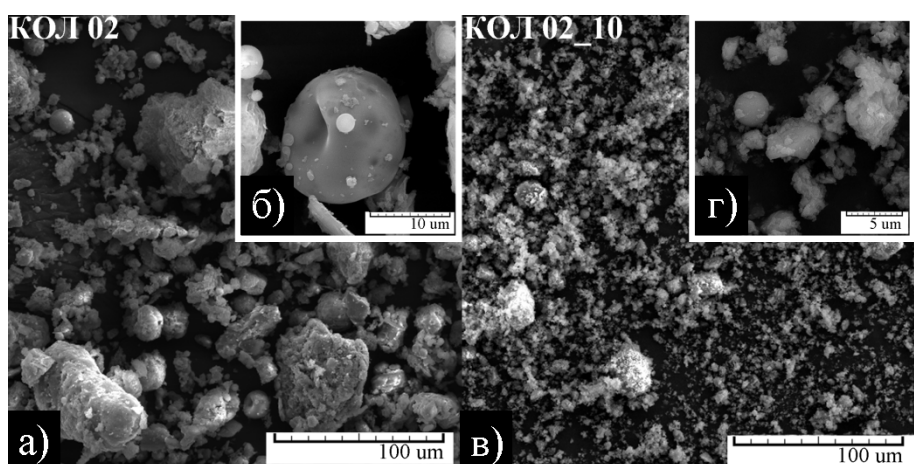
Морфологија полазних узорака ЕФП и узорака МАЕФП добијених млевењем ЕФП при односу кугле/ЕФП 10, приказана је на сликама 4.12 – 4.14.

У полазним узорцима ЕФП уочене су релативно крупне честице пречника око 50 μm , при чему је њихов удео био највећи у ЕФП ТЕНТ 08 (Слика 4.14) што је у складу са резултатима одређивања остатка на сити (Слика 4.1). Крупне честице ЕФП биле су неправилног облика и то су углавном порозне честице несагорелог угља и агрегати настали спајањем мањих честица, док су најфиније честице најчешће биле сферног облика.

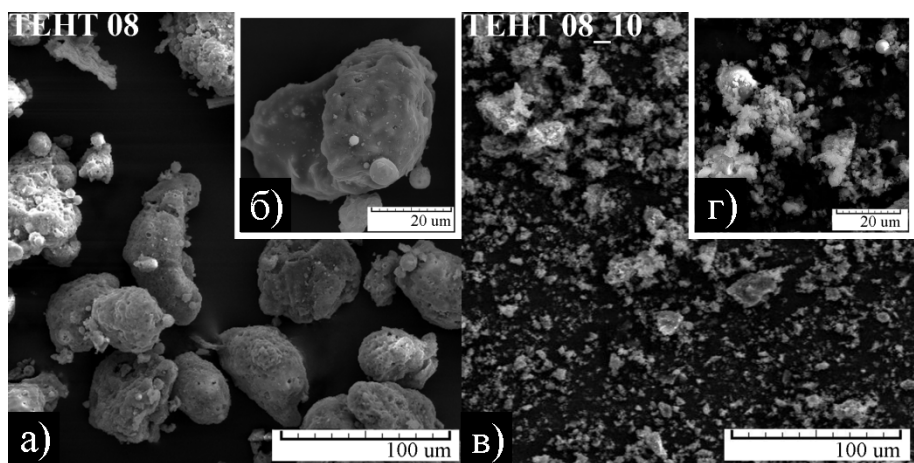
Млевење је значајно променило морфологију честица. Честице МАЕФП биле су углавном врло малих димензија (< 5 μm) и неправилног облика, али били су присутни и агрегати честица који су имали величину и преко 10 μm . Такође, уочене су и fine, несамлене честице, непромењеног сферног облика (Слике 4.12 – 4.14).



Слика 4.12 Морфологија узорака: а) ТЕНТ 02, б) детаљ са слике а), в) ТЕНТ 02_10, и г) детаљ са слике в)



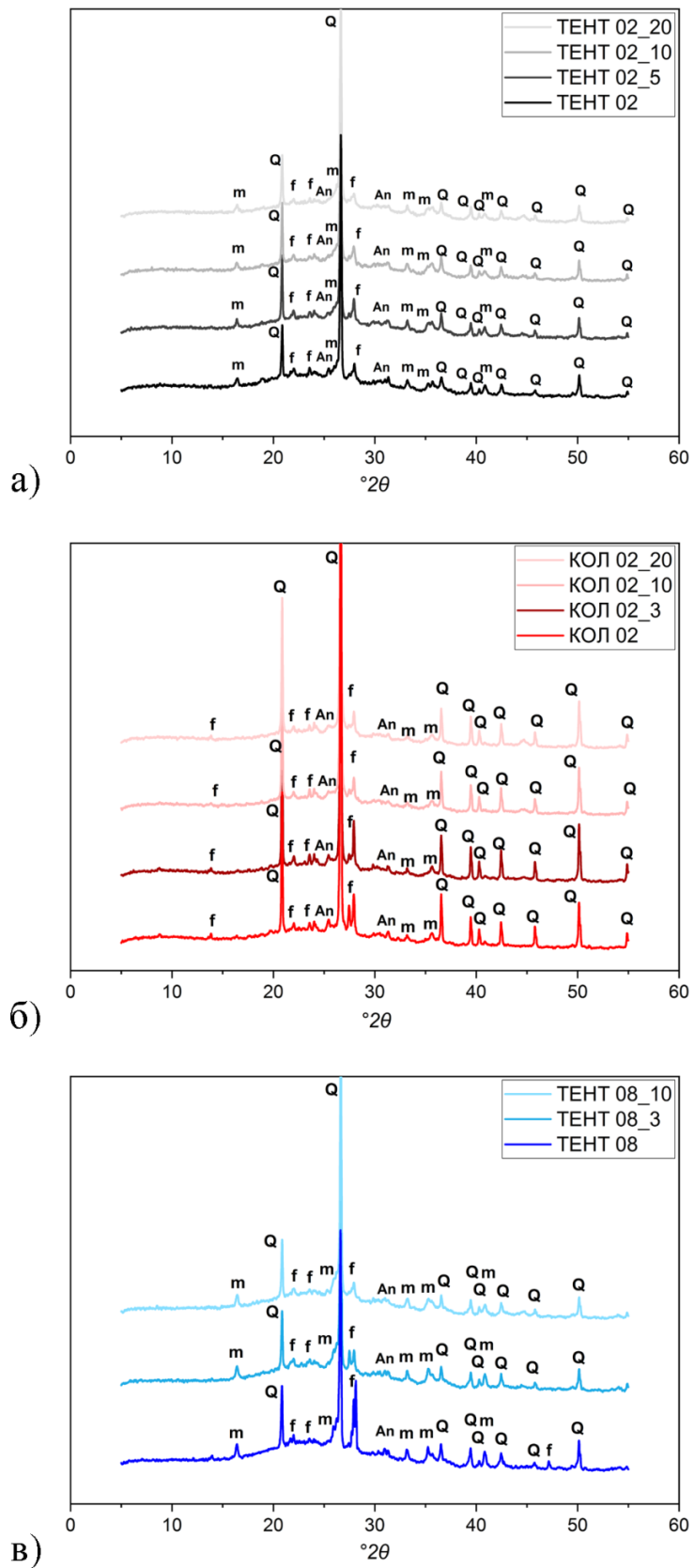
Слика 4.13 Морфологија узорака: а) КОЛ 02, б) детаљ са слике а), в) КОЛ 02_10, и г) детаљ са слике в)



Слика 4.14 Морфологија узорака: а) ТЕНТ 08, б) детаљ са слике а), в) ТЕНТ 08_10, и г) детаљ са слике в)

4.2.4 Утицај механичке активације на минерални састав ЕФП

Минерални састав узорака ЕФП и МАЕФП дат је на слици 4.15.



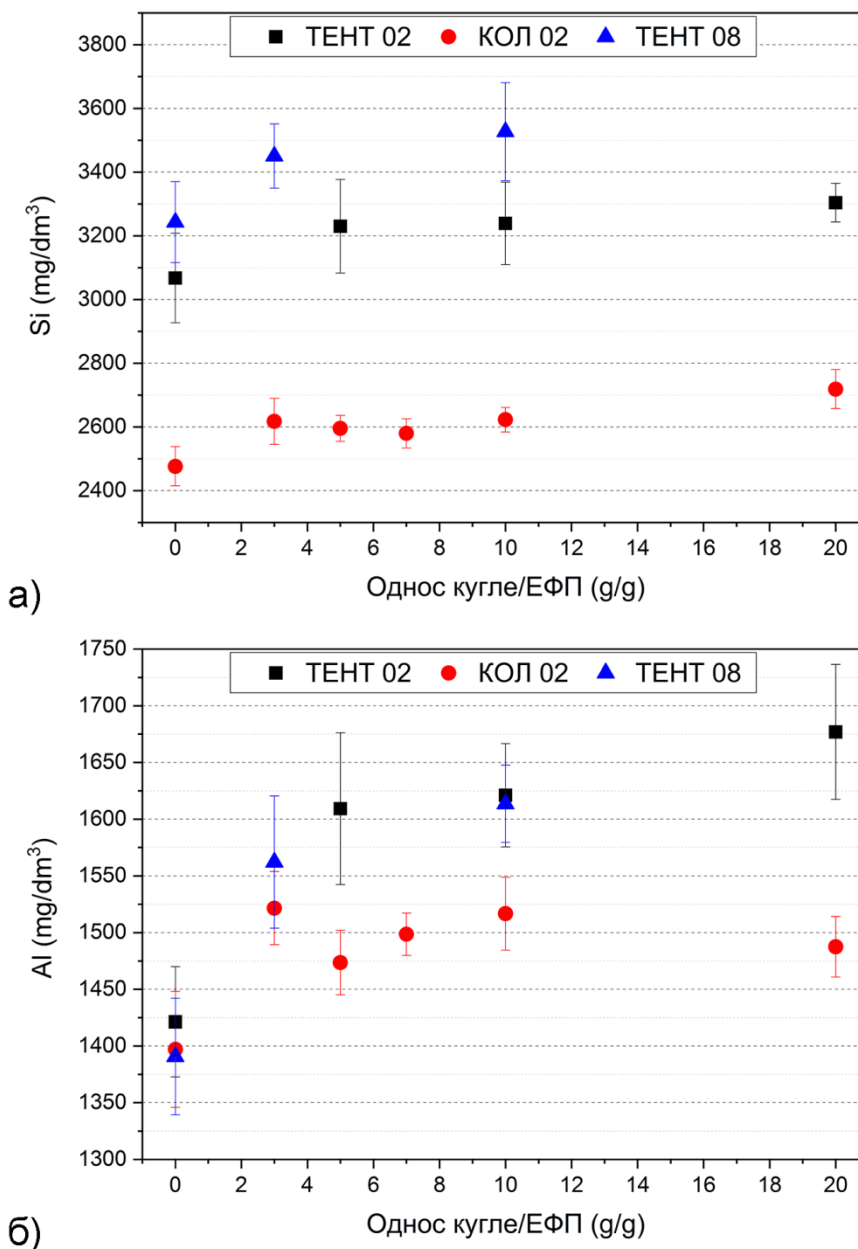
Слика 4.15 Утицај примењених услова механичке активације на минерални састав ЕФП а) ТЕНТ 02, б) КОЛ 02 и в) ТЕНТ 08 (легенда: *Q* - кварц, *m* - мулит, *f* - На-фелдспат, *An* – анхидрит)

РФА узорак МАЕФП показала је да је са порастом односа кугле/ЕФП, примењеног током поступка механичке активације, дошло до благог смањења интензитета и повећања ширине на полувисини пикова појединих кристалних фаза (Слика 4.15). Највеће промене интензитета пикова примећене су анализирањем пикова анхидрита ($25,4^\circ 2\theta$) и фелдспата ($28,0^\circ 2\theta$, Слика 4.15). Смањење интензитета и ширења дифракционих линија кристалних фаза може се објаснити смањењем величине кристалита услед појаве структурних дефеката у материјалу током процеса механичке активације^{127,215}. Чињеница да је поступак механичке активације највише утицао на смањење кристалита анхидрита и натријум-фелдспата вероватно је последица тога што ове две кристалне фазе имају мању тврдоћу у односу на кварц и мулит, будући да је теже самлети материјале веће тврдоће^{142,214}. Имајући у виду врло сличан облик базних линија дифрактограма узорак МАЕФП и одговарајућих полазних узорак, могло би се претпоставити да није дошло до значајне промене удела аморфне фазе у узорцима МАЕФП^{126,142,216}, што би могла бити последица релативно кратког времена млевења.

4.2.5 Утицај механичке активације на растворљивост ЕФП у алкалном раствору

Одређивање растворљивости ЕФП у алкалним растворима користи се као метода брзе процене реактивности и применљивости ЕФП као сировине за производњу грађевинских материјала, превасходно геополимера^{199,206,217,218,219}. Будући да примена хемијске активације ВВУЕФП углавном доводи до повећања базности раствора у порама, резултати испитивања растворљивости ЕФП у алкалном раствору могу се сматрати показатељем и склоности ЕФП ка реакцији у хемијски активираним ВВУЕФП. На слици 4.16 дате су зависности концентрације силицијума и алуминијума растворених у раствору 7 М NaOH од примењених услова механичке активације ЕФП.

Млевање свих полазних узорак ЕФП при најмањем примењеном односу кугле/ЕФП довело је до повећања концентрације Si и Al у раствору. Међутим, са повећањем односа кугле/ЕФП концентрације Al су се повећавале, док се концентрације Si нису значајно мењале (Слика 4.16). Добијени резултати могли би се објаснити чињеницом да се у алкалној средини Al-O везе лакше раскидају од Si-O веза^{74,213}. Такође, према неким ауторима, већ растворени алуминатни јони могу отежати процес растварања силиката²²⁰.



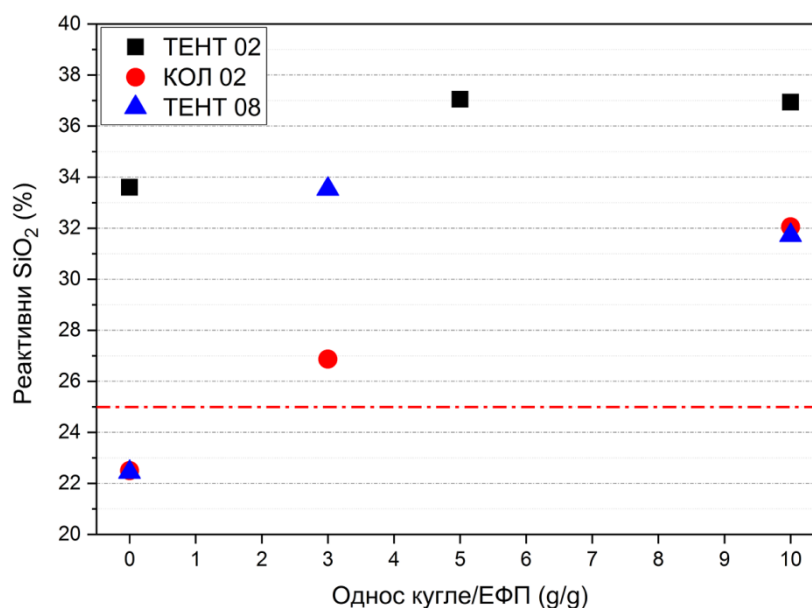
Слика 4.16 Утицај односа кугле/ЕФП на растворљивост ЕФП у 7М раствору NaOH: а) концентрација силицијума и б) концентрација алуминијума

Највише концентрације растворених Si и Al измерене су након растварања узорка МАЕФП ТЕНТ 08. Имајући у виду да се са повећањем удела аморфне фазе повећава и растворљивост узорка²¹³, добијени резултати су у складу са претпоставком да је, судећи по облику базних линија на рендгенским дифрактограмима полазних узорка ЕФП (Слика 4.3), ТЕНТ 08 имао највећи удео аморфне фазе, у поређењу са осталим узорцима ЕФП.

4.2.6 Утицај механичке активације на садржај реактивног силицијум-диоксида

Резултати одређивања садржаја реактивног SiO₂ у полазним узорцима ЕФП и узорцима МАЕФП дати су на слици 4.17. Садржај реактивног SiO₂ у ЕФП један је од захтева стандарда SRPS EN 197-1²⁴ и SRPS EN 450-1⁷³, којима се процењује могућност примене одређеног узорка ЕФП као додатка цементу и бетону, и према стандардима, мора бити већи од 25 % (испрекидана линија, Слика 4.17). Одређивање садржаја реактивног SiO₂ у полазним узорцима ЕФП показало је да узорци КОЛ 02 и ТЕНТ 08 нису испуњавали захтеве

стандарда^{24,73}. Полазни узорак ТЕНТ 02 имао је знатно већи садржај реактивног SiO_2 у односу на остале полазне узорке (Слика 4.17).



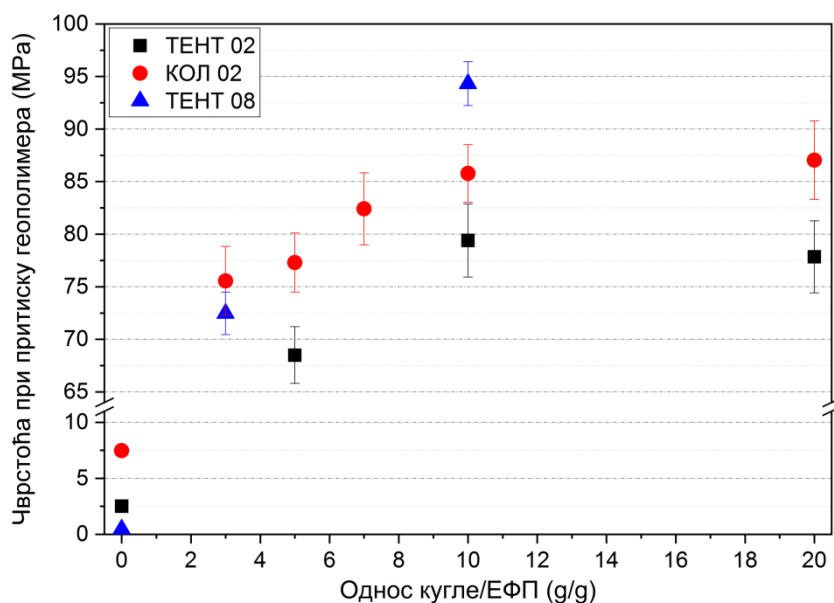
Слика 4.17 Зависност садржаја реактивног силицијум-диоксида од односа кугле/ЕФП

Применом поступка механичке активације, повећан је садржај реактивног SiO_2 у сва три узорка ЕФП, и сви узорци МАЕФП садржали су више од 25 мас.% реактивног SiO_2 (Слика 4.17). Примећено је и да међу механички активираним узорцима ТЕНТ 02, млевеним при различитим односима кугле/ЕФП, није постојала значајна разлика у садржају реактивног SiO_2 , као и да је садржај реактивног SiO_2 био нешто мањи у узорку ТЕНТ 08_10 него у узорку ТЕНТ 08_3. Већи садржај реактивног SiO_2 у МАЕФП, у односу на полазне узорке ЕФП, вероватно је резултат веће растворљивости МАЕФП захваљујући већој специфичној површини механички активираних узорка¹⁴², будући да се садржај реактивног SiO_2 у ЕФП одређује растварањем ЕФП у хлороводоничној киселини и калијум-хидроксиду²⁰⁴.

4.2.7 Утицај механичке активације на механичка својства везива на бази ЕФП

4.2.7.1 Чврстоћа при притиску малтера геополимера

Чврстоће при притиску малтера геополимера на бази полазних узорка ЕФП биле су врло мале, што је указало на врло слабу реактивност полазних узорка ЕФП у реакцији алкалне активације (Слика 4.18). Од испитиваних геополимера, највећу чврстоћу при притиску (7,5 МПа) имао је геополимер на бази ЕФП КОЛ 02, што би могао бити резултат већег удела финијих честица у узорку КОЛ 02 него у осталим узорцима ЕФП^{16,116,123} (Слика 4.6), као и чињенице да је малтер геополимера КОЛ 02 припремљен са најнижим водовезивним односом^{142,221} (Табела 3.2). Имајући у виду да је РФА указала да је од полазних узорка ЕФП узорак ТЕНТ 08 имао највећи удео аморфне фазе (најизраженији „брег“ на базној линији дифрактограма, Слика 4.3), могло се очекивати да ће геополимер на бази овог узорка имати највећу чврстоћу^{142,205}. Међутим, највероватније због најмањег удела финих честица (Слика 4.1) и најмање специфичне површине узорка ЕФП ТЕНТ 08 (Слика 4.10), геополимер ТЕНТ 08 имао је најмању чврстоћу¹⁶ (Слика 4.18).



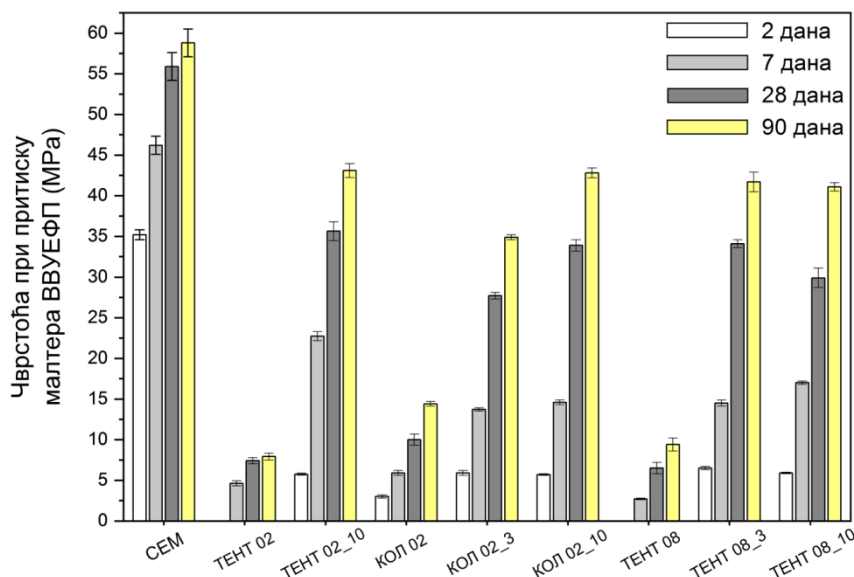
Слика 4.18 Зависност чврстоће при притиску геополимера од односа кугле/ЕФП

Чврстоће при притиску геополимера на бази МАЕФП биле су значајно веће од чврстоће при притиску геополимера синтетисаних од полазних ЕФП, и то већ након примене најмањих односа кугле/ЕФП при млевењу (3 и 5, Слика 4.18), на основу чега се може закључити да је захваљујући поступку механичке активације значајно повећана реактивност ЕФП у реакцији алкалне активације^{126,134,142,146}. Повећање односа кугле/ЕФП примењеног приликом поступка механичке активације позитивно је утицало на чврстоће малтера геополимера. Чврстоће при притиску малтера геополимера припремљених од МАЕФП самлевених при односу кугле/ЕФП 3 износиле су 75 - 90% чврстоће малтера геополимера синтетисаних са МАЕФП добијеним применом односа кугле/ЕФП 10. Такође, чврстоће малтера геополимера припремљених од узорка ЕФП механички активираних при односу кугле/ЕФП 20 биле су врло сличне, и чак и нешто мање него чврстоће малтера припремљених од узорка МАЕФП самлевених при односу кугле/ЕФП 10, што се може објаснити малом разликом у расподели величина честица МАЕФП млевених при односима кугле/ЕФП 10 и 20 (Слике 4.6 и 4.7) и појавом агрегације честица самлевених при односу кугле/ЕФП 20 (Слика 4.9в). Наиме, агрегација честица доводи до смањења специфичне површине ЕФП, те смањења реактивности ЕФП у реакцији алкалне активације, што има негативан утицај на чврстоће геополимера^{16,123,142}.

4.2.7.2 Чврстоћа при притиску малтера ВВУЕФП

На слици 4.19 приказани су резултати одређивања чврстоће при притиску малтера ВВУЕФП (70 мас.% ЕФП у везиву), припремљених са полазним ЕФП и МАЕФП. Чврстоће при притиску малтера ВВУЕФП припремљених са полазним узорцима ЕФП чак ни након 90 дана нису прелазиле 15 МПа, што је у сагласности са резултатима других истраживања и, између осталог, објашњава се ефектом разблажења цемента и већом порозношћу пасти на бази полазних узорка ЕФП, у односу на пасте чистог ПЦ^{91,92,94,171,222}.

Чврстоће малтера на бази МАЕФП након 2 дана износиле су око 6 МПа, док је након 28 дана неговања позитиван утицај примене поступка механичке активације ЕФП био је још израженији (Слика 4.19).



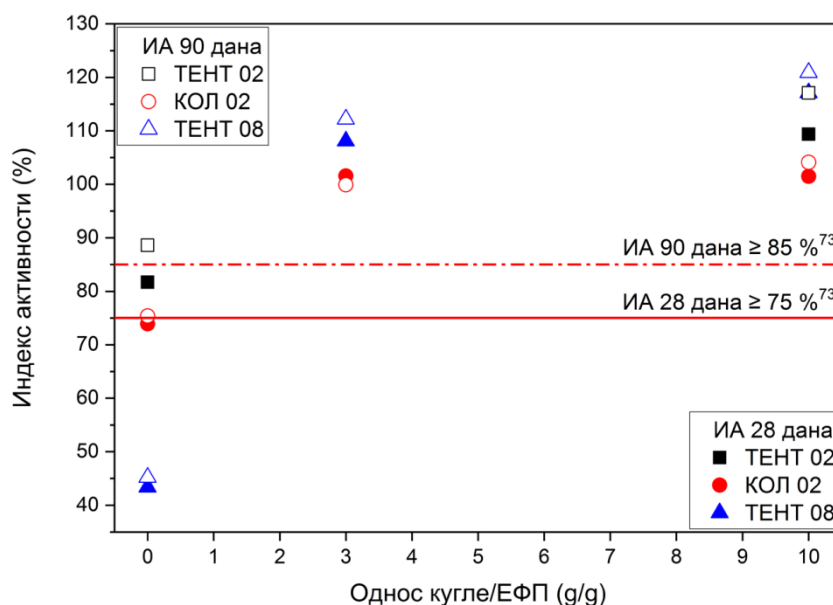
Слика 4.19 Чврстоће при притиску малтера ВВУЕФП на бази полазних ЕФП и МАЕФП

Млевање при односу кугле/ЕФП 3 довело је до значајног повећања реактивности ЕФП у ВВУЕФП. Чврстоће малтера припремљеног са узорком КОЛ 02_3 након 28 дана неговања биле око три пута веће у односу на чврстоће малтера припремљеног са полазним узорком КОЛ 02, а са повећањем односа кугле/ЕФП на 10 дошло је и до даљег повећања чврстоће малтера ВВУЕФП (Слика 4.19). Чврстоће малтера припремљеног са узорком ТЕНТ 08_3 након 28 дана неговања биле су око пет пута веће у односу на чврстоће малтера припремљеног са ЕФП ТЕНТ 08. Примећено је да је малтер на бази ЕФП ТЕНТ 08_10 имао мање чврстоће при притиску после 28 и 90 дана неговања у поређењу са малтером на бази узорка ТЕНТ 08_3 (Слика 4.19). Будући да је претходна анализа показала мањи садржај реактивног SiO_2 у узорку ТЕНТ 08_10 него у ТЕНТ 08_3 (Слика 4.17), може се претпоставити да садржај реактивног SiO_2 игра битну улогу у развоју чврстоће малтера ВВУЕФП.

Сви малтери на бази МАЕФП самлевених при односу кугле/ЕФП 10, тј. ТЕНТ 02_10, КОЛ 02_10 и ТЕНТ 08_10, након 28 дана неговања имали су више од 50 %, а након 90 дана више од 60 % чврстоће малтера чистог ПЦ. Највеће чврстоће малтера припремљених са МАЕФП ТЕНТ 02_10 могу се објаснити најмањим водовезивним односом коришћеним у припреми овог малтера (Табела 3.3). Међутим, после 90 дана неговања чврстоће свих малтера припремљених са МАЕФП млевеним под истим условима имале су сличне вредности (Слика 4.19).

4.2.7.3 Индекс активности

Према дефиницији стандарда SRPS EN 450-1⁷³: „Индекс активности представља однос (у процентима) између притисне чврстоће стандардних малтерских епрувета, направљених са 75 % цемента за испитивање плус 25 % масе летећег пепела, и притисне чврстоће стандардних малтерских епрувета направљених од 100 % цемента за испитивање, исте старости при испитивању“. Исти стандард⁷³ прописује да индекс активности након 28 дана и након 90 дана не сме да буде мањи од 75 %, односно 85 %, редом (црвене линије, Слика 4.20).



Слика 4.20 Индекс активности полазних ЕФП и МАЕФП

Резултати одређивања индекса активности, дати на слици 4.20, показали су да је од полазних узорака ЕФП једино ТЕНТ 02 испуњавао захтеве стандарда, док су сви узорци МАЕФП имали вредности индекса активности веће од захтеваних⁷³. Примећено је и да су разлике у индексима активности између узорака млевених при односу кугле/ЕФП 3 и 10 биле мале, односно да повећање односа кугле/ЕФП, примењеног при млевењу ЕФП, са 3 на 10, није довело до значајног повећања чврстоће при притиску после 28 и 90 дана неговања, тј. до значајног повећања реактивности ЕФП у везиву са 25 % ЕФП.

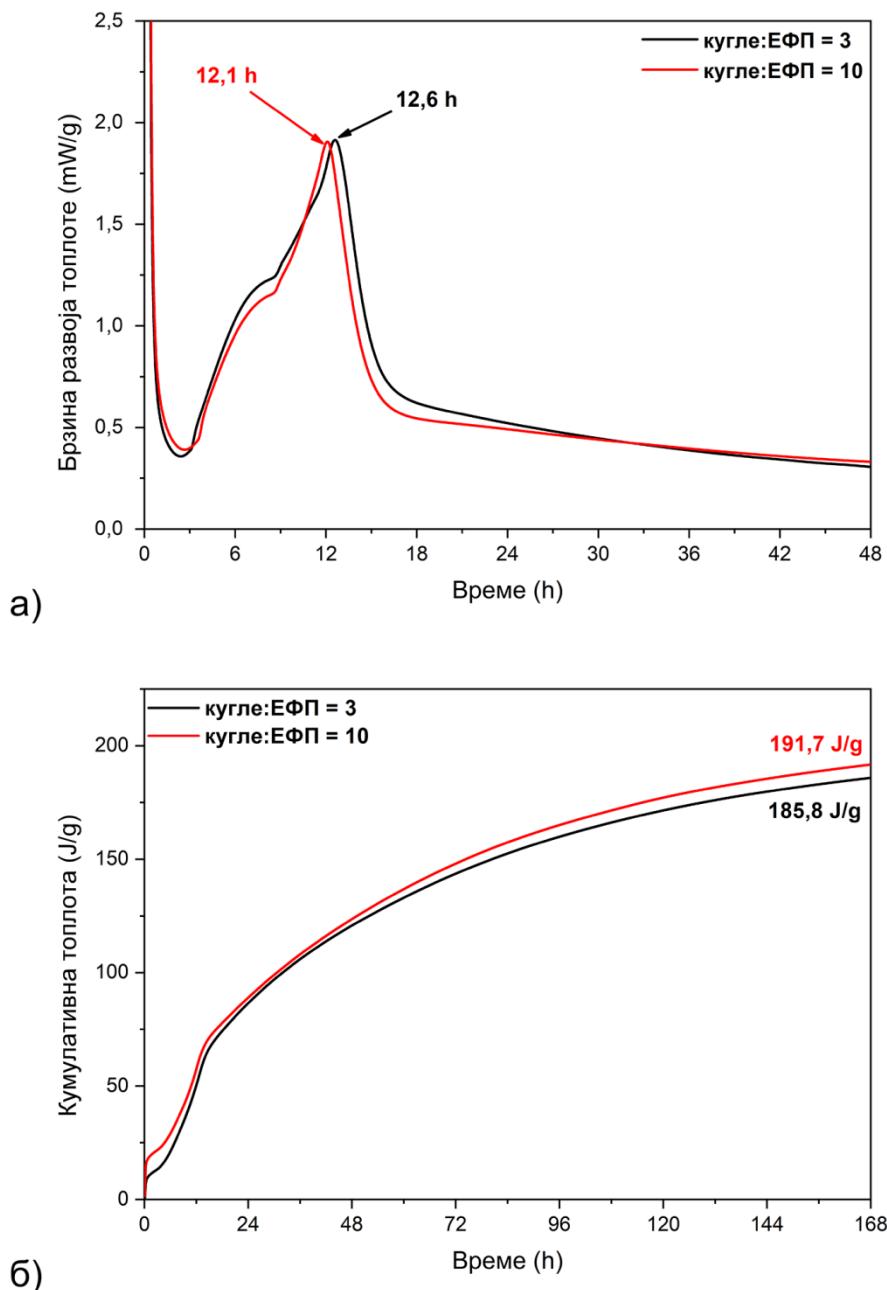
Вредности индекса активности веће од 100 %, односно веће чврстоће малтера са 25 % МАЕФП него чврстоће малтера на бази 100 % цемента, исте старости, указали су на значајан допринос механичке активације ЕФП развоју чврстоће везива. Повећање вредности индекса активности захваљујући примени поступка механичке активације ЕФП може се објаснити убрзавањем хидратације ПЦ услед велике специфичне површине МАЕФП (ефекат пуниоца) и интензивним одигравањем пуцоланске реакције између МАЕФП и портландита, насталог хидратацијом цемента (пуцолански ефекат), чиме се повећава количина производа хидратације и добија компактнија структура и већа чврстоћа материјала^{132,223}.

4.2.8 Одабир оптималних услова механичке активације ЕФП

Као оптимални услови поступка механичке активације, односно оптималан однос кугле/ЕФП при млевењу ЕФП, у оквиру ове дисертације дефинисан је однос кугле/ЕФП при ком се постиже значајно побољшање физичко-хемијских својстава и знатно повећање реактивности ЕФП уз минимални утрошак времена и енергије.

Извршена испитивања су показала да је већ при односу кугле/ЕФП 3 дошло до изразитог побољшања својстава ЕФП, као и анализираних везива. Установљено је да узорци МАЕФП добијени млевењем при већим односима кугле ЕФП нису имали значајно боља својства у односу на узорке добијене млевењем при односу кугле/ЕФП 3. Испитивање чврстоће геополимера показало је да су чврстоће малтера на бази МАЕФП самлевених при односу кугле/ЕФП 3 износиле 75 - 90% чврстоће малтера на бази одговарајућих узорака самлевених при односу 10. Код везива са цементом, разлике међу чврстоћама малтера припремљених са узорцима МАЕФП добијених млевењем при односу кугле/ЕФП 3 и 10 биле су још мање. Како би се анализирао утицај повећања односа кугле/ЕФП са 3 на 10 на кинетику хидратације ВВУЕФП, додатно је испитана и кинетика хидратације везива са високим уделом узорака ТЕНТ 08_3 и ТЕНТ 08_10. Резултати додатног испитивања су

показали да су оба везива имала врло сличну брзину развоја топлоте хидратације (Слика 4.21а), као и врло сличну кумулативну топлоту хидратације током првих 7 дана (Слика 4.21б), на основу чега је утврђено да повећање односа кугле/ЕФП при млевењу ЕФП није имало значајног утицаја на кинетику хидратације ВВУЕФП.



Слика 4.21 а) Брзина развоја топлоте хидратације и б) кумулативна топлота хидратације везива са високим уделом МАЕФП млевоног при односу кугле/ЕФП 3 и 10

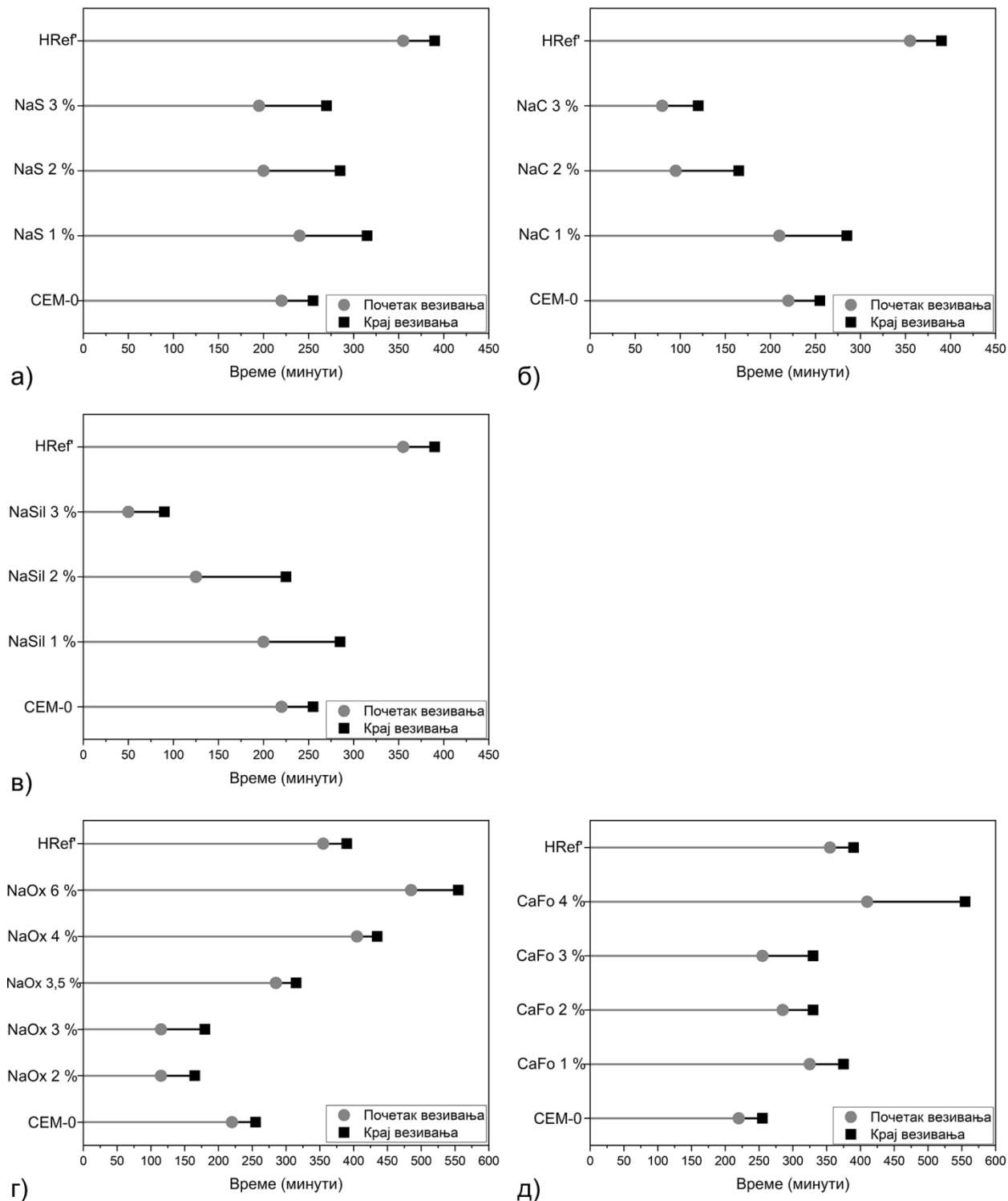
Узимајући у обзир побољшање својстава и повећање реактивности ЕФП са једне, и економичности и ефикасности млевења, са друге, на основу добијених резултата закључено је да су оптимални услови механичке активације ЕФП остварени млевењем при односу кугле/ЕФП 3.

Као полазни узорак МАЕФП у другој фази истраживања коришћен је узорак ТЕНТ 08_3, будући да је, у односу на узорак КОЛ 02_3, показао супериорнија својства, и то већу специфичну површину (Слика 4.10), већу растворљивост у алкалном раствору (Слика 4.16), већи садржај реактивног SiO_2 (Слика 4.17), као и већу вредност индекса активности (Слика 4.20) и чврстоће при притиску ВВУЕФП (Слика 4.19).

4.3 Карактеризација ВВУЕФП

4.3.1 Оптимизација концентрације хемијских активатора

Резултати испитивања времена везивања пасте ВВУЕФП са различитим концентрацијама хемијских активатора (Табела 3.4) дати су на слици 4.22.



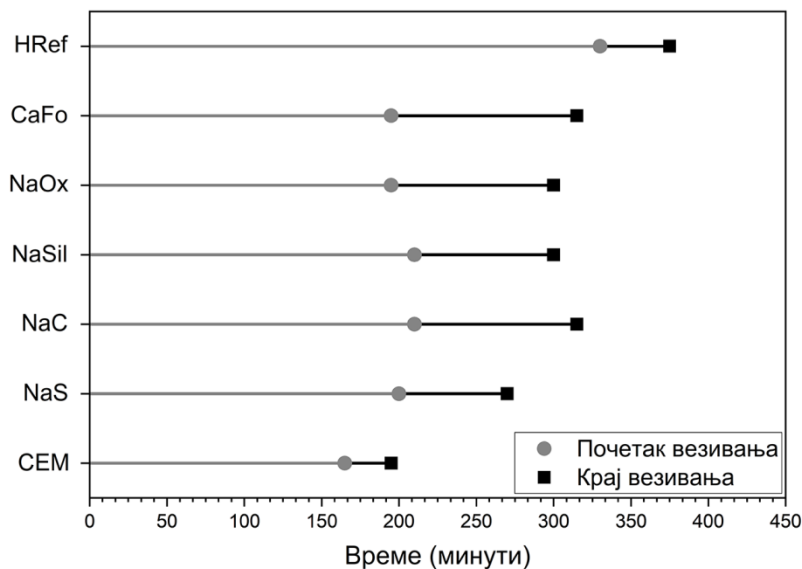
Слика 4.22 Резултати одређивања времена везивања пасте ВВУЕФП хемијски активираних применом: а) натријум-сулфата, б) натријум-карбоната, в) натријум-силиката, г) натријум-оксалата, и д) калцијум-формијата

Будући да су као оптималне концентрације хемијских активатора биране оне концентрације чијом применом су добијене пасте ВВУЕФП које су имале време везивања краће од времена везивања пасте ВВУЕФП синтетисане без додатка хемијских активатора, а дуже од времена везивања пасте чистог ПЦ, на основу добијених резултата установљено је да је оптимална концентрација натријум-сулфата, натријум-карбоната и натријум-силиката била око 1 %, натријум-оксалата око 3,5 % и калцијум-формијата од 2 до 3 %.

4.3.2 Време везивања ВВУЕФП

На слици 4.23 приказани су резултати одређивања времена везивања пасте ВВУЕФП припремљених са претходно дефинисаном оптималном концентрацијом хемијских активатора, и пасте чистог ПЦ. Код пасте на бази полазног ЕФП (HRef0) почетак везивања није уочен ни после 24 h, што се може приписати високом уделу слабо реактивног ЕФП и ниском уделу ПЦ у везиву. Наиме, будући да је процес везивања последица настајања хидратних гелова⁹³, услед слабе реактивности полазног узорка ЕФП, може се сматрати да до везивања ВВУЕФП доводи превасходно C-S-H гел настао хидратацијом ПЦ. Имајући у виду низак удео ПЦ у везиву, очекивано је и споро везивање пасте ВВУЕФП. Такође, повећан ефективни водоцементни однос додатно продужава време везивања ВВУЕФП⁸⁹. Повећање ефективног водоцементног односа последица је чињенице да због високог удела у везиву, ЕФП вероватно не учествује у реакцијама током првих сати хидратације, те самим тим не троши воду, услед чега је више воде доступно за реакције хидратације ПЦ.

Као што се са слике 4.23 може видети, примена поступка механичке активације ЕФП довела је до повећања реактивности ЕФП, што је допринело скраћењу времена везивања ВВУЕФП. Краће време везивања везива припремљеног са МАЕФП у односу на време везивања ВВУЕФП на бази полазног ЕФП могло би се објаснити већом специфичном површином МАЕФП, услед чега је обезбеђена већа концентрација центара нуклеације за таложње C-S-H гела, који доводи до везивања пасте везива.



Слика 4.23 Време везивања ВВУЕФП са и без додатка хемијских активатора и чистог ПЦ

Оптимизацијом концентрације одабраних хемијских активатора добијена су везива чија су времена везивања била између времена везивања чистог ПЦ и ВВУЕФП синтетисаног без примене активатора (Слика 4.23). Почетна времена везивања свих хемијски активираних везива износила су (200 ± 10) минута, а крајња (295 ± 30) минута. Имајући у виду слабу реактивност ЕФП у првим сатима хидратације везива, краће време везивања хемијски активираних ВВУЕФП, у поређењу са неактивираним везивом, може се приписати утицају активатора на процес хидратације ПЦ¹⁵¹. Настајање C-S-H гела, који има кључну улогу у

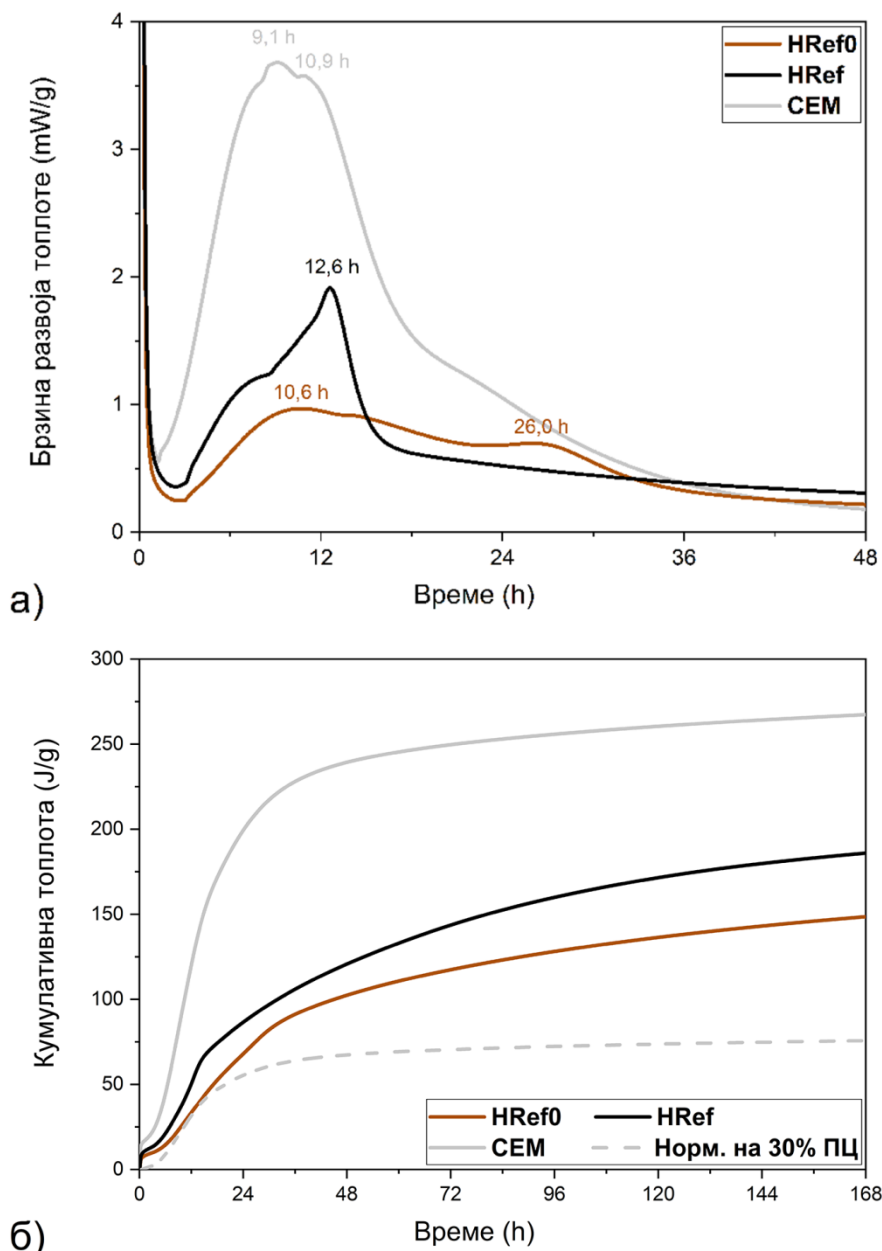
процесу везивања⁹³, очигледно је било интензивирано у хемијски активираним везивима, односно, примена хемијских активатора у синтези ВВУЕФП довела је до убрзања реакција хидратације ПЦ.

4.3.3 Топлота хидратације ВВУЕФП

Резултати калориметријске анализе ВВУЕФП и чистог ПЦ приказани су на сликама 4.24 – 4.26. Ради лакшег прегледа и анализе, резултати су подељени у три групе. Прва група обухвата резултате испитивања кинетике хидратације чистог ПЦ (СЕМ), ВВУЕФП синтетисаног са полазним ЕФП (HRef0) и ВВУЕФП синтетисаног са МАЕФП (HRef, Слика 4.24). Анализом ове групе резултата добијен је увид у разлику у кинетици хидратације чистог ПЦ и ВВУЕФП, као и у утицај механичке активације ЕФП на реакцију хидратације ВВУЕФП. Друга група обухвата резултате испитивања кинетике хидратације везива са високим уделом МАЕФП која су активирана применом соли неорганских киселина као хемијских активатора, односно натријум-сулфата, натријум-карбоната и натријум-силиката (Слика 4.25). У трећој групи анализирани су резултати испитивања кинетике хидратације везива са високим уделом МАЕФП која су хемијски активирана додатком соли органских киселина, односно натријум-оксалата и калцијум-формијата (Слика 4.26).

Дужи индукциони период, мањи нагиб калориметријске криве у периоду убрзавања и мања максимална брзина развоја топлоте везива HRef0, у поређењу са резултатима калориметријске анализе везива СЕМ, указали су на знатно спорију хидратацију ВВУЕФП у односу на чист ПЦ (Слика 4.24)^{89,91,95,104}. На основу повећања нагиба калориметријске криве у периоду убрзавања и повећања максималне брзине развоја топлоте везива HRef у односу на HRef0 (Слика 4.24а), може се закључити да је примена поступка механичке активације имала позитиван утицај на реакције хидратације у првих ~12 сати везива синтетисаног са МАЕФП. Позитиван утицај МАЕФП на реакције хидратације ВВУЕФП може се приписати ефекту пуниоца^{89,91,95}, тј. додатку материјала велике специфичне површине цементу, који је у везиву обезбедио додатне центре нуклеације за таложење продукта хидратације ПЦ. Преклапање силикатног и алуминатног пика, те израженији алуминатни пик, уочени на калориметријској кривој везива синтетисаног са МАЕФП, типични су за везива са додатком пуниоца велике специфичне површине, и могу се објаснити повећањем оптималне концентрације сулфата^{52,89,150}.

Услед ниског удела ПЦ у испитиваним везивима, укупна количина ослобођене топлоте хидратације ВВУЕФП током првих 7 дана била је мања од топлоте хидратације чистог ПЦ^{89,91,92} (Слика 4.24б). Ипак, кумулативна топлиота хидратације оба ВВУЕФП била је већа од кумулативне топлоте хидратације ПЦ прерачунате на удео цемента у ВВУЕФП (30 %, испрекидана линија Слика 4.24б)^{89,165,224}. Добијени резултати (Слика 4.24б) показали су да је, захваљујући већој специфичној површини (Слика 4.10), МАЕФП као компонента ВВУЕФП имао израженији позитиван ефекат на одвијање реакција хидратације ПЦ и довео до настајања веће количине хидрата, у поређењу са полазним узорком ЕФП^{89,91,95}.



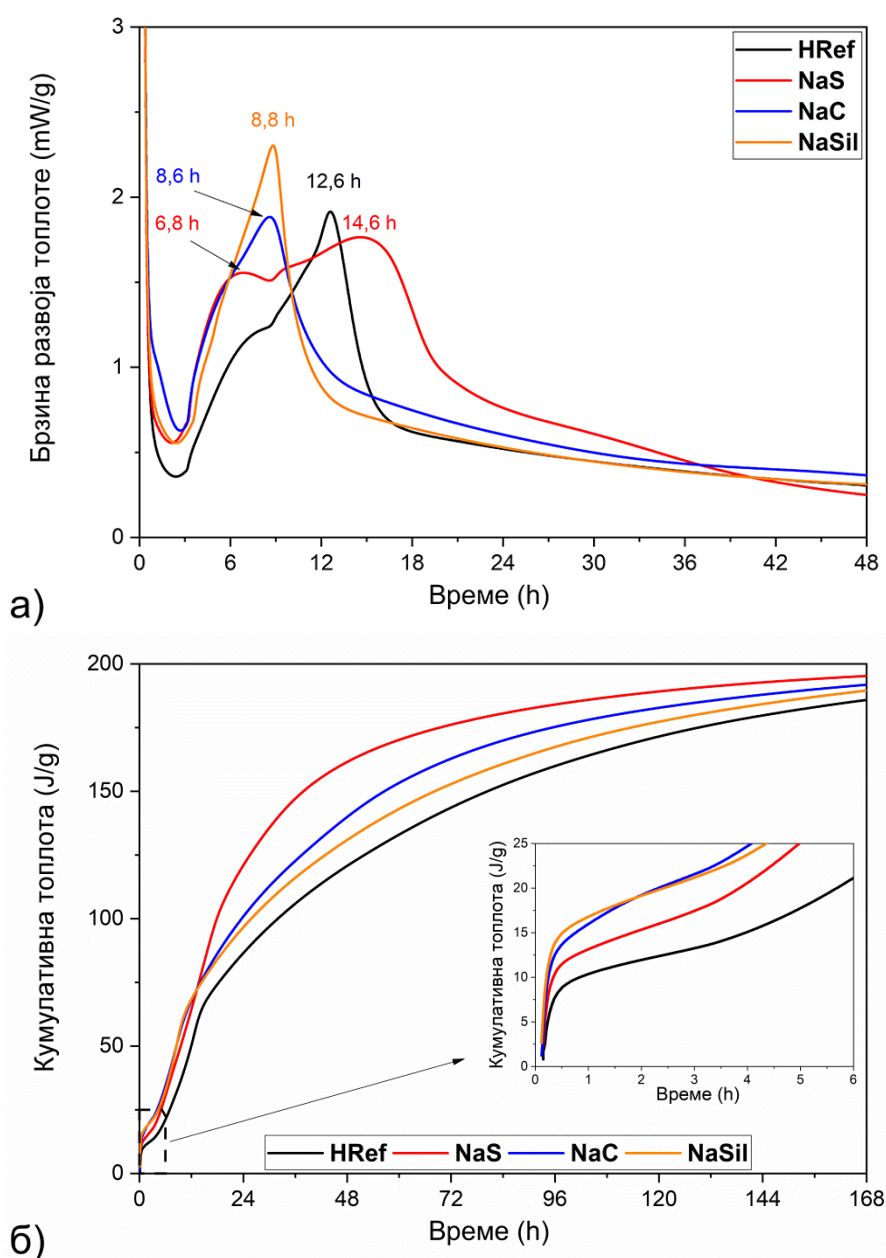
Слика 4.24 а) Брзина развоја топлоте и б) кумулативна топлота хидратације ВВУЕФП на бази полазног и механички активираног ЕФП и чистог ПЦ

Додатак соли неорганских киселина као хемијских активатора није значајно утицао на дужину индукционог периода ВВУЕФП, али је довео до ослобађања веће количине топлоте током индукционог периода, повећања нагиба калориметријских кривих везива у периоду убрзавања, и до раније појаве максимума калориметријске криве (Слика 4.25а). Облик калориметријске криве везива NaS, са јасно одвојеним максимумима силикатног и алуминатног пика, указао је на нешто другачији механизам хидратације овог везива у почетном периоду хидратације у односу на остала везива.

Већи нагиб калориметријских кривих хемијски активираних ВВУЕФП у периоду убрзавања, у поређењу са кривом везива HRef, указао је да су у присуству соли неорганских киселина реакције хидратације ПЦ биле додатно убрзане (Слика 4.25а). Интензивирање реакције хидратације ПЦ током првих неколико сати може се објаснити одигравањем реакција примењених активатора са портландитом (једначина 2.12), односно повећаном базношћу раствора у порам хемијски активираних ВВУЕФП^{154,155,156,157,162}. Веома сличан облик калориметријских кривих NaS и NaSiI указао је на сличан механизам реакција ова два везива током првих сати хидратације. На ток хидратације везива NaS утицала је и чињеница

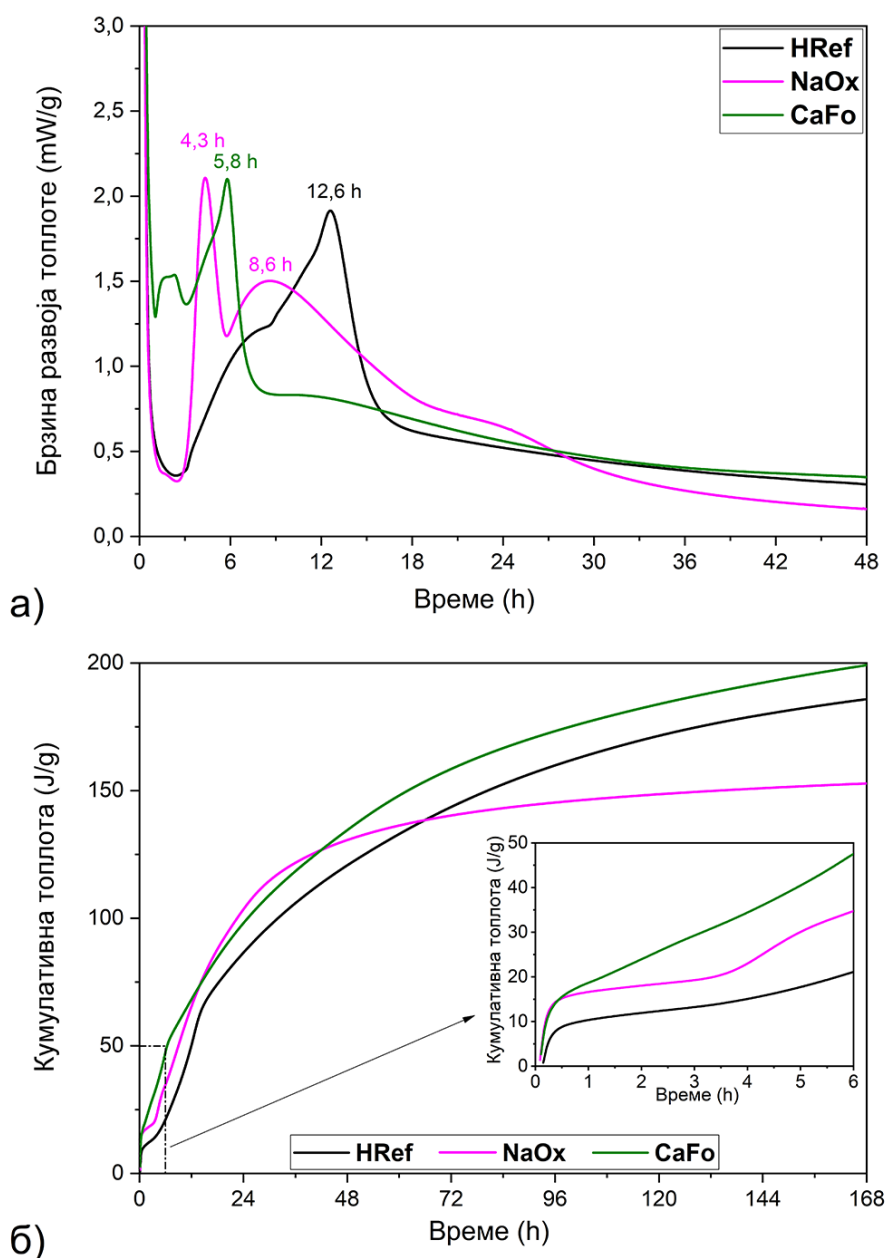
да сулфатни јони у везиву нису потицали само од полазних материјала, већ су додати и уз активатор. Већа концентрација SO_4^{2-} јона у везиву довела је до њиховог споријег трошења из раствора у порам, услед чега је обновљена алуминатна реакција у везиву NaS почела касније, али је била већег интензитета него у осталим испитиваним везивима^{152,225,226}.

На основу изгледа кривих кумулативне топлоте, може се рећи да је утицај соли неорганских киселина на интензитет реакција хидратације ВВУЕФП био најизраженији током првих 48 h (Слика 4.25б). Највећу кумулативну топлоту хидратације имало је везиво NaS, као резултат одигравања интензивне реакције алуминатне фазе. Веће вредности кумулативне топлоте хидратације хемијски активираних везива у односу на кумулативну топлоту хидратације неактивираниог везива током првих неколико сати реакција (издвојени график, Слика 4.25б) и чињеница да током првих неколико сати хидратације ВВУЕФП превасходно реагује ПЦ, указали су да је примена соли неорганских киселина као активатора довела до убрзања реакција хидратације ПЦ. Другим речима, у испитиваним хемијски активираним ВВУЕФП, дошло је до убрзања реакција хидратације ПЦ захваљујући ефекту пуниоца МАЕФП (Слика 4.24б) и ефекту додатка хемијских активатора (Слика 4.25б).



Слика 4.25 а) Брзина развоја топлоте и б) кумулативна топлота хидратације ВВУЕФП са и без додатка соли неорганских киселина

На слици 4.26 приказани су резултати калориметријске анализе ВВУЕФП синтетисаних применом соли органских киселина као активатора. Први пик на калориметријској кривој везива NaOx уочен је већ после 4,3 h (Слика 4.26a), што је указало на одигравање врло интензивних реакција током првих сати хидратације ВВУЕФП синтетисаног са додатком натријум-оксалата. Други пик на калориметријској кривој везива NaOx, са максимумом на 8,6 h, и пик слабијег интензитета (раме) на око 24 h указали су на одигравање реакција алуминатне фазе^{36,40,52}. Убрзање хидратације ПЦ током првих неколико сати хидратације везива NaOx, као и код везива активираних солима неорганских киселина, може се приписати повећању базности раствора у порама, захваљујући реакцији приказаној једначином 2.12.



Слика 4.26 а) Брзина развоја топлоте и б) кумулативна топлота хидратације ВВУЕФП са и без додатка соли органских киселина

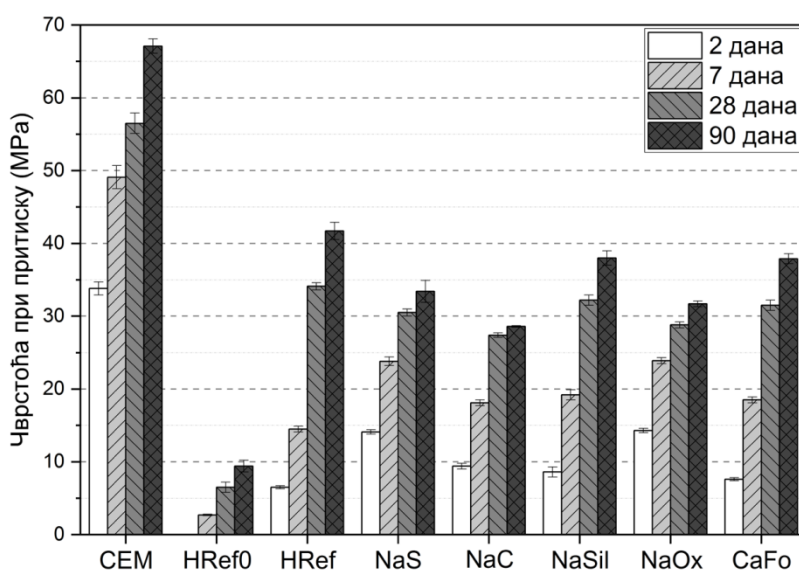
Калориметријска крива везива CaFo имала је сличан облик као калориметријска крива везива HRef, са том разликом што је у везиву CaFo током индукционог периода ослобођена знатно већа количина топлоте, а максимум алуминатног пика се јавио готово 7 h раније у односу на неактивирано везиво (Слика 4.26a). Већа количина ослобођене топлоте

хидратације током индукционог периода (приближно између 1. и 3. часа хидратације) везива CaFo, у односу на HRef, могла би се објаснити већом пропустљивошћу слоја производа хидратације, наталожених на површини непрореаговалих честица везива на почетку реакције^{181,182}. Сматра се да већа брзина дифузије HCOO^- јона у односу на Ca^{2+} јоне доводи до повећања пропустљивости слојева хидрата који се таложе на површини непрореаговалих честица^{181,182}. Самим тим, омогућен је бољи контакт непрореаговалих честица са раствором у порама и њихово брже растварање.

Слично као и у везивима активираним солима неорганских киселина, и у везивима NaOx и CaFo измерене су веће вредности кумулативне топлоте хидратације у односу на кумулативну топлоту хидратације неактивираниог везива током првих неколико сати, што је указало на убрзање реакција хидратације ПЦ у овим везивима, нарочито у везиву активираним применом калцијум-формијата (издвојени график, Слика 4.26б). Међутим, међу примењеним хемијским активаторима, једино натријум-оксалат није довео до повећања кумулативне топлоте хидратације током свих 7 дана испитивања (Слике 4.25б и 4.26б). Кумулативна топлота хидратације везива NaOx била је већа од кумулативне топлоте хидратације везива HRef током првих ~70 h, као резултат интензивнијих почетних реакција у везиву NaOx. Након овог периода, уочено је врло мало повећање кумулативне топлоте хидратације везива NaOx, што је указало на успоравање реакција у овом везиву (Слика 4.26б). Успоравање реакција у каснијем периоду хидратације везива NaOx вероватно је последица брзог одвијања почетних реакција, што доводи до таложења велике количине производа реакција на површину непрореаговалих честица. Наталожени слојеви производа хидратације отежавају контакт честица са раствором у порама и заузимају простор за раст хидрата, чиме се значајно успорава даља хидратација^{164,165,166,167}.

4.3.4 Чврстоће при притиску ВВУЕФП

Позитивни ефекти примене механичке активације ЕФП потврђени су поређењем резултата одређивања чврстоће при притиску малтера припремљеног са полазним ЕФП (HRef0) и малтера припремљеног од МАЕФП (HRef, Слика 4.27). Малтери HRef имали су, захваљујући повећаној реактивности МАЕФП, релативно велике вредности чврстоће при већ после првих 28 дана неговања (~35 МПа), док је чврстоћа при притиску малтера HRef0, након истог периода неговања, износила свега 6,5 МПа^{88,131,173}.



Слика 4.27 Чврстоће при притиску малтера ВВУЕФП и чистог ПЦ

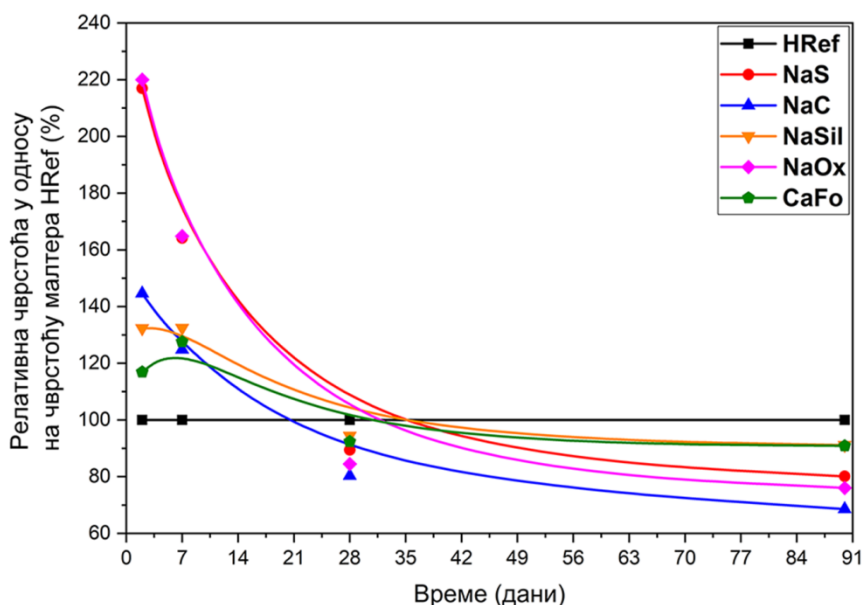
Почетне чврстоће малтера HRef (након 2 и 7 дана неговања) су биле знатно мање од чврстоће малтера припремљених од чистог ПЦ, али су, захваљујући одигравању пуцоланске реакције^{88,118,119,131,173}, у каснијем периоду (након 28 и више дана неговања) достигле вредност од око 60 % чврстоће малтера СЕМ.

Чврстоће при притиску малтера свих хемијски активираних ВВУЕФП биле су веће од чврстоће неактивираниог везива (HRef) у првих 7 дана испитивања, док је у каснијем периоду (28 и 90 дана) малтер HRef имао највеће чврстоће (Слика 4.27). На основу добијених резултата може се закључити да је хемијска активација ВВУЕФП довела до значајног повећања интензитета реакција у везиву током првих 7 дана неговања.

Анализе вредности релативне чврстоће хемијски активираних ВВУЕФП у односу на чврстоћу малтера ВВУЕФП синтетисаног без додатка активатора (једначина 4.1) истакле су негативан тренд промене чврстоће хемијски активираних ВВУЕФП након неговања дужег од 28. дана (Слика 4.28).

$$\text{Релативна чврстоћа} = \frac{R_{c, \text{ВВУЕФП}}}{R_{c, \text{HRef}}} \times 100 (\%) \quad (4.1)$$

где су $R_{c, \text{ВВУЕФП}}$ и $R_{c, \text{HRef}}$ чврстоће при притиску малтера ВВУЕФП синтетисаних са и без додатка хемијских активатора, редом, након истог периода неговања. Најмању релативну чврстоћу после 28 и 90 дана имало је везиво активирано помоћу натријум-карбоната, док су везива NaSil и CaFo после 90 дана неговања имала само око 10 % мању чврстоћу у односу на везиво HRef (Слика 4.28).



Слика 4.28 Релативне чврстоће малтера у односу на чврстоћу малтера ВВУЕФП без додатка хемијских активатора

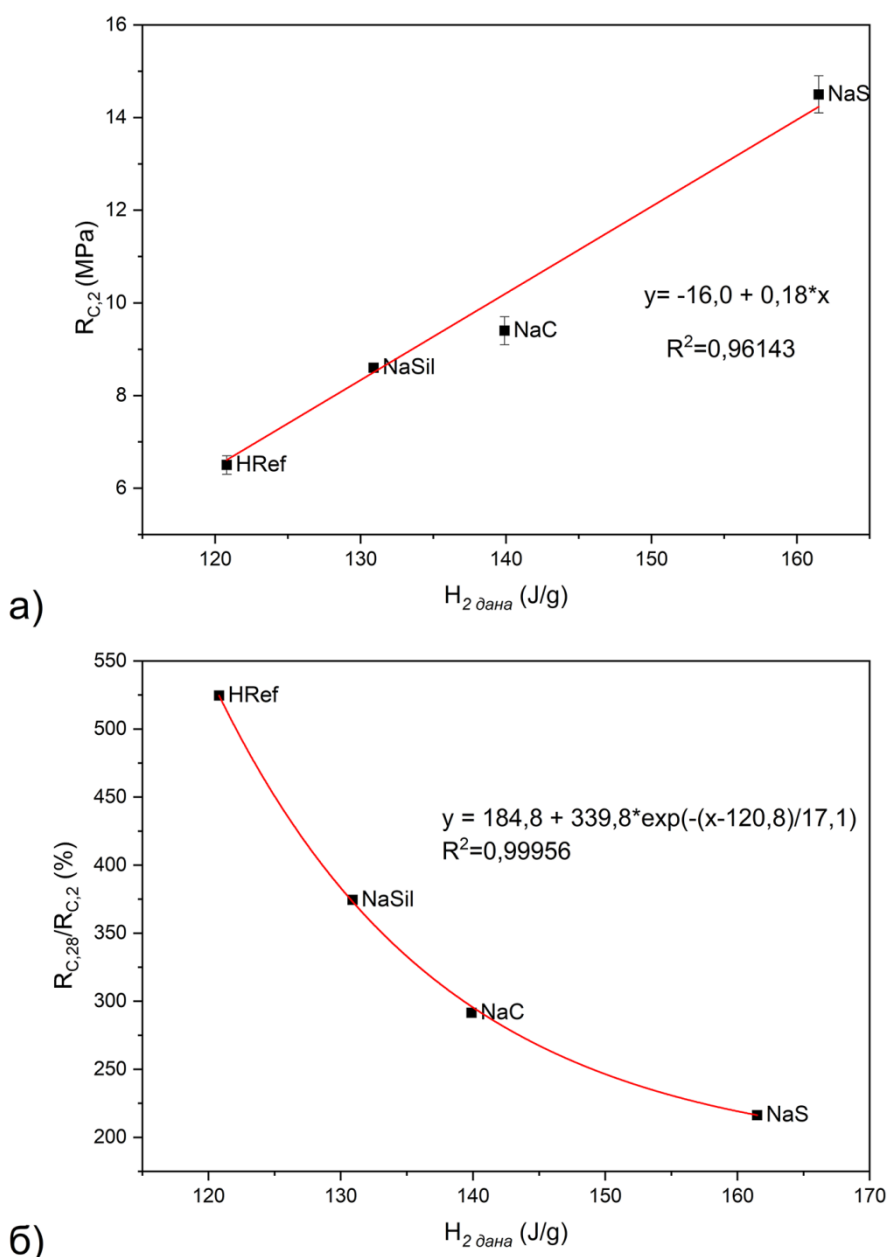
Промене чврстоће малтера NaS, NaOx и NaC су већ после 2. дана имале негативан тренд у односу на развој чврстоће везива HRef, док је код малтера NaSil и CaFo овај негативан тренд био нешто блажи и уочен је после 7. дана неговања (Слика 4.28). Разлог томе би могло бити настајање веће количине производа хидратације у хемијски активираним ВВУЕФП у почетном периоду, који касније успоравају реакције ВВУЕФП^{164,165,166,167}.

Слични резултати добијени су и анализирањем процеса хидратације на повишеној температури (50 °C) ВВУЕФП синтетисаног са 50 мас.% ЕФП¹⁶⁷. Утврђено је да повишена температура, као и хемијска активација, доводи до ранијег почетка пуцоланске реакције, али и до мањег степена хидратације ПЦ у ВВУЕФП у каснијем периоду у поређењу са ВВУЕФП негованим на собној температури^{167,227}. Мањи степен хидратације ПЦ у каснијем периоду, одређен на основу резултата квантитативне РФА, приписан је знатно ранијем почетку

интензивне пуцоланске реакције приликом неговања на повишеној температури, и настанку продуката реакција који успоравају дифузију јона са и до површине непрореаговалих честица, а тиме и даљу хидратацију ПЦ¹⁶⁷.

Анализом резултата одређивања топлоте хидратације и чврстоће ВВУЕФП синтетисаних уз примену соли неорганских киселина као хемијских активатора утврђено је да је чврстоћа при притиску после 2 дана ($R_{c,2}$) била готово линеарно зависна од кумулативне топлоте хидратације везива ослобођене у истом периоду (H_2 дана, Слика 4.29а). Са друге стране, установљено је да је са повећањем H_2 дана дошло до значајног успоравања пораста чврстоће везива у каснијем периоду, који је представљен као однос чврстоће при притиску после 28 ($R_{c,28}$) и после 2 дана ($R_{c,2}$) (једначина 4.2, Слика 4.29б).

$$\text{Пораст чврстоће} = \frac{R_{c,28}}{R_{c,2}} \times 100 (\%) \quad (4.2)$$



Слика 4.29 Корелација кумулативне топлоте хидратације ВВУЕФП после 2 дана и: а) чврстоће малтера после 2 дана и б) пораста чврстоће у периоду од 2. до 28. дана²²⁸

На основу приказаних зависности може се закључити да продукти интензивних егзотермних реакција које се одвијају у првим данима хидратације и доприносе већим почетним чврстоћама везива, имају негативан утицај на даљи развој чврстоће, вероватно услед таложења продуката реакција на површину непрореагованих честица, чиме се омета даљи ток реакције хидратације.

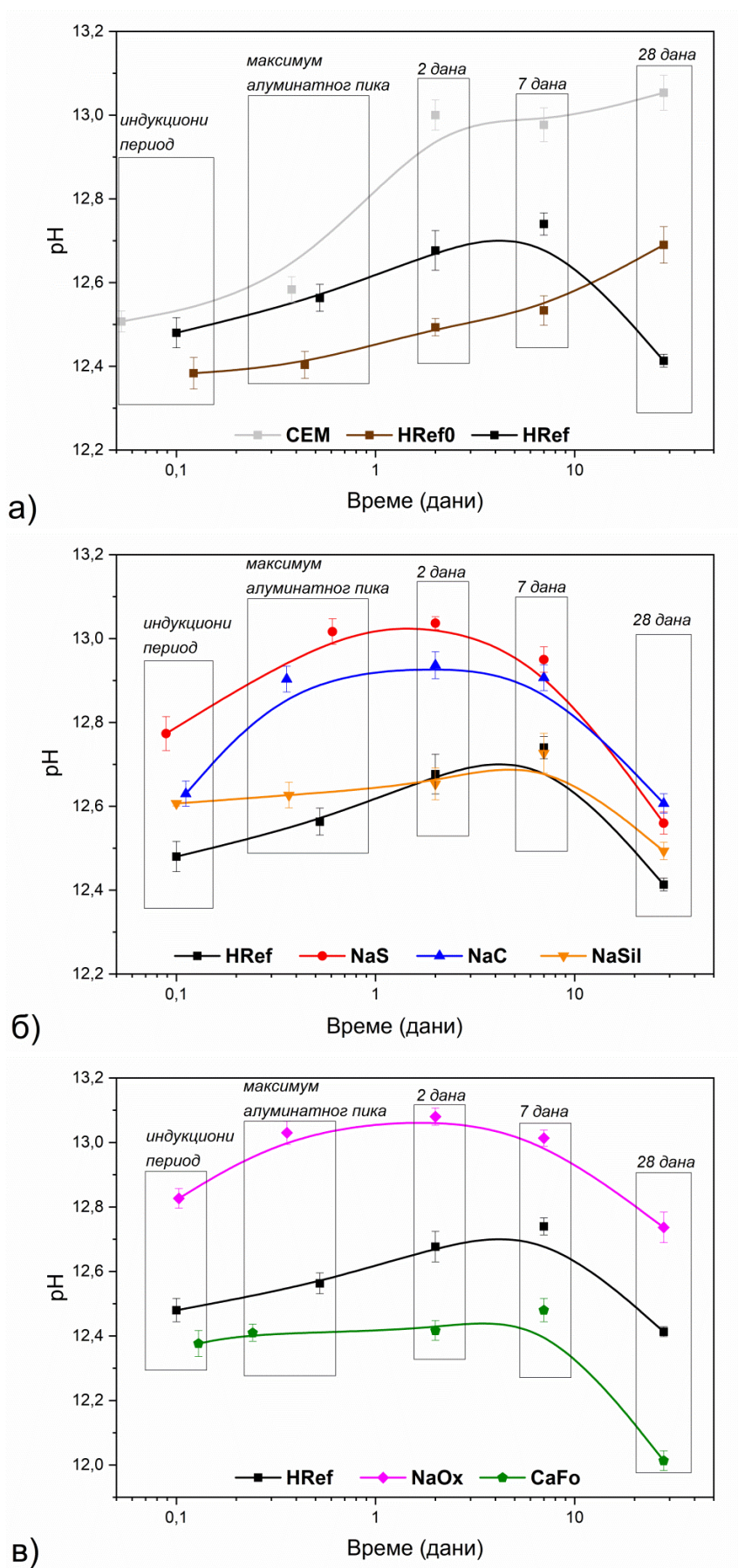
У случају примене соли органских киселина као хемијских активатора за синтезу ВВУЕФП овакве зависности топлоте хидратације везива и промене чврстоће нису уочене, што је указало на другачији механизам активације ВВУЕФП органским у односу на неорганске анјоне и на другачији утицај на својства везива.

4.3.5 Анализа раствора у порама ВВУЕФП

На слици 4.30 приказани су резултати одређивања рН вредности суспензија пасти испитиваних везива. Термини прва два мерења одређени су на основу резултата калориметријске анализе пасти везива (Слике 4.24-4.26) и мерења су извршена у временима у којима су забележени минимум (индукциони период), односно максимум брзине развоја топлоте (максимум алуминатног пика код ВВУЕФП). Избор првог термина заснован је на претпоставци да је током индукционог периода разлика у рН вредностима раствора у порама ВВУЕФП резултат пре свега присуства јона соли активатора, будући да се реакције хидратације везива одигравају слабир интензитетом. Други термин одређивања рН вредности одабран је на основу резултата претходних истраживања која су показала да током реакције хидратације, након потрошње сулфатних јона, тј. током обновљене алуминатне реакције, долази до значајне промене састава раствора у порама^{30,91,102,105}. Преостала три мерења рН вредности су извршена у суспензијама пасти старости 2, 7 и 28 дана.

Резултати испитивања показали су да се рН вредност раствора у порама суспензија пасти СЕМ и HRef0 повећавала током целог периода испитивања, док је у суспензијама пасти HRef након првих 7 дана неговања уочено смањење рН вредности (Слика 4.30а).

Примена соли неорганских киселина као хемијских активатора довела је до повећања базности раствора у порама ВВУЕФП у индукционом периоду (Слика 4.30б). До највећег повећања рН вредности у прва два дана испитивања, међу солима неорганских киселина, довео је додатак натријум-сулфата, док су највише рН вредности раствора у порама међу свим хемијски активираним ВВУЕФП, у свим терминима мерења, измерене у суспензијама пасти везива NaOH. У раствору у порама везива CaF₂ измерена је најнижа рН вредност (Слика 4.30в). Смањење рН вредности суспензија пасти Na₂S, Na₂C и NaOH уочено је већ после 2. дана испитивања, док је нижа рН вредност раствора у порама везива Na₂Si и CaF₂, као и код везива HRef, измерена након неговања дужег од 7 дана (Слика 4.30б и в).



Слика 4.30 pH вредности суспензија пасти а) ВВУЕФП и ПЦ, б) ВВУЕФП са и без додатка соли неорганских киселина и в) ВВУЕФП са и без додатка соли органских киселина

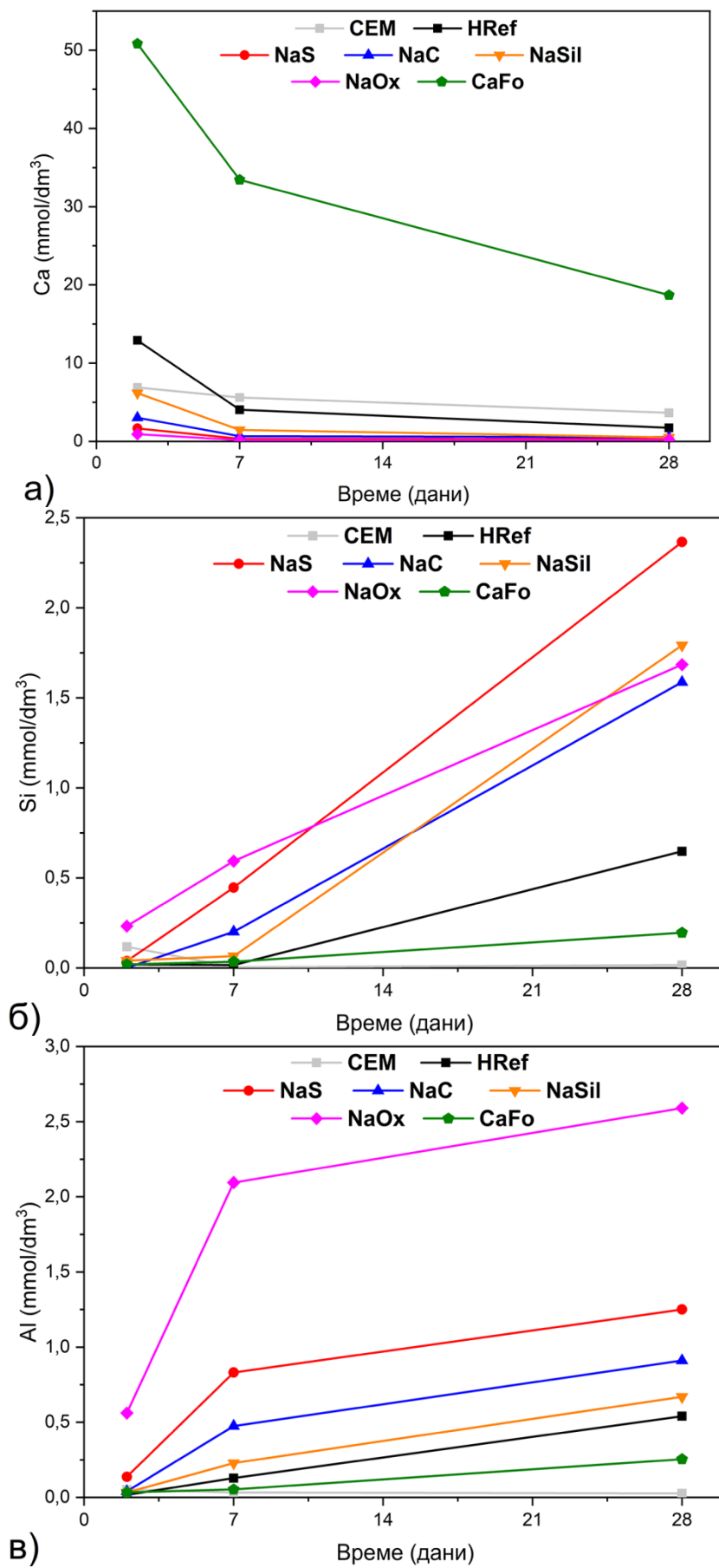
До повећања рН вредности раствора у порама везива током хидратације ПЦ и ВВУЕФП долази захваљујући повећању концентрације јона алкалних метала насталих растварањем полазних материјала, као и смањењу запремине раствора у порама услед трошења воде у реакцијама хидратације^{30,91,102}. У хемијски активираним ВВУЕФП, примена соли натријума као активатора додатно је допринела повећању рН вредности раствора у порама везива захваљујући настајању натријум-хидроксида (једначина 2.12). Најнижа рН вредност раствора у порама везива измерена је у суспензији пасте везива CaFo (Слика 4.30в) и последица је чињенице да калцијум-формијат не ступа у реакцију са портландитом као остали активатори, те не доводи, на тај начин, до повећања базности раствора у порама^{166,186,187}.

Потрошња портландита у пуцоланској реакцији је један од фактора који утичу на смањење рН вредности раствора у порама ВВУЕФП^{91,102}. Осим тога, будући да је С-А-S-Н гел главни производ пуцоланске реакције у ВВУЕФП, уградња јона алкалних метала у С-А-S-Н гел може додатно смањити рН вредност раствора у порама везива^{91,102}. Наиме, јони алкалних метала, присутни у раствору у порама везива, могу се уградити у С-S-Н гел који настаје хидратацијом чистог ПЦ, али се показало да се са смањењем Ca/Si односа у гелу повећава удео јона алкалних елемената у структури^{102,106,107,108,109}. Имајући у виду да у пуцоланској реакцији настаје С-А-S-Н гел код кога је Ca/Si однос знатно мањи него Ca/Si однос у С-S-Н гелу^{74,91,95,106}, ефекат смањивања рН вредности раствора у порама везива услед уградње јона алкалних метала у продукте реакције хидратације израженији је у ВВУЕФП него у ПЦ (Слика 4.30).

Смањење рН вредности суспензије пасте везива HRef, уочено у периоду између 7. и 28. дана неговања, указало је да је у везиву HRef у том периоду настала већа количина С-А-S-Н гела, односно да је интензитет одигравања пуцоланске реакције био значајан. Са друге стране, као што се може видети са слике 4.30а, у суспензијама везива на бази полазног ЕФП није дошло до интензивног одигравања пуцоланске реакције у испитиваном периоду, што је још један показатељ знатног повећања реактивности ЕФП применом поступка механичке активације.

На основу чињенице да је смањење рН вредности раствора у порама везива NaS, NaC и NaOH уочено раније него код везива HRef, NaSil и CaFo (Слика 4.30), могло би се закључити да је у везивима активираним применом Na₂SO₄, Na₂CO₃ и Na₂C₂O₄ раније дошло до почетка пуцоланске реакције и формирања продуката, превасходно С-А-S-Н гела. Притом, будући да су управо Na₂SO₄, Na₂CO₃ и Na₂C₂O₄ активатори који су довели до највећег повећања рН вредности раствора у порама везива, установљено је да је почетна базност раствора у порама један од кључних фактора који утиче на почетак одигравања пуцоланске реакције у ВВУЕФП.

На слици 4.31 дати су резултати одређивања концентрација калцијума, силицијума, и алуминијума у раствору у порама ВВУЕФП и ПЦ. Захваљујући одвијању реакција хидратације ПЦ, концентрације свих анализираних елемената у раствору у порама ПЦ су се смањивале током времена^{91,102}. У раствору у порама ВВУЕФП у испитиваном периоду уочено је повећање концентрација силицијума и алуминијума и смањење концентрације калцијума. У раствору у порама пасте везива NaOH, у свим терминима испитивања, измерене су врло ниске концентрације Ca, и знатно више концентрације Si и Al него у раствору у порама других ВВУЕФП.



Слика 4.31 Резултати анализа раствора у пораме ВВУЕФП и ПЦ: концентрације а) Ca , б) Si и в) Al

Калцијум у раствору у порама ВВУЕФП највећим делом потиче од хидратације клинкер минерала из ПЦ. Смањење концентрације калцијума током времена може се приписати потрошњи портландита у пуцоланској реакцији, таложењу тешко растворних соли које настају у реакцији портландита и активатора (једначина 2.12), као и смањеној растворљивости портландита у базним растворима^{154,156,158,159}. До најприметнијег смањења концентрације калцијума у раствору у порама свих ВВУЕФП дошло је током првих 7 дана. У каснијем периоду, у раствору у порама ВВУЕФП активираних солима натријума концентрација калцијума била је врло ниска (Слика 4.31а), што је указало на недоступност јона Ca^{2+} за реакције са силикатним и алуминатним јонима.

Силицијум у раствору у порама ВВУЕФП потиче из оба полазна материјала, ЕФП и ПЦ. Повећање концентрације алуминијума у раствору у порама ВВУЕФП током времена превасходно се може приписати растварању ЕФП^{91,102,227}, имајући у виду, између осталог, низак удео Al_2O_3 у ПЦ (Табела 4.2). На основу измерених концентрација Si и Al (Слика 4.31б и в) може се рећи да је, захваљујући већој базности раствора у порама ВВУЕФП хемијски активираних применом соли натријума као активатора, растварање ЕФП било интензивније у активираним у односу на неактивирано везиво, нарочито у првих 7 дана испитивања.

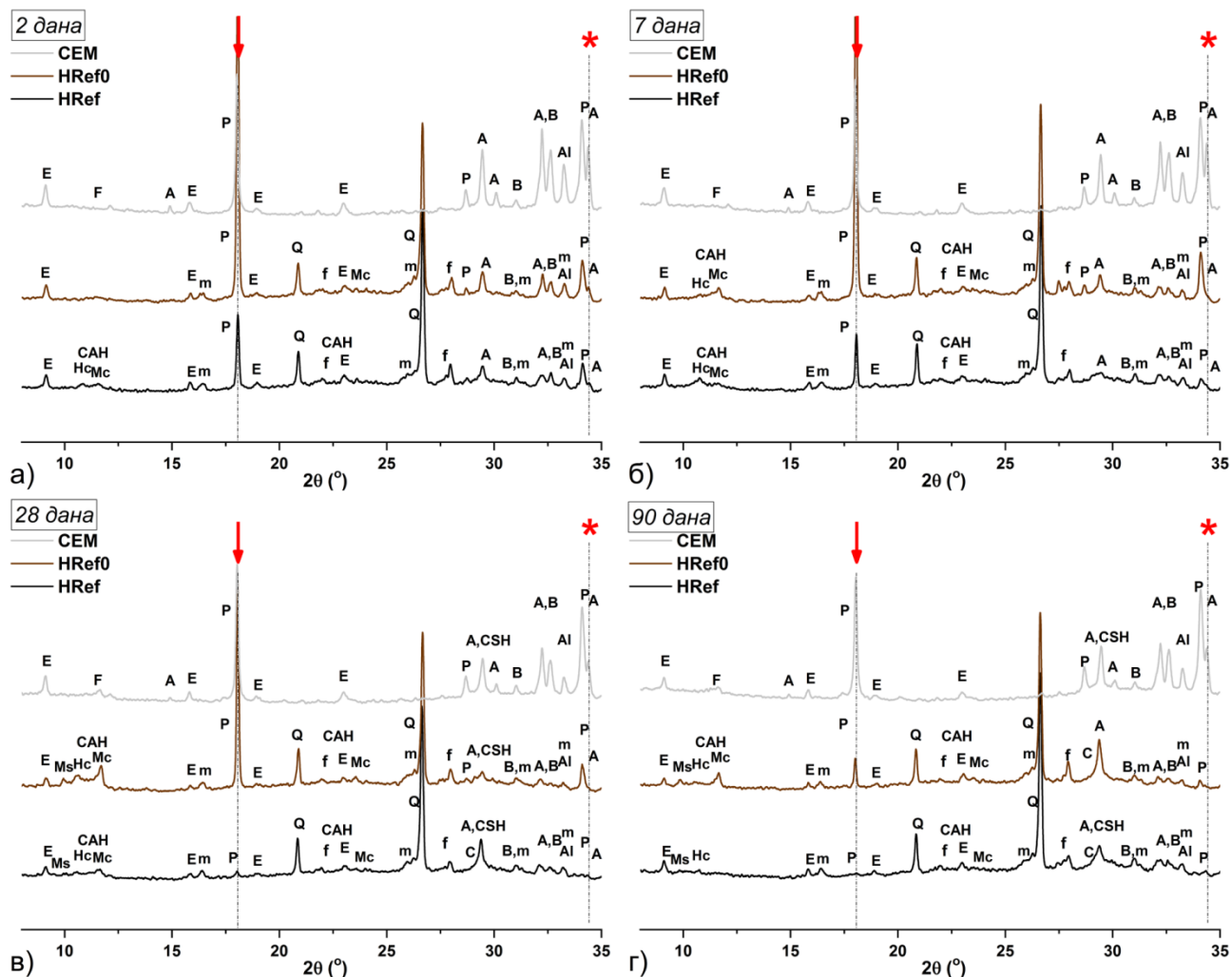
Резултати испитивања састава раствора у порама везива активираних применом калцијум-формијата разликовали су се од резултата испитивања раствора у порама осталих хемијски активираних везива. Захваљујући дисоцијацији $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$, у раствору у порама везива CaFo, јони Ca^{2+} су били доступни у високој концентрацији (Слика 4.31а). Самим тим, иако је рН вредност раствора у порама везива CaFo била нижа него у раствору у порама неактивираних везива (Слика 4.30в), јони Ca^{2+} били су присутни у довољно високој концентрацији за реакцију са силикатним и алуминатним јонима, ослобођеним растварањем ЕФП и ПЦ (Слика 4.31б и в). Силикатни и алуминатни јони који су били присутни у раствору у порама везива активираних применом $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ су се, посредством OH^- јона, могли везати и за HCOO^- јоне везане у структури хидратних гелова^{182,187}. Везивањем силикатних и алуминатних јона за HCOO^- јоне могле би се објаснити ниже концентрације Si и Al у раствору у порама везива CaFo у поређењу са концентрацијама Si и Al у раствору у порама везива HRef (Слика 4.31б и в).

4.3.6 Минерални састав ВВУЕФП

Минерални састав испитиваних везива приказан је на сликама 4.32-4.34. На дифрактограмима ВВУЕФП уочени су пикови фаза које потичу из полазног ЕФП: кварц (Q), фелдспат (f) и мулит (m). Такође, на дифрактограмима ВВУЕФП у свим терминима испитивања детектовани су и пикови који се могу приписати непрореаговалим клинкер минералима, односно алиту (A) и белиту (B). РФА ВВУЕФП указала је да су, као продукти реакције хидратације, настали еtringит (E), портландит (P) и AFm фазе. Појава широког пика на $29,3^\circ 2\theta$ (Слике 4.32-4.34) може се објаснити настајањем калцијум-силико-хидратног гела (CSH) слабе кристаличности³⁰. Калцит детектован у неким пастама старости 28 и 90 дана вероватно је последица карбонизације узорака²²⁹.

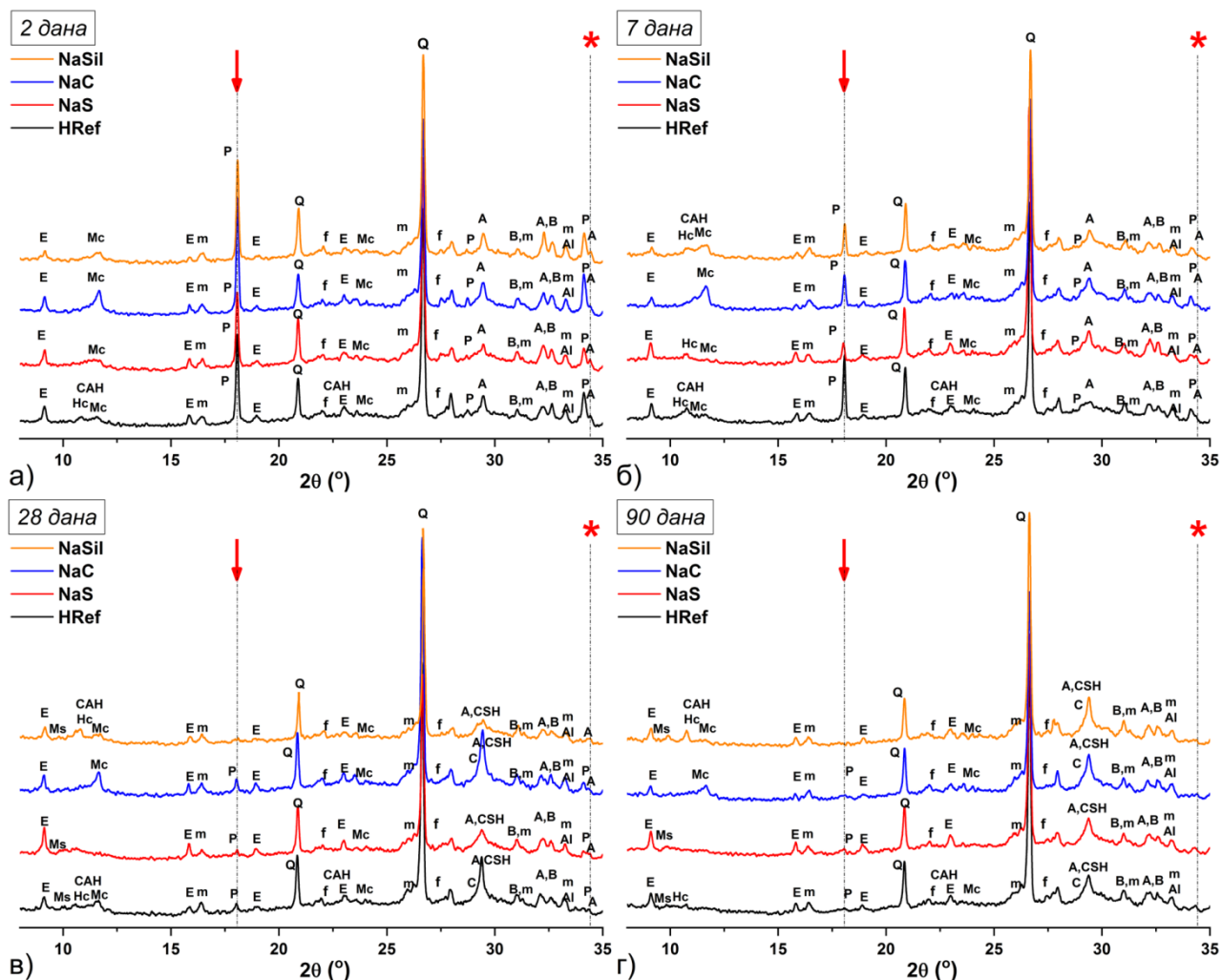
Највећу разлику у минералном саставу пасти ВВУЕФП у односу на пасту ПЦ представљало је присуство AFm фаза што је вероватно резултат чињенице да 70 % везива чини ЕФП који има знатно већи удео Al_2O_3 у односу на ПЦ (Табеле 4.1 и 4.2). На дифрактограмима пасти ВВУЕФП од AFm фаза идентификовани су калцијум-алумохидрат (CAH), калцијум-монокарбоалуминат (MC), калцијум-хемикарбоалуминат (HC) и калцијум-моносулфоалуминат (MS). Широки пикови детектованих AFm фаза последица су слабе кристаличности ових фаза^{30,91}. У присуству карбонатних јона, најстабилнија AFm фаза је калцијум-монокарбоалуминат^{39,91,112}, чији су пикови уочени на свим дифрактограмима пасти NaC (Слика 4.33). На дифрактограмима свих пасти везива NaOH детектовани су пикови

калцијум-оксалат монохидрата ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, вевелит, W, Слика 4.34), насталог реакцијом натријум-оксалата и портландита (једначина 2.12).



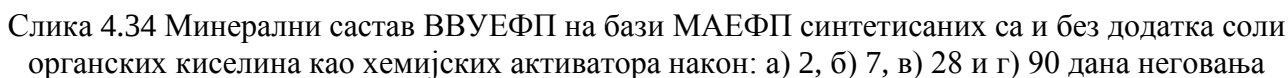
Слика 4.32 Минерални састав пасти чистог ПЦ и ВВУЕФП на бази полазног ЕФП и МАЕФП након: а) 2, б) 7, в) 28 и г) 90 дана неговања

(Легенда: А – алит (# 31-0301), В – белит (# 33-0302), Al – трикалцијум-алуминат (# 32-0149), F – тетракалцијум-алумоферит (# 10-0032), Q – кварц (# 89-8934), m – мулит (# 15-0776), f – натријум-фелдспат (# 76-0927), E – еtringит (# 41-1451), P – портландит (# 44-1481), CSH – калцијум-силико-хидрат (# 33-0306), CAH – калцијум-алумо-хидрат (# 02-0077), Hc – калцијум-хемикарбоалуминат (# 41-221), Mc – калцијум-монокарбоалуминат (# 41-0219), Ms – калцијум-моносулфоалуминат (# 45-0158), C – калцит (# 47-1743))



Слика 4.33 Минерални састав ВВУЕФП на бази МАЕФП синтетисаних са и без додатка соли неорганских киселина као хемијских активатора након: а) 2, б) 7, в) 28 и г) 90 дана неговања

(Легенда: А – алит (# 31-0301), В – белит (# 33-0302), Al – трикалцијум-алуминат (# 32-0149), Q – кварц (# 89-8934), m – мулит (# 15-0776), f – натријум-фелдспат (# 76-0927), E – еtringит (# 41-1451), P – портландит (# 44-1481), CSH – калцијум-силико-хидрат (# 33-0306), CAH – калцијум-алумо-хидрат (# 02-0077), Hc – калцијум-хемикарбоалуминат (# 41-221), Mc – калцијум-монокарбоалуминат (# 41-0219), Ms – калцијум-моносулфоалуминат (#45-0158), C – калцит (# 47-1743))



Поређење интензитета пикова портландита на дифрактограмима пасти након различитог времена неговања указало је на смањење интензитета пикова портландита на дифрактограмима пасти HRef0 негованих 28 дана, и на дифрактограмима пасти HRef негованих 7 дана (Слика 4.32, црвена стрелица). Интензитети пикова портландита на дифрактограмима пасти ВВУЕФП синтетисаних са додатком хемијских активатора били су приметно мањи него на дифрактограмима пасте HRef након првих 7 дана неговања, при чему су најмањи интензитети пикова портландита детектовани на дифрактограму пасте NaOH (Слике 4.33б и 4.34б).

Будући да се смањење интензитета пикова портландита може сматрати показатељем почетка одвијања пуцоланске реакције¹⁷⁵, анализа минералног састава ВВУЕФП на бази полазног ЕФП и МАЕФП потврдила је позитиван ефекат механичке активације на реактивност ЕФП у ВВУЕФП (Слика 4.32). Такође, на аналоган начин, може се закључити да је у хемијски активираним везивима пуцоланска реакција отпочела већ у првих 7 дана, или да је у том периоду била интензивнија у активираним него у неактивираним везиву. Са друге стране, имајући у виду да је у периоду између 7. и 28. дана највеће смањење интензитета

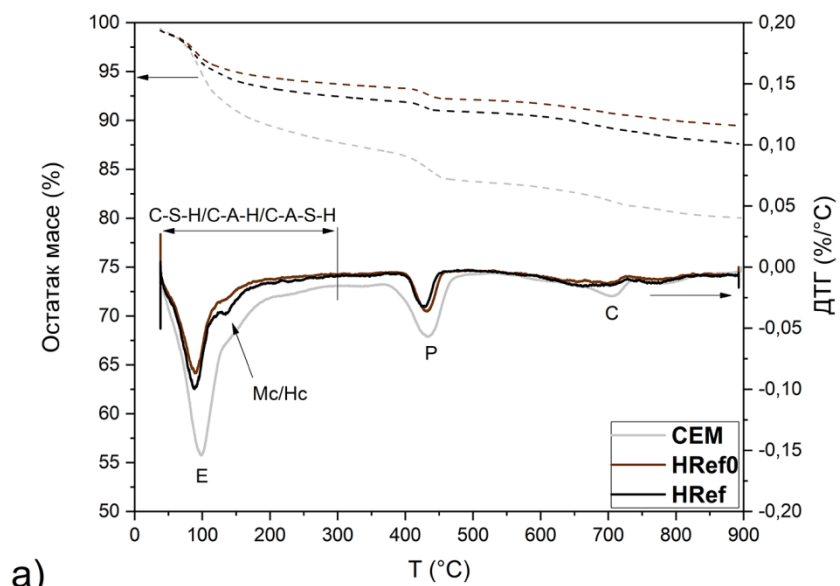
пикова портландита примећено на дифрактограмима пасти HRef, може се рећи да је у анализираном периоду пуцоланска реакција у везиву HRef била најинтензивнија. Из тога се може закључити да је примена хемијских активатора у синтези ВВУЕФП довела до ранијег почетка одигравања пуцоланске реакције, али да је после 7. дана неговања дошло до смањења интензитета реакције, вероватно услед недовољне количине портландита.

Упоређивање интензитета пикова клинкер минерала на дифрактограмима пасти ВВУЕФП било је отежано чињеницом да се већина пикова алита и белита преклапа са пиковима других фаза у ВВУЕФП^{30,111}. Потрошња клинкер минерала у узорцима везива, анализирана је поређењем интензитета пика алита на $34,4^\circ 2\theta$ (Слике 4.32-4.34, црвена звездица). На дифрактограмима пасти HRef0, HRef и пасти ВВУЕФП активираних применом соли неорганских киселина, након истог периода хидратације, интензитети пика алита били су врло слични. Међутим, примећено је да је интензитет посматраног пика био највећи на дифрактограмима везива NaOH негованог дуже од 7 дана, што је указало да је у овом везиву, након почетних интензивних реакција, дошло до успоравања или потпуног престанка реакција хидратације клинкер минерала. Успоравање реакција хидратације везива NaOH, на које су указале и калориметријска анализа и испитивање чврстоће при притиску, може се објаснити, као што је већ наведено, таложењем веће количине производа реакција на површину непрореаговалих честица током интензивнијих реакција у првим данима хидратације. Наталожени производи ометали су контакт честица са раствором у порама везива и заузимами простор за даљи раст хидрата, услед чега је даље одвијање реакције хидратација било успорено^{164,165,166,167}. Са друге стране, пик алита на $34,4^\circ 2\theta$ није детектован на дифрактограмима везива CaF₂ негованог 7 и више дана, на основу чега би се могло закључити да је примена Ca(HCOO)₂ као активатора довела до значајног убрзања хидратације ПЦ у првих 7 дана.

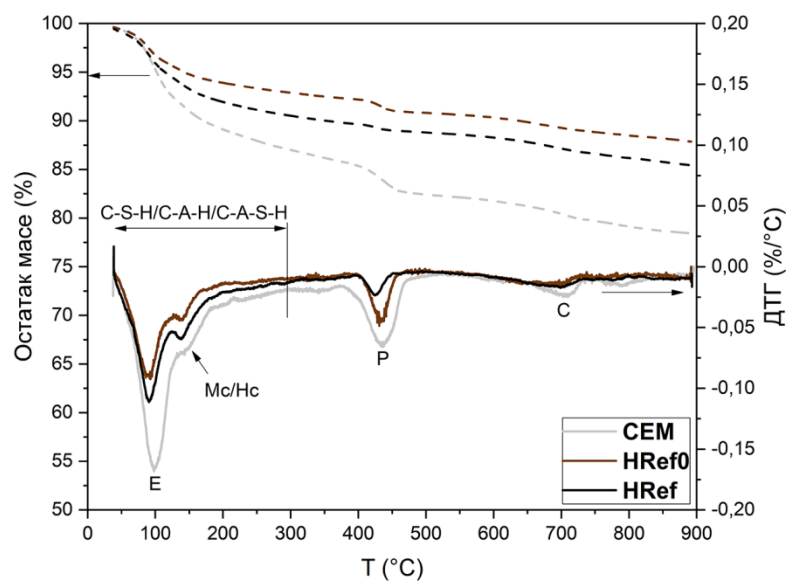
4.3.7 Термогравиметријска анализа ВВУЕФП

Резултати ТГА везива приказани су на сликама 4.35-4.37. На ДТГ кривама везива уочени су пикови који се могу приписати дехидратацији еtringита (E, $\sim 92^\circ\text{C}$) и AFm фаза ($\sim 140^\circ\text{C}$, калцијум-монокарбоалумината и калцијум-хемикарбоалумината, Mc/Hc)¹¹⁰. Дехидратација калцијум-силико-хидрата (C-S-H), калцијум-алумо-хидрата (C-A-H) и калцијум-алумо-силико-хидрата (C-A-S-H) одвија се у широком температурном интервалу који почиње на $\sim 100^\circ\text{C}$ ^{91,110}. Као што се може видети, до почетка разградње већине продуката хидратације ПЦ долази у истом опсегу температура, услед чега су пикови поменутих фаза потпуно или делимично преклопљени (Слике 4.35-4.37). Губитак масе на око 450°C у цементним везивима приписује се дехидратацији портландита (P), а између 600°C и 800°C разградњи калцита (C)^{91,110}.

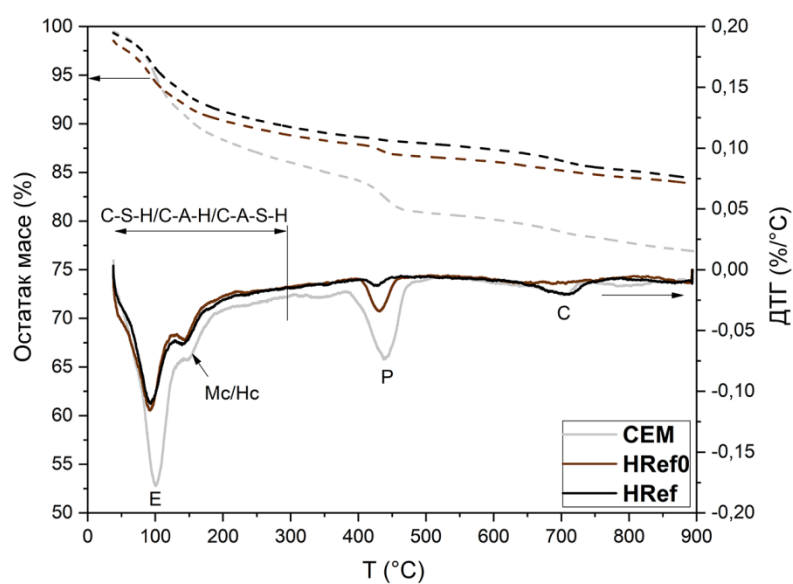
Интензитет пикова са максимумима на $\sim 100^\circ\text{C}$ и $\sim 450^\circ\text{C}$ на ДТГ кривама пасти везива HRef0 и HRef негованих 2 дана био је приметно мањег интензитета у односу на исте пикове на ДТГ кривој пасте чистог ПЦ (Слика 4.35а), што је указало на знатно мању количину насталих производа хидратације, превасходно C-S-H гела и портландита, у везивима HRef0 и HRef, у поређењу са цементом. Пик који потиче од AFm фаза (Mc/Hc) после 2 дана хидратације био је интензивнији на ДТГ кривој пасте HRef у односу на исти пик на кривој пасте HRef0, што се може приписати интензивнијој реакцији алуминатне фазе, односно већој реактивности, и/или израженијем ефекту пуниоца МАЕФП у односу на полазни ЕФП. Најприметнија разлика између ДТГ кривих пасти везива HRef0 и HRef негованих 7 и 28 дана (Слика 4.35б и в) уочена је поређењем интензитета пика на 450°C , који се приписује дехидроксијацији портландита. На основу уочене разлике, односно знатно мањег интензитета пика на 450°C на ДТГ кривама пасте везива HRef, може се закључити да је потрошња портландита, тј. пуцоланска реакција, почела раније и била интензивнија у везиву HRef у односу на везиво HRef0.



а)

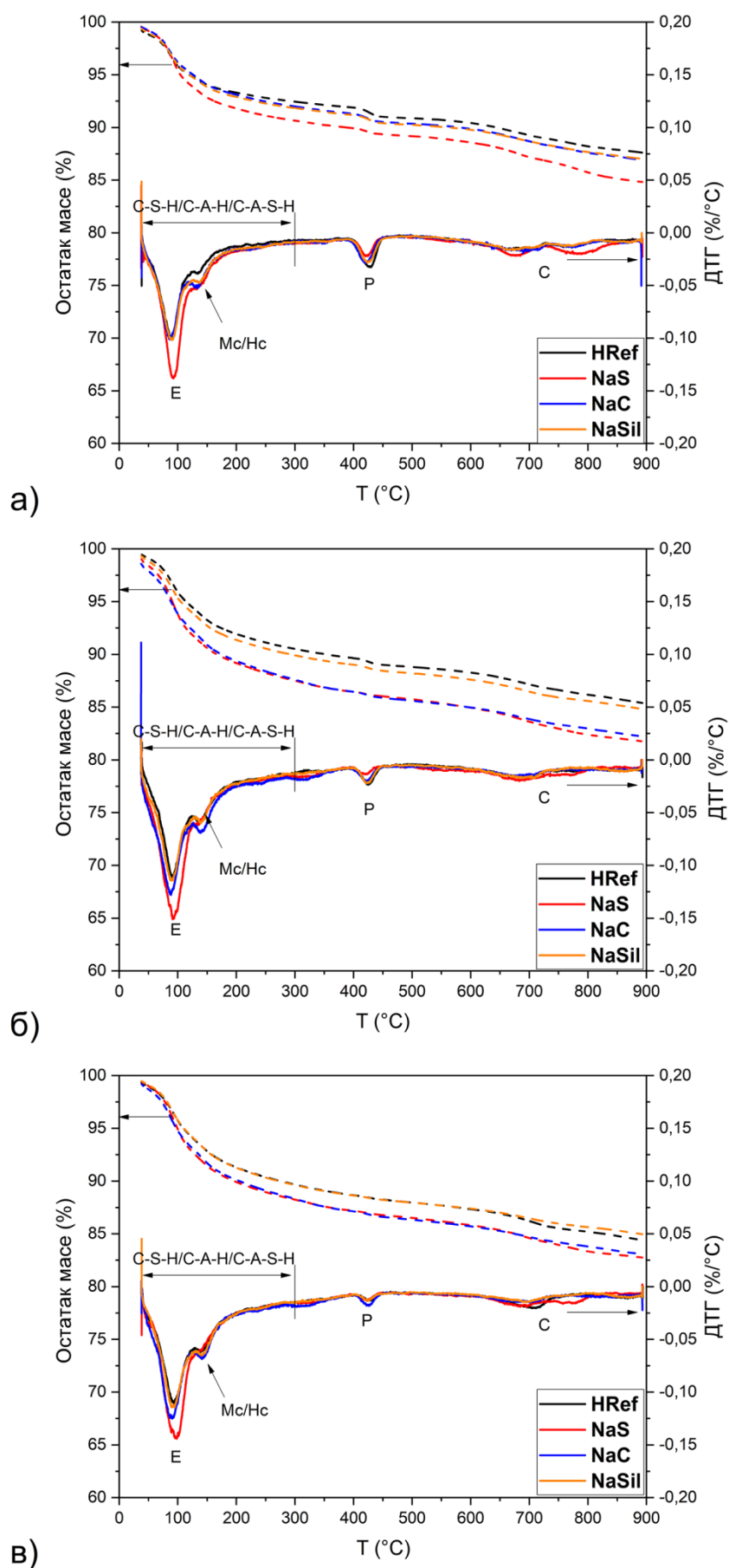


б)

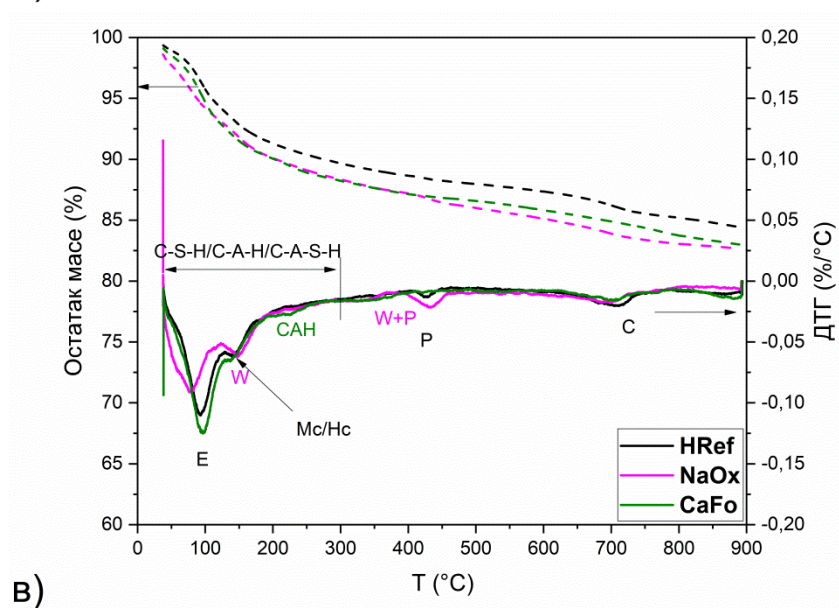
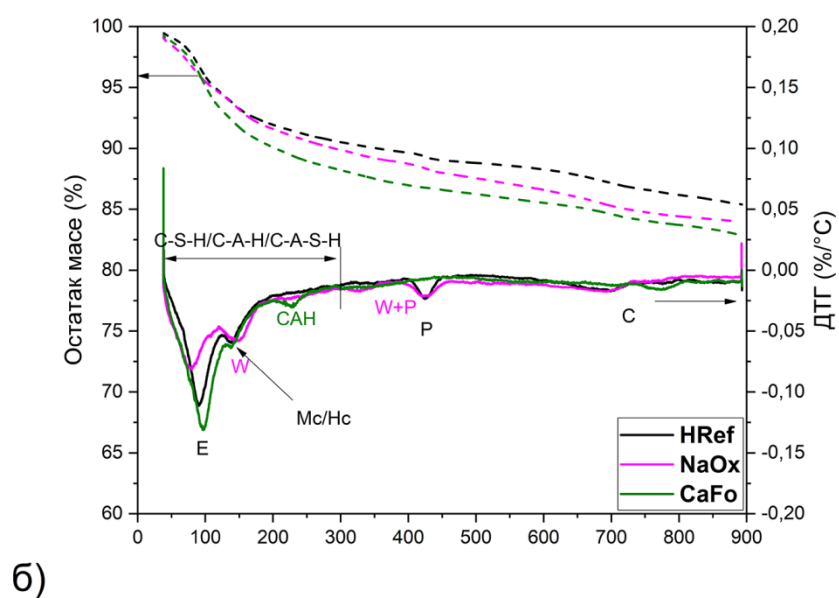
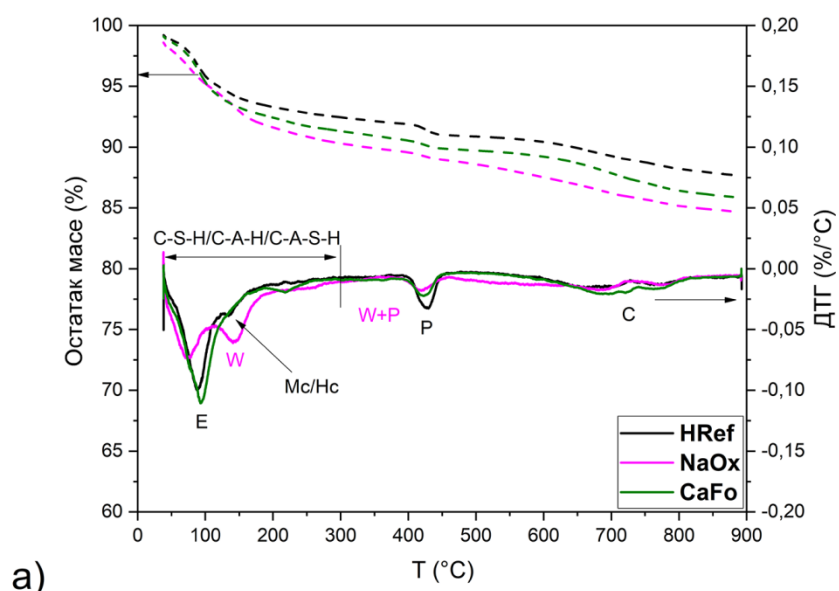


в)

Слика 4.35 Резултати ТГА пасти чистог ПЦ (CEM), везива са високим уделом полазног ЕФП (HRef0) и везива са високим уделом МАЕФП (HRef) након а) 2, б) 7 и в) 28 дана хидратације



Слика 4.36 Резултати ТГА пасти везива са високим уделом МАЕФП синтетисаних са и без додатка соли неорганских киселина након а) 2, б) 7 и в) 28 дана хидратације



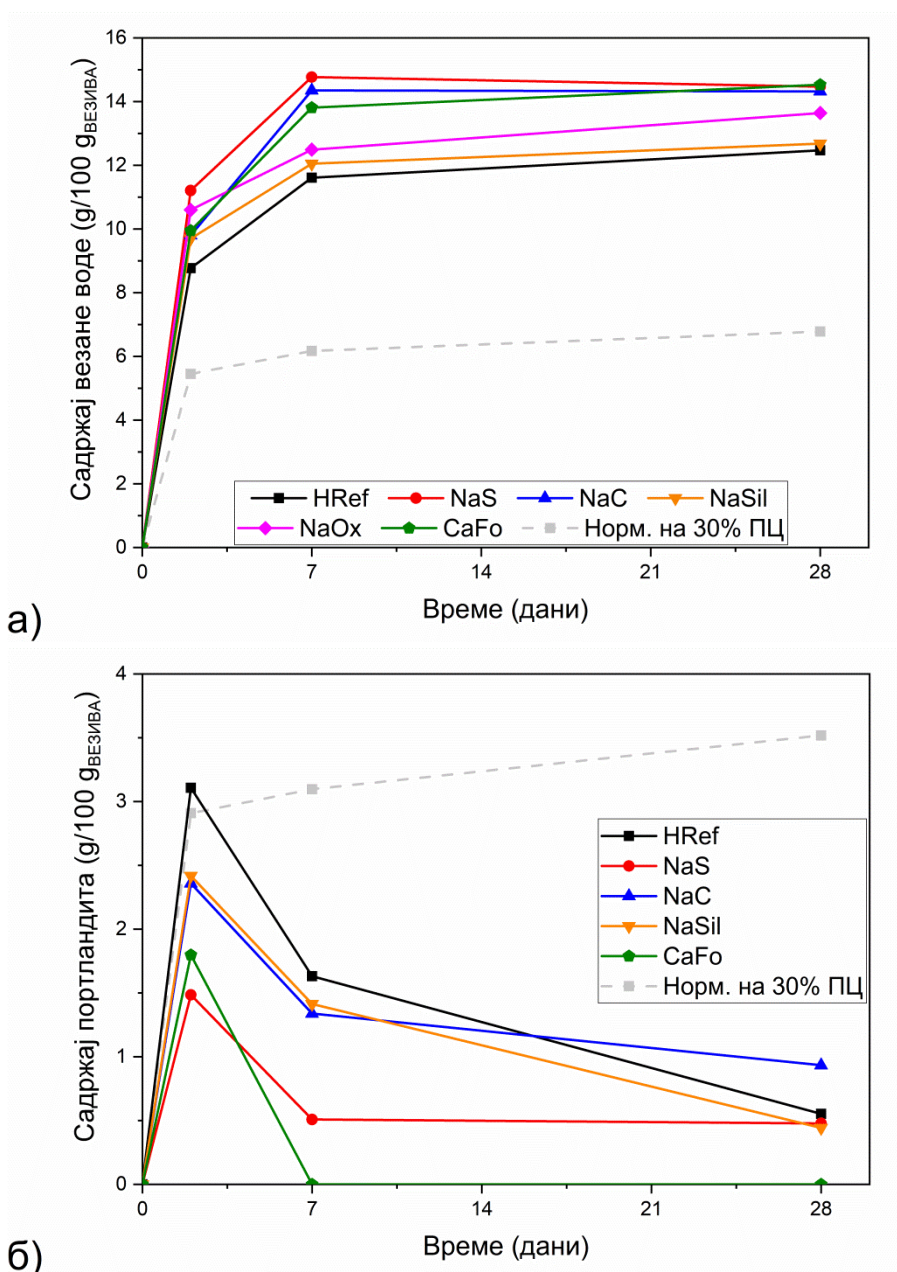
Слика 4.37 Резултати ТГА пасти везива са високим уделом МАЕФП синтетисаних са и без додатка соли органских киселина након а) 2, б) 7 и в) 28 дана хидратације

ДТГ криве везива активираних солима неорганских киселина имале су врло сличан облик, уз нешто интензивнији пик на $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ на кривој везива NaS, нарочито после 2 дана неговања, што је указало на настајање веће количине продуката хидратације у везиву NaS у том периоду (Слика 4.36).

На ДТГ кривама везива NaOx, уочени пикови потичу вероватно не само од производа хидратације ВВУЕФП, већ и од разградње калцијум-оксалат монохидрата, тј. вевелита. (W, Слика 4.37). Будући да се декарбонација калцијум-оксалата (насталог дехидратацијом вевелита) одиграва у температурном интервалу $380 - 450\text{ }^{\circ}\text{C}^{230}$, пик на $\sim 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ на ДТГ кривама везива NaOx могао би потицати од разградње и портландита и вевелита. Преклапање пикова вевелита и портландита на ДТГ кривама везива NaOx онемогућило је одређивање садржаја портландита у везиву.

Пик који се приписује дехидроксијацији портландита у случају везива CaFo је уочен једино на ДТГ кривој узорка негованог 2 дана, док је пик који потиче од разградње главних производа хидратације везива био интензивнији на ДТГ кривама везива CaFo у односу на исти пик на кривама везива HRef (Слика 4.37). То би могло бити последица значајне потрошње клинкер минерала у првих 7 дана хидратације, на коју је указала и РФА (Слика 4.34). Наиме, хидратацијом мање количине клинкер минерала, преостале након убрзане хидратације ПЦ у везиву током првих неколико дана, вероватно је настала и мања количина портландита.

На слици 4.38 дати су резултати одређивања садржаја везане воде и портландита у пастама ВВУЕФП старости 2, 7 и 28 дана, као и садржај везане воде чистог ПЦ нормализован на масени удео ПЦ у ВВУЕФП (30 %, испрекидана линија). Током целог периода испитивања садржај везане воде је у свим пастама ВВУЕФП био већи од прерачунатих вредности садржаја везане воде у везиву које садржи 30 % чистог ПЦ, што је показало да су реакције хидратације клинкер минерала у ВВУЕФП биле интензивније него у ПЦ^{91,96}. Садржај везане воде у хемијски активираним везивима у свим терминима испитивања био је већи у односу на садржај везане воде неактивираниог везива, при чему су највеће разлике уочене у првих 7 дана неговања, када је највећи садржај везане воде по граму везива детектован у везиву NaS (Слика 4.38а). Сматра се да је садржај везане воде у пастама ПЦ пропорционалан количини прореаговалих клинкер минерала, односно уделу насталих продуката реакција хидратације у везиву^{30,110}, те се на основу добијених резултата може закључити да је хемијска активација ВВУЕФП довела до интензивног настајања производа хидратације. Највећи садржај везане воде у пастама након 2 дана неговања измерен у NaS и NaOx сагласности је са највећим почетним чврстоћама ових везива (Слика 4.27). Мало повећање садржаја везане воде у везиву NaOx након 2 дана неговања указало је, у складу са резултатима калориметријске анализе (Слика 4.26), на успоравање хидратације у овом везиву (Слика 4.38а). Сличан садржај везане воде везива NaSil и HRef након 7 дана и више дана неговања вероватно је резултат чињенице да је и састав производа хидратације ова два везива био врло сличан, на шта је указала и РФА (Слика 4.33).



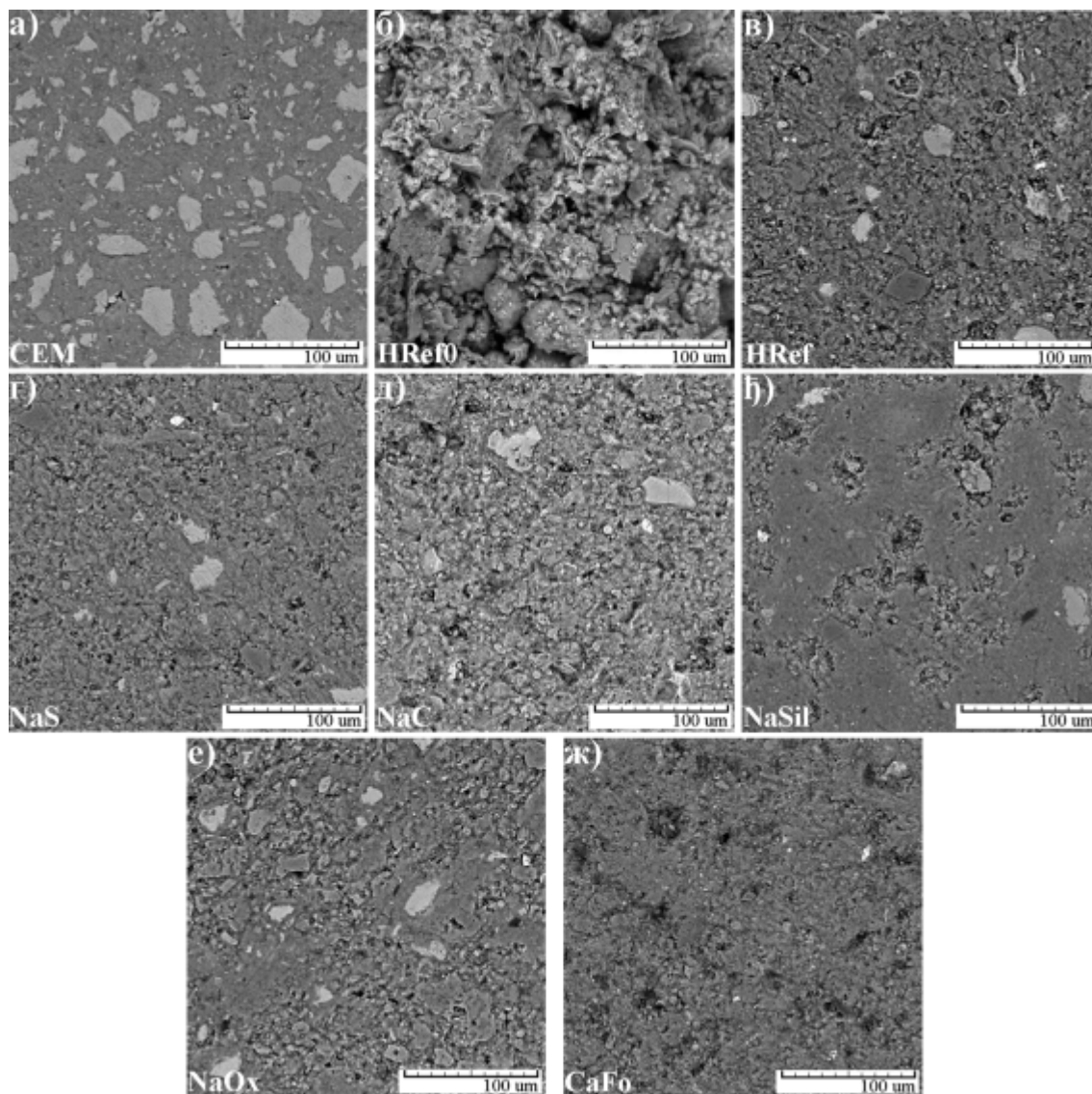
Слика 4.38 Садржај а) везане воде и б) портландита у ВВУЕФП са и без додатка хемијских активатора

Резултати анализе садржаја портландита показали су да је у пасти везива HRef садржај портландита после два дана неговања био нешто већи него садржај портландита у чистом ПЦ, прерачунат на 30 % ПЦ у везиву (Слика 4.38б). То се може објаснити убрзаном хидратацијом ПЦ у присуству МАЕФП, захваљујући ефекту пуниоца велике специфичне површине. Мањи садржај портландита након 2 и 7 дана неговања у ВВУЕФП синтетисаним са додатком хемијских активатора у односу на садржај портландита у везиву HRef потврдио је да је у хемијски активираним ВВУЕФП пуцоланска реакција почела раније и током првих 7 дана била интензивнија него у неактивираним везиву. Са друге стране, на основу анализе резултата одређивања садржаја портландита у везивима, тј. нагиба промене садржаја портландита, може се закључити да је у периоду између 7. и 28. дана одвијање пуцоланске реакције било најинтензивније у везивима HRef и NaSil. Највећи садржај портландита у пасти NaC старости 28 дана указао је да је интензитет одигравања пуцоланске реакције у испитиваном периоду у овом везиву био најмањи (Слика 4.38б). Имајући у виду да се растворљивост портландита смањује са повећањем базности раствора^{154,156,158,159}, већи садржај портландита у везиву NaC могао би, између осталог, бити последица недоступности

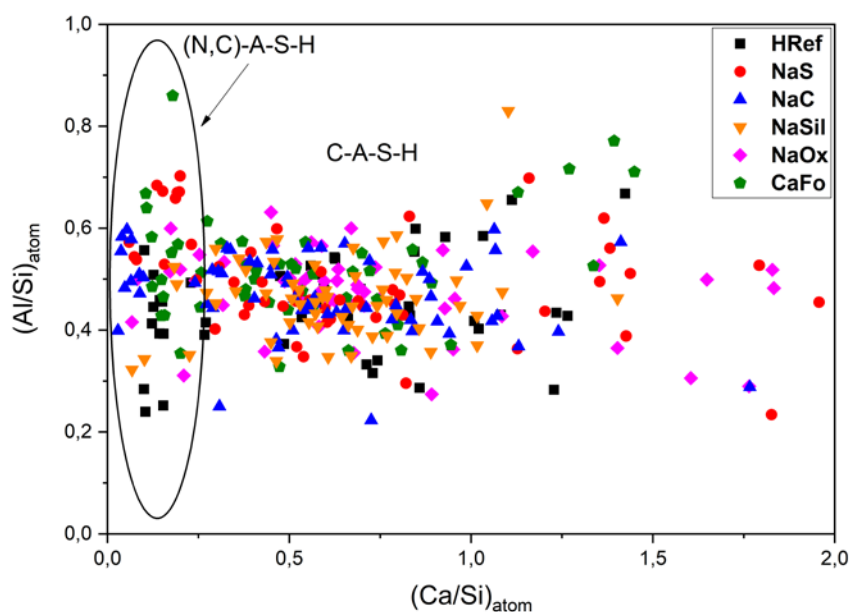
портландита за реакцију са ЕФП услед високе рН вредности измерене у раствору у порама пасте NaC неговане 28 дана (Слика 4.30б).

4.3.8 Микроструктура ВВУЕФП

На слици 4.39 приказани су резултати СЕМ анализе узорка пасти ВВУЕФП и чистог ПЦ. Иако је применом механички активираниог ЕФП добијено ВВУЕФП значајно мање порозности и хомогеније микроструктуре од везива на бази полазног ЕФП (Слика 4.39б и в) све пасте ВВУЕФП биле су знатно порозније од пасте СЕМ (Слика 4.39а). На већини микрографија уочени су делови структуре светло сиве боје који се могу приписати непрореаговалим клинкер минералима.



Слика 4.39 Микроструктура пасти ВВУЕФП и ПЦ након 7 дана неговања



Слика 4.40 Резултати ЕДС анализе пасти ВВУЕФП након 7 дана неговања

Табела 4.3 Резултати СЕМ-ЕДС анализе пасти ВВУЕФП након 7 дана неговања

Ознака пасте	Бр. анализа по узорку	Врста гела	Ca/Si	Al/Si
HRef	47	C-A-S-H	$0,78 \pm 0,28$	$0,46 \pm 0,10$
		(N,C)-A-S-H	$0,14 \pm 0,04$	$0,41 \pm 0,10$
NaS	56	C-A-S-H	$0,82 \pm 0,45$	$0,46 \pm 0,09$
		(N,C)-A-S-H	$0,16 \pm 0,06$	$0,61 \pm 0,07$
NaC	70	C-A-S-H	$0,70 \pm 0,36$	$0,46 \pm 0,08$
		(N,C)-A-S-H	$0,08 \pm 0,06$	$0,52 \pm 0,06$
NaSil	60	C-A-S-H	$0,67 \pm 0,23$	$0,47 \pm 0,08$
		(N,C)-A-S-H	$0,15 \pm 0,07$	$0,41 \pm 0,09$
NaOx	55	C-A-S-H	$0,80 \pm 0,42$	$0,47 \pm 0,07$
		(N,C)-A-S-H	$0,17 \pm 0,07$	$0,49 \pm 0,09$
CaFo	50	C-A-S-H	$0,69 \pm 0,32$	$0,53 \pm 0,10$
		(N,C)-A-S-H	$0,17 \pm 0,05$	$0,54 \pm 0,12$

ЕДС анализа пасти ВВУЕФП показала је да производи хидратације ВВУЕФП представљају мешавину гелова различитог састава^{74,165} (Слика 4.40). Најзаступљенији је био C-A-S-H гел са просечним Ca/Si атомским односом од 0,67 (узорак NaSil, Табела 4.3) до 0,82 (узорак NaS, Табела 4.3). Велике стандардне девијације просечних Ca/Si атомских односа у структури ВВУЕФП (Табела 4.3) указале су на значајну хетерогеност састава испитиваних везива^{91,165}. У структури свих пасти ВВУЕФП потврђено је и присуство алумосиликатног гела, (N,C)-A-S-H, са врло високим уделима Si и Al (Слика 4.40). У циљу боље интерпретације резултата ЕДС анализе, на слици 4.40 је означен гранични атомски однос Ca/Si од $\sim 0,27$, одређен на основу резултата претходних истраживања која су указала на постојање граничног састава између области стабилности гелова у ВВУЕФП^{165,231}. Овај гранични састав дефинисан је молским односом CaO/SiO₂ од 0,4^{165,231}, на основу ког је израчунат атомски однос Ca/Si $\sim 0,27$ (Слика 4.40). Сматра се да је при нижим вредностима Ca/Si од граничног стабилан (N,C)-A-S-H, а при вишим C-A-S-H гел^{165,231}.

Релативно мали Ca/Si атомски однос у структури производа хидратације типичан је за ВВУЕФП^{91,95,165}, и резултат је ниског удела CaO и високог удела SiO₂ у ЕФП који доводе до промена у количини и структури насталих калцијум-силикохидратних фаза у везиву.

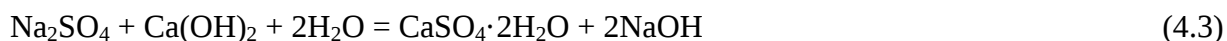
Силикатни јони, настали растварањем ЕФП, се уграђују у С-S-H гел што за резултат има продужење силикатних ланаца, које погодује уградњи алуминатних јона и настанку С-A-S-H гела^{74,91,95,100,101}. На основу вредности стандардних девијација Ca/Si атомских односа (Табела 4.3) могло би се закључити да су пасте HRef, NaSil и CaFo имале хомогенији састав у поређењу са другим ВВУЕФП пастама. Већа хомогеност састава пасте HRef, NaSil и CaFo могла би бити један од разлога већег пораста чврстоће малтера ових везива у периоду после 7. дана у односу на остале малтере (Слика 4.27). Већи удео Si (мањи Ca/Si однос) и већи удео Al (већи Al/Si однос) у структури С-A-S-H гела везива активираних калцијум-формијатом, у поређењу са осталим ВВУЕФП може се објаснити везивањем силикатних и алуминатних јона из раствора у порама, посредством OH⁻ јона, за HCOO⁻ јоне везане у структури хидратних гелова¹⁸⁷.

Релативно велики Al/Si атомски односи детектовани ЕДС анализом испитиваних ВВУЕФП могли би се објаснити високим уделом Al₂O₃ у ЕФП, као и присуством AFm фаза у структури гелова^{91,227}. Највећи Al/Si атомски односи у алумосиликатном гелу везива NaS (Табела 4.3) могу бити резултат ранијег почетка и/или интензивнијих реакција алуминатне фазе у везиву NaS, у поређењу са осталим везивима. На интензивне реакције алуминатне фазе везива NaS указала је и калориметријска анализа (Слика 4.25), што је објашњено присуством сулфатних јона додатих применом самог активатора који ступају у реакцију са алуминатном фазом.

4.4 Утицај одабраних хемијских активатора на својства и механизам хидратације везива са високим уделом механички активираних ЕФП

4.4.1 Утицај натријум-сулфата

При хемијској активацији ВВУЕФП применом натријум-сулфата долази до реакције између активатора и портландита према једначини 4.3¹⁵².



Натријум-хидроксид настао реакцијом 4.3 доводи до повећања базности раствора у порама, што је потврђено мерењем рН вредности раствора у порама везива NaS (Слика 4.30б). Повећањем базности раствора у порама везива повећава се растворљивост ЕФП, на шта су указале релативно високе концентрације Al измерене у раствору у порама везива NaS у поређењу са везивом HRef (Слика 4.31в). На основу резултата калориметријске анализе установљено је да додатак натријум-сулфата везиву за резултат има и убрзање реакција хидратације клинкер минерала (алита) и интензивирање алуминатне реакције (Слика 4.25). Самим тим, претпоставља се да је примена натријум-сулфата као активатора у почетном периоду хидратације ВВУЕФП довела до стварања веће количине производа хидратације ПЦ, преваходно С-S-H гела и портландита.

Већа количина портландита и повећана базност раствора у порама у почетном периоду хидратације омогућили су ранији почетак пуцоланске реакције у ВВУЕФП активираним применом натријум-сулфата, у поређењу са неактивираним везивом. Смањење рН вредности које је анализом раствора у порама активираних везива уочено већ након два дана хидратације (Слика 4.30б), као и већа потрошња портландита после два дана неговања (Слике 4.33 и 4.38б) указали су да је одигравање пуцоланске реакције у везиву NaS отпочело већ током прва два дана хидратације.

Убрзана хидратација ПЦ, односно убрзано настајање С-S-H гела у присуству натријум-сулфата довело је до скраћења времена везивања (Слика 4.23) и повећања почетних чврстоћа везива у односу на неактивирани везиво (Слике 4.27 и 4.28). Такође, имајући у виду да је доказан почетак пуцоланске реакције у прва два дана хидратације везива активираних

применом натријум-сулфата, може се тврдити да су почетној чврстоћи везива допринели и производи пуцоланске реакције.

Међутим, производи, настали убрзаним реакцијама хидратације везива активiranог натријум-сулфатом у почетном периоду су се таложили на површину непрореаговалих честица. Ови производи, иако су допринели скраћењу времена везивања и повећању почетних чврстоћа, заузели су простор за даљи раст хидрата и отежали контакт непрореаговалих честица са раствором у порама, а тиме и даљу хидратацију везива^{164,165,166,167}. Као последица успорене хидратације, пораст чврстоће везива активiranог натријум-сулфатом био је релативно мали после првих 7 дана неговања, услед чега је чврстоћа везива активiranог применом натријум-сулфата била мања од чврстоће неактивiranог везива после 28 и 90 дана неговања (Слике 4.27 и 4.28).

4.4.2 Утицај натријум-карбоната

У везиву активiranом натријум-карбонатом долази до реакције активатора и портландита према једначини 4.4⁹².



Ослобођени натријум-хидроксид довео је до повећања базности раствора у порама везива NaC (Слика 4.30б). У поређењу са везивом синтетисаним без додатка хемијских активатора, реакцијама хидратације везива NaC у првим данима неговања ослобођена је већа количина топлоте хидратације (Слика 4.25б), а термичком анализом везива утврђено да је и садржај везане воде у активiranом везиву био већи (Слика 4.38а). Добијени резултати указали су на интензивније одигравање почетних реакција, те настајање веће количине продуката хидратације у хемијски активiranом везиву. Захваљујући већем интензитету одигравања почетних реакција хидратације, везиво активiranо натријум-карбонатом имало је краће време везивања (Слика 4.23) и веће почетне чврстоће (Слике 4.27 и 4.28) у односу на везиво синтетисано без додатка хемијских активатора.

Слично као и код везива активiranог натријум-сулфатом, резултати одређивања састава раствора у порама (Слика 4.30) и потрошње портландита везива NaC (Слике 4.33 и 4.38б) потврдили су ранији почетак одвијања пуцоланске реакције у активiranом у односу на неактивiranо везиво. Ипак, позитиван утицај натријум-карбоната као активатора на почетне чврстоће ВВУЕФП био је нешто мањи од утицаја натријум-сулфата (Слика 4.27), што је, између осталог, вероватно последица чињенице да је натријум-карбонат довео до нешто ниже рН вредности раствора у порама везива, него натријум-сулфат (Слика 4.30б).

Највећи садржај портландита у пасти везива NaC после 28 дана неговања у односу на садржај портландита у осталим испитиваним везивима (Слика 4.38б), указао је да је интензитет одигравања пуцоланске реакције у испитиваном периоду у везиву активiranом применом натријум-карбоната био најмањи. Самим тим, производи пуцоланске реакције су у мањој мери могли да допринесу чврстоћи везива у каснијем периоду, услед чега је малтер везива NaC, у поређењу са осталим хемијски активirаним ВВУЕФП, имао најмању чврстоћу при притиску након 28 и 90 дана неговања (Слика 4.27). Један од разлога веће количине портландита у везиву NaC могла би бити висока рН вредност раствора у порама пасте NaC после 28 дана (Слика 4.30). Наиме, растворљивост портландита се смањује са повећањем базности^{154,156,158,159}, што га је могло учинити недоступним за реакцију са ЕФП. Такође, већа количина производа реакција насталих у почетном периоду хидратације, вероватно је успорила процес хидратације, а последично и развој чврстоће везива у каснијем периоду^{164,165,166,167}.

4.4.3 Утицај натријум-силиката

Натријум-силикат, као хемијски активатор, у ВВУЕФП реагује са портландитом према једначини 4.5.



Иако је натријум-силикат довео до почетног повећања базности раствора у порама везива (Слика 4.30б), услед ког је дошло до убрзања хидратације везива (Слика 4.25), већ од 2. дана хидратације промене састава раствора у порама (Слика 4.31), минерални састав (Слика 4.33), садржај везане воде (Слика 4.38а) и брзина потрошње портландита (Слике 4.38б и 4.33) везива NaSil и неактивiranог везива (HRef) били су слични, што је указало и на сличности у механизмима реакција хидратације везива ова два везива. Разлог томе највероватније је чињеница да применом Na_2SiO_3 као хемијског активатора у састав везива није уведен ниједан нови анјон, а као производ реакције са портландитом настао је калцијум-силикат (једначина 4.5). Калцијум-силикат је по саставу сличан производима хидратације ПЦ, због чега се сматра и погодним додатком цементу, који убрзава хидратацију ПЦ тако што поспешује хетерогену нуклеацију C-S-H гела^{92,174}.

Развој чврстоће везива NaSil био је другачији у поређењу са развојем чврстоће везива NaS и NaC. Анализа потрошње портландита показала је да је у сва три везива одигравање пуцоланске реакције било најинтензивније између 2. и 7. дана неговања (Слика 4.38б). Међутим, потрошња портландита, која указује на интензитет одигравања пуцоланске реакције, је у везиву NaSil била већа него у везивима NaS и NaC након 7 и више дана неговања, захваљујући чему је чврстоћа малтера везива NaSil била већа од чврстоће малтера везива NaS и NaC након неговања дужег од 28 дана (Слика 4.27). Ово би се могло објаснити чињеницом да је рН вредност раствора у порама везива NaSil била нижа од рН вредности раствора у порама везива NaS и NaC, услед чега је растворљивост портландита била већа. Другим речима, портландит је био доступнији за одигравање пуцоланске реакције, чији су производи значајно допринели развоју чврстоће везива NaSil.

4.4.4 Утицај натријум-оксалата

Током хидратације ВВУЕФП синтетисаног са додатком натријум-оксалата као хемијског активатора, одиграва се реакција приказана једначином 4.6.



Производ реакције 4.6 је тешко растворани калцијум-оксалат монохидрат (вевелит), који је идентификован помоћу РФА (Слика 4.34) и ТГА (Слика 4.37). На основу добијених резултата калориметријске анализе (Слика 4.26б) и ТГА (Слика 4.38а) може се закључити да је током прва два дана хидратације везива NaOx настала већа количина производа реакција у односу на количину производа насталих у неактивiranом везиву (HRef). Захваљујући томе, скраћено је време везивања пасте и повећане су почетне чврстоће малтера везива синтетисаног применом $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ као активатора (Слике 4.23 и 4.27).

Додатак $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ знатно је убрзао реакције ПЦ у ВВУЕФП у првим сатима хидратације, на шта је указао велики нагиб калориметријске криве везива NaOx у периоду убрзавања (Слика 4.26а). Растварање клинкер минерала у ВВУЕФП било је убрзано захваљујући смањеној концентрацији Ca^{2+} јона у раствору у порама везива (Слика 4.31а), која је резултат смањене растворљивости портландита при високој базности раствора у порама везива^{154,156,158,159} и таложења тешко растворног вевелита^{30,177,179,180} (једначина 4.6).

Знатно веће концентрације Si и Al у раствору у порама везива NaOx (Слика 4.31б и в), у поређењу са концентрацијама ових елемената у раствору у порама осталих испитиваних ВВУЕФП, већ од првог термина испитивања, резултат су бржег растварања ЕФП у везиву,

захваљујући највећој почетној рН вредности раствора у порама везива активираниог применом натријум-оксалата (Слика 4.30). Смањење рН вредности раствора у порама везива NaOx, уочено већ после 2. дана неговања (Слика 4.30в), показало је да је у овом везиву пуцоланска реакција почела раније него у неактивираниог везиву. Иако на основу резултата ТГА није било могуће израчунати садржај портландита у пастама везива активираниог применом натријум-оксалата, РФА везива показала је да су интензитети пикова портландита на дифрактограму везива NaOx после 2 дана хидратације били мањи него на дифрактограму неактивираниог везива (Слика 4.34а), што је такође показатељ почетка пуцоланске реакције већ током прва два дана хидратације активираниог везива.

Већ после другог дана неговања, примећено је да је додатак натријум-оксалата довео до успоравања реакција хидратације везива NaOx (Слике 4.26б и 4.38а), као и до споријег развоја чврстоће малтера активираниог везива у поређењу са чврстоћом малтера неактивираниог везива (Слика 4.28). Разлог успоравања реакција у везиву NaOx вероватно је исти као и код осталих хемијски активираних везива, односно таложење хидрата, насталих убрзаном почетном хидратацијом везива активираниог применом $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на површину непрореаговалих честица везива^{164,165,166,167}. Разлика у односу на претходно описане активаторе је чињеница да је додатак $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ довео до највећег повећања базности раствора у порама везива у односу на остале активаторе (Слика 4.30), услед чега је интензитет почетних реакција био већи, али се и негативан ефекат на ток хидратације јавио раније него код осталих активираних везива. У складу са овом претпоставком су резултати анализе минералног састава везива, који су показали да је после 7 и више дана неговања пик алита на $34,4^\circ 2\theta$ био најинтензивнији на дифрактограмима пасте NaOx (Слика 4.34б), тј. да је у овом везиву, након почетних интензивних реакција, дошло до успоравања или потпуног престанка реакција хидратације клинкер минерала. Претпоставља се да су производи интензивних почетних реакција знатно отежали контакт непрореаговалих клинкер минерала са раствором у порама. Успорена хидратација клинкер минерала за последицу је имала и успорено настајање портландита, неопходног за одигравање пуцоланске реакције. Такође, настали портландит има малу растворљивост при високој рН вредности, каква је измерена у раствору у порама везива NaOx, што га чини мање доступним за реакцију са ЕФП. Самим тим, у каснијем периоду хидратације, чврстоћи везива NaOx су у мањој мери могли да допринесу како проиводи хидратације ПЦ тако и производи пуцоланске реакције.

4.4.5 Утицај калцијум-формијата

За разлику од осталих примењених хемијских активатора, калцијум-формијат не ступа у реакцију са портландитом, односно, примена овог активатора се не заснива на повећању базности раствора у порама. У складу са тим, рН вредност раствора у порама везива CaFo била је нешто нижа него у раствору у порама неактивираниог везива (Слика 4.30).

Ипак, калориметријска анализа је показала да је додатак $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ приметно убрзао реакције хидратације везива (Слика 4.26б), што се може објаснити бржом дифузијом формијатних јона у односу на јоне калцијума, услед чега слој хидрата исталожених на површину непрореаговалих честица у почетном периоду хидратације постаје пропустљивији. На овај начин, додатак $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ везиву доводи до убрзавања реакција хидратације, и то превасходно ПЦ^{181,182}.

Захваљујући дисоцијацији $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$, у раствору у порама везива CaFo јони Ca^{2+} били су доступни у високој концентрацији (Слика 4.31а) за реакцију са силикатним и алуминатним јонима ослобођеним растварањем ЕФП и ПЦ (Слика 4.31б и в). Силикатни и алуминатни јони из раствора у порама везива активираниог применом $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ се посредством OH^- јона могу везати и за HCOO^- јоне везане у структури хидратних гелова, чиме се повећава умреженост структуре производа хидратације¹⁸⁷. Управо везивањем силикатних и алуминатних јона за HCOO^- јоне могу се објаснити ниже концентрације Si и Al у раствору у порама везива CaFo у поређењу са концентрацијама ових елемената у раствору

у порама неактивираниог везива (Слика 4.31б и в), као и већи удео Si и Al, односно мањи Ca/Si однос и већи Al/Si однос у структури C-A-S-H гела везива активираниог калцијум-формијатом, у поређењу са осталим ВВУЕФП (Табела 4.3).

Резултати ТГА ВВУЕФП негованих 2 дана показали су да је садржај портландита у пасти везива био мањи него у пасти везива HRef (Слика 4.38б). Будући да је показано да калцијум-формијат убрзава хидратацију ПЦ, те доводи до бржег стварања C-S-H гела и портландита, на шта су указале калориметријска и анализа садржаја везане воде (Слике 4.26 и 4.38а), у везиву СаFo портландит је почео раније да се троши, тј. пуцоланска реакција је раније почела него у неактивираниом везиву. Одигравање пуцоланске реакције у везиву СаFo било је најинтензивније у периоду између 2. и 7. дана хидратације, када је и уочено значајно смањење садржаја портландита (Слике 4.38б и 4.34), повећање садржаја везане воде (Слика 4.38а) и повећање чврстоће при притиску (Слике 4.27 и 4.28).

Интензивно одигравање реакција хидратације ПЦ и пуцоланске реакције у везиву СаFo током првих 7 дана, довело је до значајне потрошње клинкер минерала, на шта су указали резултати РФА, будући да на дифрактограмима пасти везива СаFo негованих 7 и више дана није уочен пик алита на $34,4^\circ 2\theta$ (Слика 4.34). Мања доступност клинкер минерала након првих 7 дана хидратације везива СаFo могла би бити разлог нешто споријег развоја чврстоће између 7. и 28. дана реакције, у поређењу са развојем чврстоће неактивираниог везива (Слика 4.28). Другим речима, узрок споријег одвијања реакција хидратације и споријег пораста чврстоће везива СаFo у периоду после првих 7 дана, највероватније је била недовољна количина клинкер минерала у везиву, односно мали удео ПЦ као компоненте у ВВУЕФП. Ипак, и поред нешто споријег развоја чврстоће, чврстоћа везива активираниог применом калцијум-формијата је у каснијем периоду била за само око 10 % мања од чврстоће неактивираниог везива (Слика 4.28).

4.4.6 Упоредна анализа утицаја коришћених хемијских активатора

Анализа утицаја пет хемијских активатора на својства везива са високим уделом механички активираниог ЕФП која је извршена у оквиру ове докторске дисертације, показала је да сви примењени активатори доводе до скраћења времена везивања (Слика 4.23) и повећања почетних чврстоћа при притиску (Слике 4.27 и 4.28) ВВУЕФП. Самим тим, применом испитиваних активатора превазиђени су основни недостаци ВВУЕФП који ограничавају ширу примену ових везива у грађевинској индустрији.

Извршена испитивања су показала да је побољшање почетних својстава ВВУЕФП захваљујући примени хемијске активације солима натријума, без обзира на врсту анјона, резултат повећања базности раствора у порама везива у почетном периоду хидратације (Слика 4.30). У растворима са повећаном рН вредношћу било је поспешено растварање ЕФП. Такође, захваљујући смањеној растворљивости портландита у базној средини, повећање базности довело је и до смањења концентрације Ca^{2+} јона у раствору у порама, што је утицало на убрзање хидратације ПЦ, као компоненте испитиваних везива. У случају хемијске активације ВВУЕФП калцијум-формијатом, који није довео до повећања базности раствора у порама везива, скраћењу времена везивања и повећању почетних чврстоћа везива у највећој мери допринело је значајно убрзање хидратације ПЦ. Позитиван ефекат калцијум-формијата на реакцију ЕФП приписан је превасходно вишој концентрацији јона калцијума у раствору у порама који су потицали од дисоцијације активатора (Слика 4.31а).

Детаљном анализом резултата испитивања уочено је да су активатори који су довели до највећег повећања рН вредности раствора у порама током индукционог периода (Слика 4.30), натријум-сулфат и натријум-оксалат, узроковали и знатно успоравање реакција хидратације у каснијем периоду, што је довело до смањења чврстоће при притиску за око 20 % у односу на чврстоћу неактивираниог везива на крају периода испитивања (Слика 4.28).

Међу испитиваним активаторима, Na_2CO_3 се показао као најмање погодан избор за хемијску активацију ВВУЕФП. Наиме, додаток Na_2CO_3 узроковао је нешто нижу рН

вредност раствора у порама ВВУЕФП у односу на Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, захваљујући чему је имао позитиван ефекат на почетне чврстоће испитиваног ВВУЕФП, али у мањој мери у односу на примену Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Са друге стране, чврстоћа при притиску малтера везива активаног натријум-карбонатом је већ после 28 дана неговања била најмања међу чврстоћама испитиваних малтера, а након 90 дана била је за чак око 30 % мања од чврстоће ВВУЕФП синтетисаног без примене активатора (Слика 4.28). Овакав развој чврстоће малтера везива синтетисаног применом натријум-карбоната последица је најспоријег трошења портландита, односно најмањег интензитета одигравања пуцоланске реакције у везиву NaC у поређењу са осталим испитиваним ВВУЕФП. Имајући у виду да у каснијем периоду хидратације производи пуцоланске реакције у највећој мери доприносе чврстоћи везива, успоравање пуцоланске реакције условило је и успоравање развоја чврстоће везива активаног натријум-карбонатом.

Примена натријум-силиката и калцијум-формијата за хемијску активацију ВВУЕФП довела је до најмањих промена базности раствора у порама (Слика 4.30) и минералног састава везива (Слике 4.33 и 4.34), као и до стварања најхомогеније микроструктуре хидратисаног везива (Табела 4.3), што је допринело највећим чврстоћама у каснијем периоду хидратације (Слика 4.27). Уколико се, поред побољшања почетних својстава, у обзир узме и развој чврстоће везива у каснијем периоду, може се сматрати да се применом натријум-силиката и калцијум-формијата за синтезу ВВУЕФП добијају везива најбољих својстава.

5 ЗАКЉУЧЦИ

Предмет ове докторске дисертације била је синтеза и испитивање својстава везива са високим уделом електрофилтерског пепела (ВВУЕФП) састава 70 % ЕФП и 30 % портланд цемента (ПЦ), уз примену механичке активације ЕФП, као и комбинације механичке активације ЕФП и хемијске активације везива. Циљ истраживања био је дефинисање утицаја примене пет одабраних хемијских активатора на механизам хидратације и својства ВВУЕФП.

У првој фази експерименталног дела дисертације оптимизован је поступак механичке активације ЕФП. Коришћена су три узорка ЕФП из две ТЕ у Србији, ТЕ „Никола Тесла Б“ и ТЕ „Колубара. На основу резултата карактеризације утврђено је да су сва три узорка ЕФП имала сличан хемијски и минерални састав, али различите расподеле величина честица. Детаљним испитивањем својстава узорака МАЕФП добијених млевењем ЕФП у планетарном млину током 15 минута при различитим односима кугле/ЕФП, и то 3, 5, 7, 10 и 20, изабрани су оптимални услови механичке активације. Анализа расподеле величине честица показала је да млевење ЕФП, при свим примењеним односима кугле/ЕФП, доводи до драстичног смањења величине честица. Међутим, утврђено је да током млевења при већим односима кугле/ЕФП долази до непожељне појаве агрегације честица. Специфична површина узорака МАЕФП била је значајно већа у односу на специфичну површину полазних узорака ЕФП, али је примећено да повећање односа кугле/ЕФП при млевењу не доводи до пропорционалног повећања специфичне површине. Рендгенска фазна анализа указала је на благо смањење интензитета пикова, пре свега анхидрита и фелдспата, на дифрактограмима узорака МАЕФП. Ипак, установљено је да различити услови млевења нису довели до значајније разлике у уделу аморфне фазе. Испитивањем растворљивости ЕФП у алкалном раствору показано је да је повећање примењеног односа кугле/ЕФП при млевењу ЕФП имало већи утицај на повећање концентрације раствореног алуминијума него раствореног силицијума. Услови млевења ЕФП различито су утицали на садржај реактивног SiO_2 у МАЕФП, у зависности од тога који полазни ЕФП је коришћен, и једино је код узорка са највећим уделом најфинијих честица и највећим садржајем кварца дошло до значајног повећања удела реактивног SiO_2 са повећањем односа кугле/ЕФП при млевењу. Чврстоће малтера геополимера, као и цементних малтера у којима је 25 % или 70 % ПЦ замењено узорцима механички активираним ЕФП, биле су знатно веће од чврстоћа малтера на бази полазних узорака ЕФП. Међутим, утврђено је да повећање односа кугле/ЕФП примењеног при млевењу ЕФП није довело до значајног повећања чврстоћа малтера.

На основу извршених анализа закључено је да примена поступка механичке активације значајно побољшава физичко-хемијска својства и реактивност електрофилтерског пепела, али и да се при великим односима кугле/ЕФП примењеним при млевењу смањује ефикасност поступка. Узимајући у обзир побољшање својстава механички активираним ЕФП и везива са једне, и економичности и ефикасности млевења, са друге стране, утврђено је да су оптимални услови механичке активације ЕФП остварени млевењем при односу кугле/ЕФП 3.

У другој фази експерименталног дела ове докторске дисертације синтетисана су везива са високим уделом механички активираним ЕФП (70 мас.%), са и без додатка хемијских активатора. У циљу детаљне анализе утицаја механичке активације ЕФП на процес хидратације и својства ВВУЕФП, испитивано је и ВВУЕФП припремљено са одговарајућим полазним узорком ЕФП. Поређењем резултата карактеризације везива на бази полазног ЕФП и везива на бази МАЕФП потврђен је изразито позитиван утицај примене механичке активације на својства ВВУЕФП. Међутим, анализа времена везивања и чврстоће при притиску малтера ВВУЕФП после 2 и 7 дана неговања показала је да примена само механичке активације ЕФП није довољна за добијање ВВУЕФП чија су почетна својства упоредива са својствима прописаним стандардима за комерцијалне цементе, што је указало на неопходност примене хемијске активације. Као хемијски активатори коришћени су

натријум-сулфат, натријум-карбонат, натријум-силикат, натријум-оксалат и калцијум-формијат. Након анализе и дискусије резултата сумирани су утицаји сваког од активатора на својства и механизам хидратације испитиваног везива.

Резултати испитивања хемијски активираних везива показали су да су сви примењени хемијски активатори, у одабраним концентрацијама, довели до сличног скраћења времена везивања пасти ВВУЕФП и, у мањој или већој мери, до повећања почетних чврстоћа везива, али и до успоравања развоја чврстоће малтера ВВУЕФП у каснијем периоду. Калориметријска анализа ВВУЕФП указала је на убрзање кинетике хидратације и повећање количине насталих производа хидратације захваљујући примени хемијских активатора, нарочито током прва два дана неговања. Сви хемијски активатори, осим калцијум-формијата, довели су до повећања базности раствора у порам у почетном периоду хидратације, као и до повећања концентрације силицијума и алуминијума у раствору у порам везива. Додатак хемијских активатора није узроковао значајне промене састава производа хидратације ВВУЕФП, испитаних рендгенском фазном, термогравиметријском и анализом микроструктуре везива, али установљено је да је додатак одређених хемијских активатора довео до настанка хомогеније структуре, која је у каснијем периоду показала бржи развој чврстоће. Утврђено је да, захваљујући примени хемијске активације ВВУЕФП, до смањења садржаја портландита у везивима, односно до почетка пуцоланске реакције, долази раније.

На основу извршених анализа утицаја одабраних хемијских активатора на механизам хидратације и својства ВВУЕФП могу се сумирати следећи закључци:

- Хемијска активација помоћу соли натријума убрзава растварање компоненти ВВУЕФП услед повећане базности раствора у порам већ у првим сатима хидратације,
- Хемијском активацијом помоћу калцијум-формијата превасходно се убрзава хидратација ПЦ као компоненте ВВУЕФП у првим сатима хидратације,
- Захваљујући бржој хидратацији ПЦ у везиву, хемијски активирани ВВУЕФП имају краћа времена везивања у односу на неактивирани везиво,
- Сви коришћени хемијски активатори доводе до ранијег почетка одигравања пуцоланске реакције, односно потрошње портландита, и то већ у прва два дана хидратације ВВУЕФП,
- Бржа хидратација ПЦ и ранији почетак пуцоланске реакције за резултат имају веће почетне чврстоће (после 2 и 7 дана) хемијски активираних везива,
- Додатак хемијских активатора не узрокује значајне промена састава производа хидратације ВВУЕФП, али натријум-силикат и калцијум-формијат доприносе настајању хомогеније структуре, што се одражава на бржи развој чврстоће везива у каснијем периоду хидратације,
- Мање чврстоће хемијски активираних ВВУЕФП у поређењу са неактивираним везивом после 28 и 90 дана приписују се већој количини производа хидратације насталој у почетном периоду, те мањој доступности клинкер минерала и портландита за одвијање реакција, услед чега се успорава даљи ток хидратације ВВУЕФП.
- Имајући у виду разлике у брзини развоја чврстоће хемијски активираних везива у каснијем периоду, закључено је да су најпогоднији хемијски активатори анализираних ВВУЕФП натријум-силикат и калцијум-формијат.

Резултати испитивања у оквиру ове докторске дисертације недвосмислено су показали да се применом комбинације механичке активације ЕФП и хемијске активације везива могу превазићи главни недостаци ВВУЕФП, односно дуго време везивања и мале почетне чврстоће. Иако су уочена одређена ограничења у развоју чврстоћа у каснијем периоду, извршене анализе су указале на могућност шире примене ВВУЕФП као алтернативе за портланд цемент у савременој грађевинској индустрији, која би довела до значајног смањења како количине депонованог отпада (ЕФП), тако и смањења емисије штетних гасова који настају током производње ПЦ. Имајући у виду променљив квалитет

ЕФП, на који су указала и испитивања у оквиру овог истраживања, резултати ове докторске дисертације превасходно дају смернице за развој нових, еколошки прихватљивих везива у модерном и одрживом грађевинарству.

Литература

- ¹ S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, *A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour*, Fuel 86 (2007) pp. 1490 – 1512,
- ² A. Bhatt, S. Priyadarshini, A. A. Mohanakrishnan, A. Abri, M. Sattler, S. Techapaphawit, *Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: A global review*, Case Studies in Construction Materials 11 (2019) e00263,
- ³ S. Marinković, J. Dragaš, *Chapter 11. Fly Ash*, In: R. Siddique and P. Cachim (Editors) *Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete*, 2018, ISBN 978-0-08-102156-9, pp. 325 – 360,
- ⁴ J. C. Hower, A. S. Trimble, C. F. Eble, *Temporal and spatial variations in fly ash quality*, Fuel Processing Technology 73 (2001) pp. 37 – 58,
- ⁵ Z. T. Yao, X. S. Ji, P. K. Sarker, J. H. Tang, L. Q. Ge, M. S. Xia, Y. Q. Xi, *A comprehensive review on the applications of coal fly ash*, Earth-Science Reviews, 141 (2015) pp. 105 – 121
- ⁶ R. S. Blissett, N. A. Rowson, *A review of the multi-component utilisation of coal fly ash*, Fuel, 97 (2012) pp. 1 – 23,
- ⁷ G. Xu, X. Shi, *Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review*, Resources, Conservation and Recycling 136 (2018) pp. 95 – 109,
- ⁸ Z. Giergiczny, *Fly ash and slag*, Cement and Concrete Research 124 (2019) 105826,
- ⁹ S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, *Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: A critical overview*, Energy & Fuels, 19 (2005) pp. 1084 – 1098,
- ¹⁰ S. Hsu, M. Chi, R. Huang, *Effect of fineness and replacement ratio of ground fly ash on properties of blended cement mortar*, Construction and Building Materials 176 (2018) pp. 250 – 258,
- ¹¹ H. J. H. Brouwers, R. J. Van Eijk, *Fly ash reactivity: extension and application of a shrinking core model and thermodynamic approach*, Journal of Materials Science 37 (2002) pp. 2129–2141,
- ¹² B. Kutchko, A. Kim, *Fly ash characterization by SEM-EDS*, Fuel 85 (2006) pp. 2537 – 2544,
- ¹³ Z. Bašćarević, Lj. Petrašinović-Stojkanović, N. Jovanović, V. Bradić, *Characterization of Fly Ash from Serbian Power Plants: Morphology of the fly ash particles*, Proceedings of the 3rd Serbian Congress for Microscopy, Belgrade, Serbia, 25-28. September 2007, pp. 49 – 50,
- ¹⁴ C. Shi, J. Qian, *Increasing coal fly ash use in cement and concrete through chemical activation of reactivity of fly ash*, Energy Sources 25 (2003) pp. 617 – 628,
- ¹⁵ C. Shi, Y. Shao, *What is the most efficient way to activate the reactivity of fly ashes?*, 2nd Material Specialty Conference of the Canadian Society for Civil Engineering, Canada, 2002
- ¹⁶ A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, *Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements*, Fuel 82 (2003) pp. 2259–2265,
- ¹⁷ K. Scrivener, V. M. John, E. M. Gartner, *Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials*, Concrete and Cement Research 114 (2018) pp. 2 – 26,
- ¹⁸ Извештај о стању животне средине у Акционарском друштву „Електропривреда Србије“, Београд за 2023. годину, април 2024, Београд, <https://www.eps.rs/lat/Documents/Izve%C5%A1taj%20o%20stanju%20%C5%BEivotne%20sredine%20u%20EPS%20AD%20za%202023.%20godinu.pdf>, приступљено страници 16. фебруара 2025. год.,
- ¹⁹ M. Ahmaruzzaman, *A review on the utilization of fly ash*, Progress in Energy and Combustion Science 36 (2010), pp. 327 – 363,
- ²⁰ A. R. K. Gollakota, V. Volli, C.M. Shu, *Progressive utilization prospects of coal fly ash: A review*, Science and Total Environment 672 (2019) pp. 951 – 989,
- ²¹ J. Vargas, A. Halog, *Effective carbon emission reductions from using upgraded fly ash in the cement industry*, Journal of Cleaner Production 103 (2015) pp. 948 – 959,

- ²² I. Diaz-Toya, M. Juenger, S. Seraj, R. Minkara, *Extending supplementary cementitious material resources: Reclaimed and remediated fly ash and natural pozzolans*, Cement and Concrete Composites 101 (2019) pp. 44-51,
- ²³ P. K. Mehta, *High-performance, high-volume fly ash concrete for sustainable development*, Proceedings of the International workshop on sustainable development and concrete technology, (2004) pp. 3 – 14,
- ²⁴ SRPS EN 197-1:2013 *Sastav, specifikacije i kriterijumi usaglašenosti za obične cemente*, 2013,
- ²⁵ Закон о управљању отпадом, Сл. гласник РС бр. 36/2009, 88/2010, 14/2016, 95/2018 - др. закон и 35/2023
- ²⁶ Правилник о категоријама, испитивању и класификацији отпада, Сл. гласник РС бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024,
- ²⁷ Правилник о условима и начину сакупљања, транспорта, складиштења и третмана отпада који се користи као секундарна сировина или за добијање енергије, Сл. гласник РС бр. 98/2010,
- ²⁸ A. M. Neville, *Properties of concrete*, 5th edition, Pearson education limited, England, 2011, ISBN: 978-0-273-75580-7,
- ²⁹ R. G. Blezard, *Chapter 1. The hystory of calcereous cements*, In: *Lea's Chemistry of Cement*, Elsevier Science and Technology Books, 2004, ISBN: 0750662565, pp. 1 – 23,
- ³⁰ H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Academic Press, London, U.K., 1990, ISBN 0-12-683900-X
- ³¹ W. Kurdowski, *Cement and concrete chemistry*, Springer, 2014, eBook ISBN 978-94-007-7945-7
- ³² H. Pollmann, *Chapter 2. Composition of cement phases*, In: J. Bensted and P. Barnes (Editors) *Structure and performance of cements*, 2nd Edition, Taylor & Francis e-Library, 2008, ISBN 0-203-47778-2, pp. 25 – 56,
- ³³ P. Brzaković, *Priručnik za proizvodnju i primenu građevinskih materijala nemetaličnog porekla, Knjiga 1*, Orion Art, Beograd, 2000,
- ³⁴ P. J. Jackson, *Chapter 2. Portland cement: Classification and manufacture*, In: P. C. Hewlett (Editor) *Lea's Chemistry of Cement*, Elsevier Science and Technology Books, 2004, ISBN: 0750662565, pp. 24 – 94,
- ³⁵ E. John, B. Lothenbach, *Cement hydration mechanisms through time – a review*, Journal of Materials Science 58 (2023) pp. 9805 – 9833,
- ³⁶ J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, J. J. Thomas, *Mechanisms of cement hydration*, Cement and Concrete Research 41 (2011) pp. 1208 – 1223,
- ³⁷ K. Scrivener, A. Ouzia, P. Juilland, A. K. Mohamed, *Advances in understanding cement hydration mechanisms*, Cement and Concrete Research 124 (2019) 105823,
- ³⁸ I. Janotka, *Hydration of the cement paste with Na₂CO₃ addition*, Ceramics – Silikáty 45 [1] (2001) pp. 16 – 23,
- ³⁹ T. Matschei, B. Lothenbach, F. P. Glasser, *The AFm phase in Portland cement*, Cement and Concrete Research 37 (2007) pp. 118 – 130,
- ⁴⁰ L. Wadso, F. Winnefeld, K. Riding, P. Sandberg, *Chapter 2. Calorimetry*. In: K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach (Editors) *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*, Boca Raton, FL, CRC Press, 2016, ISBN 978-1-4987-3867-5 (eBook), pp. 37 – 106,
- ⁴¹ D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffler, B. Lothenbach, J. Neubauer, *The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD*, Cementa and Concrete Research (2012) pp. 134 – 138,
- ⁴² F. Bellmann, D. Damidot, B. Moser, J. Skibsted, *Improved evidence of the existence of an intermediate phase during hydration of tricalcium silicate*, Cement and Concrete Research 40 (2010) pp. 875 – 884,
- ⁴³ E. M. Gartner, J. F. Young, D. A. Damidot, I. Jawed, *Chapter 3: Hydration of Portland cement*, In: J. Bensted, P. Barnes (Editors) *Structure and Performance of Cements*, 2nd Edition, Spon Press, New York, 2002, ISBN 0-203-47778-2, pp. 57 – 113,

- ⁴⁴ P. Julland, E. Galluci, R. Flatt, K. Scrivener, *Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration*, Cement and Concrete Research 40 (2010) pp. 831 – 844,
- ⁴⁵ J. Thomas, *Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development*, Cement and Concrete Research 41 (2011) pp. 1257 – 1278,
- ⁴⁶ S. Bishnoi, K. Scrivener, *Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μ ic*, Cement and Concrete Research, 39 [10] (2009) pp. 849 – 860,
- ⁴⁷ J. J. Thomas, H. M. Jennings, J. J. Chen, *Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement*, Journal of Physical Chemistry C 113 [11] (2009) pp. 4327 – 4334,
- ⁴⁸ B. Mota, T. Matschei, K. Scrivener, *The influence of sodium salts and gypsum on alite hydration*, Cement and Concrete Research 75 (2015) pp. 53 – 65,
- ⁴⁹ R. N. Edmeades, P. C. Hewlett, *Chapter 15: Cement Admixtures*, In: *Lea's Chemistry of Cement*, Elsevier Science and Technology Books, 2004, ISBN: 0750662565, pp. 841 – 905
- ⁵⁰ E. Galluci, P. Mathur, K. Scrivener, *Microstructural development of early age hydration shells around cement grains*, Cement and Concrete Research 40 (2010) pp. 4 – 13,
- ⁵¹ C. Hesse, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, *A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions*, Cement and Concrete Research 41 (2011) 123 – 128,
- ⁵² F. Zunino, K. Scrivener, *The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements*, Cement and Concrete Research 126 (2019) 105918,
- ⁵³ P. J. M. Monteiro, S. A. Miller, A. Horvath, *Towards sustainable concrete*. Nature Materials, 16 (7) (2017). Pp. 698–699. doi:10.1038/nmat4930
- ⁵⁴ CEMBUREAU Activity report 2023, The European Cement Association (CEMBUREAU) доступно на <https://cembureau.eu/media/dnbf4xzc/activity-report-2023-for-web.pdf>, приступљено страници 16. фебруара 2025.,
- ⁵⁵ N. Mohamad, K. Muthusamy, R. Embong, A. Kusbiantoro, M. H. Hashim, *Environmental impact of cement production and Solutions: A review*, Materials Today: Proceedings 48 (2021) pp. 741 – 746,
- ⁵⁶ H. Mikulčić, J. J. Klemeš, M. Vujanović, K. Urbaniec, N. Duić, *Reducing greenhouse gasses emissions by fostering the deployment of alternative raw materials and energy sources in the cleaner cement manufacturing process*, Journal of Cleaner Production 136 (2016) pp. 119 – 132,
- ⁵⁷ R. Kajaste, M. Hurme, *Cement industry greenhouse gas emissions—management options and abatement cost*, Journal of Cleaner Production 112 (2016) pp. 4041–4052
- ⁵⁸ J. Wei, K. Cen, Y. Geng, *Evaluation and mitigation of cement CO₂ emissions: projection of emission scenarios toward 2030 in China and proposal of the roadmap to a low-carbon world by 2050*, Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change 24 (2019) pp. 301–328,
- ⁵⁹ O. E. Ige, D. V. Von Kallon, D. Desai, *Carbon emissions mitigation methods for cement industry using a systems dynamics model*, Clean Technologies and Environmental Policy 26 (2024) pp. 579–597,
- ⁶⁰ S. A. Miller, V. M. John, S. A. Pacca, A. Horvath, *Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050*, Cement and Concrete Research 114 (2018) pp. 115 – 124,
- ⁶¹ T. Hemalatha, A. Ramaswamy, *A review on fly ash characteristics - Towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete*, Journal of Cleaner Production 147 (2017) pp. 546 – 559,
- ⁶² M. Batog, Z. Giergiczny, *Influence of Mass Concrete Constituents on Its Properties*, Construction and Building Materials 146 (2017) pp. 221 – 230
- ⁶³ M. Nili, A.M. Salehi, *Assessing the effectiveness of pozzolans in massive high strength concrete*, Construction and Building Materials 24 (2010) pp. 2108–2116,
- ⁶⁴ D. Runganga, F. Okonta, I. Musonda, *Strength and durability properties of high-volume fly ash (HVFA) binders: A systematic review*, Civil Engineering 5 (2024) pp. 435–460,

- ⁶⁵ E. E. Berry, R. T. Hemmings, B. J. Cornelius, *Mechanisms of hydration reactions in high volume fly ash pastes and mortars*, Cement and Concrete Research 12 (1990) pp. 253 – 261,
- ⁶⁶ N. Bouzouba, M. H. Zhang, V. M. Malhotra, *Laboratory-produced high-volume fly ash blended cements: compressive strength and resistance to the chloride-ion penetration of concrete*, Cement and Concrete Research 30 (2000) pp. 1037 – 1046,
- ⁶⁷ M. Sahmaran, V. C. Li, *Durability properties of micro-cracked ECC containing high volumes fly ash*, Cement and Concrete Research 39 (2009) pp. 1033 – 1043,
- ⁶⁸ M. Uysal, V. Akyuncu, *Durability performance of concrete incorporating Class F and Class C fly ashes*, Construction and Building Materials 34 (2012) pp. 170 – 178,
- ⁶⁹ R. Siddique, *Performance characteristics of high-volume Class F fly ash concrete*, Cement and Concrete Research 34 (2004) pp. 487 – 493,
- ⁷⁰ V. M. Malhotra, *Durability of concrete incorporating high-volume of low-calcium (ASTM Class F) fly ash*, Cement and Concrete Research 12 (1990) pp. 271 – 277,
- ⁷¹ S. K. Antiohos, S. Tsimas, *Reactive silica of fly ash as an indicator for the mechanical performance of blended cements*, In: KONSTA-GDOUTOS, M.S. (eds) Measuring, Monitoring and Modeling Concrete Properties. Springer, Dordrecht, 2006
- ⁷² ASTM C 618 *Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete*,
- ⁷³ SRPS EN 450-1:2014 *Leteći pepeo za beton – Deo 1: Definicija, specifikacija i kriterijumi usaglašenosti*, 2014,
- ⁷⁴ I. Garcia-Lodeiro, S. Donatello, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, *Hydration of Hybrid Alkaline Cement Containing a Very Large Proportion of Fly Ash: A Descriptive Model*, Materials 9 (2016) 605,
- ⁷⁵ P. Duxon, A. Fernandez-Jimenez, J. L. Provis, G. C. Luckey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer, *Geopolymer technology: the current state-of-the-art*, Journal of Material Science 42 (2007) pp. 2917 – 2933,
- ⁷⁶ A. Fernandez-Jimenez, I. Garcia-Lodeiro, O. Maltsova, A. Palomo, *Mechanical-Chemical activation of coal fly ashes: An effective way for recycling and make cementitious materials*, Frontiers in Materials 6 (2019) 51,
- ⁷⁷ H. Castillo, H. Collado, T. Droguett, M. Vesely, P. Garrido, S. Palma, *State of the art of geopolymers: A review*, e-Polymers 22 (2022) pp. 108 – 124,
- ⁷⁸ J. L. Provis, J. S. J. van Deventer (Editors) *Alkali Activated Materials, State-of-the-Art Report*, RILEM TC 224-AAM, Springer, 2014, ISSN 2213-2031 (eBook)
- ⁷⁹ C. Shi, P.V. Krivenko, D. Roy, *Alkali-Activated Cements and Concretes*, Taylor & Francis, 2006, ISBN10: 0-415-70004-3,
- ⁸⁰ G. Kovalchuk, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, *Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II*, Fuel 86 (2007) pp. 315 – 322,
- ⁸¹ S. K. Nath, S. Meitra, S. Mukherjee, S. Kumar, *Microstructural and morphological evolution of fly ash geopolymers*, Construction and Building Materials 111 (2016) pp. 758 – 765,
- ⁸² J. L. Provis, J. S. J. van Deventer (Editors) *Geopolymers, structure, processing, properties and industrial applications*, Woodhead Publishing, ISBN 978-1-84569-449-4, 2009
- ⁸³ Z. Bašćarević, *Chapter 14 - The resistance of alkali-activated cement-based binders to chemical attack*, In: F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo and P. Chindaprasit (Editors) Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes, Woodhead Publishing, ISBN 978-1-78242-276-1, 2015, pp. 373 – 396,
- ⁸⁴ B. Zhang, *Durability of low-carbon geopolymer concrete: A critical review*, Sustainable Materials and Technologies 40 (2024) e00882,
- ⁸⁵ M. Amran, S. Debbarma, T. Ozbakkaloglu, *Fly ash-based eco-friendly geopolymer concrete: A critical review of the long-term durability properties*, Construction and Building Materials 270 (2021) 121857,

- ⁸⁶ I. Wilinska, B. Pacewska, *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 133 (2018) pp. 823 – 843,
- ⁸⁷ D. P. Bentz, C. F. Ferraris, *Rheology and setting of high volume fly ash mixtures*, Cement and Concrete Composites 32 (2010) pp. 265 – 270,
- ⁸⁸ B. Park, Y. C. Choi, *Effects of fineness and chemical activators on the hydration and physical properties of high-volume fly-ash cement pastes*, Journal of Building engineering 51 (2022) 104274,
- ⁸⁹ I. De la Varga, J. Castro, D. P. Bentz, F. Zunino, J. Weiss, *Evaluating the hydration of high volume fly ash mixtures using chemically inert fillers*, Construction and Building Materials 161 (2018) pp. 221 – 228,
- ⁹⁰ B. Klemczak, M. Batog, *Heat of hydration of low-clinker cements. Part I. Semi-adiabatic and isothermal tests at different temperature*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 123 (2016) pp. 1351 – 1360,
- ⁹¹ F. Deschner, F. Winnefeld, B. Lothenbach, S. Seufert, P. Schwesig, S. Dittrich, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, *Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash*, Cement and Concrete Research 42 (2012) pp. 1389 – 1400,
- ⁹² S. Alahrache, F. Winnefeld, J. Champenois, F. Hesselbarth, B. Lothenbach, *Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement*, Cement and Concrete Composites 66 (2016) pp. 10 – 23,
- ⁹³ Y. Chen, I. Odler, *On the origin of Portland cement setting*, Cement and Concrete Research 22 (6), 1992, pp. 1130 – 1140,
- ⁹⁴ C. Huang, S. Lin, C. Chang, H. Chen, *Mix proportions and mechanical properties of concrete containing very high volume of Class F fly ash*, Construction and Building Materials 46 (2013) pp. 71 – 78,
- ⁹⁵ B. Lothenbach, K. Scrivener, R. D. Hooton, *Supplementary cementitious materials*, Cement and Concrete Research 41 (2011) pp. 1244 – 1256,
- ⁹⁶ L. Lam, Y. L. Wong, C. S. Poon, *Degree of hydration and gel/space ratio of high volume fly ash/cement systems*, Cement and Concrete Research 30 (2000) pp. 747 – 756,
- ⁹⁷ G. Baert, S. Hoste, G. De Shutter, N. De Belie, *Reactivity of fly ash in cement paste studied by means of thermogravimetry and isothermal calorimetry*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 94 (2008) pp. 485 – 492,
- ⁹⁸ B. Park, Y.C. Choi, *Hydration and pore-structure characteristics of high-volume fly ash cement pastes*, Construction and Building Materials 278 (2023) 122390,
- ⁹⁹ E. Berodier, K. Scrivener, *Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H*, Journal of American Ceramic Society 97 (2014) pp. 3764 – 3773,
- ¹⁰⁰ I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, *Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends*, Cement and Concrete Research 52 (2013) pp. 112 – 122 ,
- ¹⁰¹ Y. Yan, B. Ma, G. D. Miron, D. A. Kulik, K. Scrivener, B. Lothenbach, *Al uptake in calcium silicate hydrate and the effect of alkali hydroxide*, Cement and Concrete Research 162 (2022) 106957,
- ¹⁰² A. Vollpracht, B. Lothenbach, R. Snellings, J. Haufe, *The pore solution of blended cements: a review*, Materials and Structures 49 (2016) pp. 3341 – 3367,
- ¹⁰³ S. Huang, J. Yao, Y. Yang, C. Gu, J. Liu, D. Kong, X. Wen, *Calorimetric study of high volume fly ash-cement paste hydration at different temperatures*, Crystals 2022, 12, 802,
- ¹⁰⁴ S. Dittrich, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler, *The influence of fly ash on the hydration of OPC within the first 44 h – A quantitative in situ XRD and heat flow calorimetry study*, Cement and Concrete Research 56 (2014) pp. 129 – 138,
- ¹⁰⁵ D. Rothstein, J. J. Thomas, B. J. Christensen, H. M. Jennings, *Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time*, Cement and Concrete Research 32 (2002) pp.1663 – 1671,

- ¹⁰⁶ E. L. Hopital, B. Lothenbach, K. Scrivener, D. A. Kulik, *Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H)*, Cement and Concrete Research 85 (2016) pp. 122 – 136,
- ¹⁰⁷ S-Y. Hong, F. P. Glasser, *Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase*, Cement and Concrete Research 29 (1999) pp. 1893 – 1903,
- ¹⁰⁸ G. Zhu, H. Li, X. Wang, S. Li, X. Hou, W. Wu, Q. Ting, *Synthesis of calcium silicate hydrate in highly alkaline system*, Journal of American Ceramic Society 99 (2016) pp. 2778 – 2785,
- ¹⁰⁹ S-Y. Hong, F. P. Glasser, *Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels. Part II. Role of alumina*, Cement and Concrete Research 32 (2002) pp. 1101 – 1111,
- ¹¹⁰ B. Lothenbach, P. Durdzinski, K. De Weerd, *Chapter 5. Thermogravimetric analysis*. In: K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach (Editors) *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*, Boca Raton, FL, CRC Press, 2016, ISBN 978-1-4987-3867-5 (eBook) pp. 37 – 106,
- ¹¹¹ R. Snellings, *Chapter 4. X-ray powder diffraction applied to cement*, In: K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach (Editors) *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*, Boca Raton, FL, CRC Press, 2016, ISBN 978-1-4987-3867-5 (eBook), pp. 108 – 177,
- ¹¹² K. De Weerd, M. Ben Haha, G. Le Saout, K. O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach, *Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash*, Cement and Concrete Research 41 (2011) pp. 279 – 291,
- ¹¹³ V. G. Papadakis, *Effect of fly ash on Portland cement systems Part I. Low-calcium fly ash*, Cement and Concrete Research 29 (1999) pp. 1727 – 1736,
- ¹¹⁴ P. Feng, C. Miao, J. W. Bullard, *Factors influencing the stability of AFm and AFt in the Ca-Al-S-O-H system at 25 °C*, Journal of American Ceramic Society 99 (2016) pp. 1031 – 1041,
- ¹¹⁵ R. Kumar, S. Kumar, S. P. Mehrotra, *Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation*, Resources, Conservation and Recycling 52 (2007) pp. 157 – 179,
- ¹¹⁶ J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora, *Mechanical treatment of fly ashes. Part I: Physico-chemical characterization of ground fly ash*, Cement and Concrete Research 25 (1998) pp. 1469 – 1479,
- ¹¹⁷ J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, E. Peris, E. Gonzalez-Lopez, *Mechanical treatment of fly ashes. Part II: Particle morphologies in ground fly ashes (GFA) and workability of GFA-Cement mortars*, Cement and Concrete Research 26 (1996) pp. 225–235,
- ¹¹⁸ J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, E. Peris, E. Gonzalez-Lopez, *Mechanical treatment of fly ashes. Part III: Studies on strength development of ground fly ash (GFA)-cement mortars*, Cement and Concrete Research 27 (1997) pp. 1365–1377,
- ¹¹⁹ J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, E. Peris, F. Amahjour, *Mechanical treatment of fly ashes. Part IV. Strength development of ground fly ash-cement mortars cured at different temperatures*, Cement and Concrete Research 30 (2000) pp. 543 – 551,
- ¹²⁰ L. Opoczky, *Grinding technical questions of producing composite cement*, International Journal of Mineral Processing 44-45 (1996) pp. 395 – 404,
- ¹²¹ J. Payá, J. Monzó, E. Peris-Mora, M.V. Borrachero, R. Tercero, C. Pinillos, *Early-strength development of portland cement mortars containing air classified fly ashes*, Cement and Concrete Research 25 (1995) pp. 449 – 456,
- ¹²² R. Hela, D. Orsakov, *The Mechanical Activation of Fly Ash*, Procedia Engineering 65 (2013) pp. 87 – 93,
- ¹²³ G. Mucsi, *Mechanical activation of power station fly ash by grinding - A review*, Journal of Silicate Based and Composite Materials 20 (2016) pp. 56 – 61,
- ¹²⁴ J. Monzó, J. Payá, E. Peris-Mora, *A preliminary study of FA granulometric influence on mortar strength*, Cement and Concrete Research 24 (1994) pp. 791 – 796,
- ¹²⁵ K. Kiattikomol, C. Juturapitakkul, S. Songpiriyakij, S. Chutubtim, *A study of ground coarse fly ashes with different finenesses from various sources as pozzolanic materials*, Cement and Concrete Composites 23 (2001) pp. 335 – 343,

- ¹²⁶ J. Temuujin, R.P. Williams, A. van Riessen, *Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature*, Journal of Materials Processing Technology 209 (2009) pp. 5276–5280,
- ¹²⁷ P. Balaz, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer, 2008, ISBN: 978-3-540-74854-0,
- ¹²⁸ C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker, SAD, 2004, ISBN: 0-8247-4103-X,
- ¹²⁹ N. Kotake, M. Kuboki, S. Kiya, Y. Kanda, *Influence of dry and wet milling conditions on fineness and shape of particle size distribution of product in a ball mill*, Advanced Powder Technology 22 (2011) pp. 86 – 92,
- ¹³⁰ H. Tan, K. Nie, X. He, X. Deng, X. Zhang, Y. Su, J. Yang, *Compressive strength and hydration of high-volume wet-grinded coal fly ash cementitious materials*, Construction and Building Materials 206 (2019) pp. 248 – 260,
- ¹³¹ L. Irbe, L. Urbonas, D. Heinz, *Coal fly ash activation—Comparison of isothermal calorimetric data and mortar strength*, Thermochimica Acta 659 (2018) pp. 151 – 156,
- ¹³² N. Bouzoubaa, M. H. Zhang, A. Bilodeau, V. M. Malhotra, *The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and a Portland cement clinker*, Cement and Concrete Research, 27 [12] (1997) pp. 1861 – 1874,
- ¹³³ S. Aydin, C. Karatay, B. Baradan, *The effect of grinding process on mechanical properties and alkali-silica reaction resistance of fly ash incorporated cement mortars*, Powder Technology 197 (2010) pp. 68–72,
- ¹³⁴ B. Felekoglu, S. Turkel, H. Kalyoncy, *Optimization of fineness to maximize the strength activity of high-calcium ground fly ash - Portland cement composites*, Construction and Building Materials 23 (2009) pp. 2053-2061,
- ¹³⁵ G. Mucsi, S. Kumar, B. Csoke, R. Kumar, Z. Molnar, A. Rasz, F. Madai, A. Debreszeni, *Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash*, International Journal of Mineral Processing 143 (2015) pp. 50-58,
- ¹³⁶ S. Kumar, R. Kumar, T. C. Alex, A. Bandopadhyay, S. P. Mehrotra, *Effect of mechanically activated fly ash on the properties of geopolymer cement*, In: J. Davidovits (Editor) *Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions*, Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005, ISBN 2-9514820-0-0, pp. 113–116,
- ¹³⁷ S. Kumar, R. Kumar, *Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer*, Ceramics International 37 (2011) pp. 533 – 541,
- ¹³⁸ J. Ryou, *Improvement on reactivity of cementitious waste materials by mechanochemical activation*, Materials Letters 58 (2010) pp. 903–906,
- ¹³⁹ A. Sharma, K. Srivastava, V. Devra, A. Rani, *Modification in properties of fly ash through mechanical and chemical Activation*, American Chemical Science Journal 2 (2012) pp. 177–187,
- ¹⁴⁰ P. Stellacci, L. Liberti, M. Notarnicola, P. L. Bishop, *Valorization of coal fly ash by mechanochemical activation. Part I: Enhancing adsorption capacity*, Chemical Engineering Journal 149 (2009) pp. 11–18,
- ¹⁴¹ K. Kato, Y. Xin, T. Hitomi, T. Shirai, *Surface modification of fly ash by mechano-chemical treatment*, Ceramics International 45 (2019) pp. 849 – 853,
- ¹⁴² N. Marjanović, M. Komljenović, Z. Baščarević, V. Nikolić, *Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation*, Construction and Building Materials 57 (2014) pp. 151–162,
- ¹⁴³ K.T. Paul, S. K. Satpathy, I. Manna, K. K. Chakraborty, G. B. Nando, *Preparation and characterization of nano structured materials from fly ash: a waste from thermal power stations by high energy ball milling*, Nanoscale Research Letters 2 (2007) pp. 397 – 404,
- ¹⁴⁴ R. Hamzaoui, O. Bouchenafa, S. Guessamsma, N. Leklou, A. Bouaziz, *The sequel of modified fly ashes using high energy ball milling on mechanical performance of substituted paste cement*, Materials and Design 90 (2016) pp. 29–37,

- ¹⁴⁵ G. du Toit, E. P. Kearsley, J. M. Mc Donald, R. A. Kruger, E. M. van der Merwe, *Chemical and mechanical activation of hybrid fly ash cement*, *Advances in Cement Research* 30 (2018) pp. 399 – 412,
- ¹⁴⁶ S. Kumar, R. Kumar, *Tailoring geopolymers properties through mechanical activation of fly ash*, 2nd International Conference of Sustainable Construction Materials and Technologies, June 28 - June 30, 2010, Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy, Main Proceedings Editors. J. Zachar, P. Claisse, T. R. Naik, E. Ganjian, ISBN 978-1-4507-1490-7
- ¹⁴⁷ D. Bondar, E. Coackley, *Effect of grinding on early age performance of high volume fly ash ternary blended pastes with CKD & OPC*, *Construction and Building Materials* 136 (2017) pp. 153 – 163,
- ¹⁴⁸ I. Wilinska, B. Pacewska, A. Ostrowski, *Investigation of different ways of activation of fly ash-cement mixtures: Part 2 – mechanical activation*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 149 (2024) pp. 11389 – 11406,
- ¹⁴⁹ S. Mohammed, O. Safiullah, *Optimization of the SO₃ content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties*, *Construction and Building Materials* 164 (2018) pp. 362 – 370,
- ¹⁵⁰ M. Niemuth, *Effect of fly ash on Optimum Sulfate of Portland Cement*, Purdue University graduate school, 2012, Докторска дисертација
- ¹⁵¹ I. Wilinska, B. Pacewska, A. Ostrowski, *Investigation of different ways of activation of fly ash - cement mixtures. Part 1. Chemical activation by Na₂SO₄ and Ca(OH)₂*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 138 (2019) pp. 4203 – 4213,
- ¹⁵² S. Donatello, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, *Very high volume fly ash cements. Early age hydration study using Na₂SO₄ as an activator*, *Journal of American Ceramic Society* 96 (2013) pp. 900 – 906,
- ¹⁵³ Y. Hefni, Y. A. El Zaher, M. A. Wahab, *Influence of activation of fly ash on the mechanical properties of concrete*, *Construction and Building Materials* 172 (2018) pp. 728 – 734,
- ¹⁵⁴ A. Kumar, G. Sant, C. Patapy, C. Gianocca, K. L. Scrivener, *The influence of sodium and potassium hydroxide on alite hydration: Experiments and simulations*, *Cement and Concrete Research*, 42, 2012, pp. 1513 – 1523,
- ¹⁵⁵ G. Sant, A. Kumar, C. Patapy, G. Le Saout, K. Scrivener, *The influence of sodium and potassium hydroxide on volume changes in cementitious materials*, *Cement and Concrete Research* 42 (2012) pp. 1447 – 1455,
- ¹⁵⁶ L. Huang, P. Yan, *Effect of alkali content in cement on its hydration kinetics and mechanical properties*, *Construction and Building Materials* (2019) 116833,
- ¹⁵⁷ H. Huang, X. Shen, *Influence of low-dose chemicals on the early strength of Portland cement: Statistical and calorimetric evidence*, *Advances in Cement Research* 29 (2017) pp. 155 – 165,
- ¹⁵⁸ J. Duchesne, E. J. Reardon, *Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions*, *Cement and Concrete Research* 25 (1995) pp. 1043 – 1053,
- ¹⁵⁹ M. J. Sanchez-Herrero, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, *Alkaline hydration of C₂S and C₃S*, *Journal of American Ceramic Society* 99 (2016) pp. 604 – 611,
- ¹⁶⁰ I. Garcia-Lodeiro, V. C. Taboada, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, *Recycling industrial by-products in hybrid cements: mechanical and microstructure characterization*, *Waste and Biomass Valorization* 8 (2017) pp. 1433 -1440,
- ¹⁶¹ A. Palomo, O. Matseva, I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, *Hybrid alkaline cements. Part II: The clinker factor*, *Romanian Journal of Materials* 43 (2013) pp. 74 – 80,
- ¹⁶² M. J. Sanchez-Herrero, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, *C₃S and C₂S hydration in the presence of Na₂CO₃ and Na₂SO₄*, *Journal of American Ceramic Society* 100 (2017) pp. 3188 – 3198,
- ¹⁶³ N. Smaoui, M.A. Berube, B. Fournier, B. Bissonnette, B. Durand, *Effects of alkali addition on the mechanical properties and durability of concrete*, *Cement and Concrete Research* 35 (2005) pp. 203 – 212,

- ¹⁶⁴ T. He, Y. Da, R. Xu, R. Yang, *Effect of multiple chemical activators on mechanical property of high replacement high calcium fly ash blended system*, Construction and Building Materials 198 (2019) pp. 537 – 545,
- ¹⁶⁵ A. Fernandez-Jimenez, I. Garcia-Lodeiro, O. Maltseva, A. Palomo, *Hydration mechanisms of hybrid cements as a function of the way of addition of chemicals*, Journal of American Ceramic Society 102 (2019) pp. 427 – 436,
- ¹⁶⁶ V. H. Dodson, *Chapter 4: Set accelerating admixtures*, In: *Concrete admixtures*, Springer Science, USA, 1990, ISBN 978-1-4757-4845-1, pp. 73 – 102,
- ¹⁶⁷ M. Namluk, T. Nawa, *Effect of fly ash on the kinetics of Portland cement hydration at different curing temperatures*, Cement and Concrete Research 41 (2011) pp. 579 – 589,
- ¹⁶⁸ A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, G. Kovalchuk, L. M. Ordonez, M. C. Naranjo, *OPC-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration*, Journal of Materials Science 42 (2007) pp. 2958 – 2966,
- ¹⁶⁹ I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, *Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages*, Cement and Concrete Composites 39 (2013) pp. 82 – 92 ,
- ¹⁷⁰ S. Joseph, R. Snellings, O. Cizer, *Activation of Portland cement blended with high volume of fly ash using Na₂SO₄*, Cement and Concrete Composites 104 (2019) 103417,
- ¹⁷¹ A. Dakhane, S. Tweedley, S. Kailas, R. Marzke, N. Neithalath, *Mechanical and Microstructural characterization of alkali sulfate activated high volume fly ash binders*, Materials and Design 122 (2017) pp. 236 – 246,
- ¹⁷² D. Velandia, C. Lynsdale, J. L. Provis, F. Ramirez, A. C. Gomez, *Evaluation of activated fly ash systems using Na₂SO₄, lime and quicklime in mortars with high loss on ignition fly ashes*, Construction and Building Materials 128 (2016) pp. 248 – 255,
- ¹⁷³ Y. Choi, B. Park, *Effects of fly ash particle size and chemical activators on the hydration of high-volume fly ash mortars*, Materials 17 (2024) 5485,
- ¹⁷⁴ F. Zou, C. Hu, F. Wang, Y. Ruan, S. Hu, *Enhancement of early-age strength of the high content fly ash blended cement paste by sodium sulfate and C-S-H seeds towards a greener binder*, Journal of Cleaner Production 244 (2020) 118566,
- ¹⁷⁵ G. du Toit, E. M. van der Merwe, R. A. Kruger, J. M. Mc Donald, E. P. Kearsley, *Hydration products of a chemically and mechanically activated high coal fly ash hybrid cement*, Minerals 12 (2022) 157,
- ¹⁷⁶ R. Myrdal, *Accelerating admixtures for concrete*, Sintef Report (2007),
- ¹⁷⁷ V. S. Ramachandran, *Chapter 5. Accelerators*, In: *Concrete admixtures handbook. Properties, Science and Technology*, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1995, ISBN O-8155-1373-9, pp. 185 – 285,
- ¹⁷⁸ W. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics* (96th ed.), CRC Press, 2015-2016, ISBN 978-1-4987-5429-3,
- ¹⁷⁹ I. Odler, H. Dorr, *Early hydration of tricalcium silicate. II. The induction period*, Cement and Concrete Research 9 (1979) pp. 277-284,
- ¹⁸⁰ V. S. Ramachandran, *Elucidation of the role of chemical admixtures in hydrating cements by DTA technique*, Thermochimica Acta 4 (1972) pp. 343 – 366,
- ¹⁸¹ R. Kondo, M. Daimon, E. Sakai, H. Ushiyama, *Influence of inorganic salts on the hydration of tricalcium silicate*, Journal of Applied Chemistry and Biotechnology 27 (1977) pp. 191 – 197,
- ¹⁸² M. Heikal, *Effect of calcium formate as an accelerator on the physicochemical and mechanical properties of pozzolanic cement pastes*, Cement and Concrete Research 34 (2004) pp. 1051-1056,
- ¹⁸³ C.R. Wilding, A. Walter, D.D. Double, *A classification of inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry*, Concrete 14 (1984) pp. 185 – 194,
- ¹⁸⁴ S. Garrault, A. Nonat, *Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: experimental study and numerical simulations*, Langmuir 17 (2001) pp. 8131–8138,
- ¹⁸⁵ L. Nicoleau, *Accelerated growth of calcium silicate hydrates: Experiments and simulations*, Cement and Concrete Research 41 (2011) pp. 1339 – 1348,

- ¹⁸⁶ N. B. Singh, K. Abha, *Effect of calcium formate on the hydration of tricalcium silicate*, Cement and Concrete Research 13 (1983) pp. 619 – 625,
- ¹⁸⁷ J. S. Lota, *The hydration of class G oilwell cement*, Doctoral Thesis, Imperial College of Science, Technology and Medicine, University of London, 1993,
- ¹⁸⁸ T. Hemalatha, S. Sasmal, *Early-age strength development in fly ash blended cement composites: investigation through chemical activation*, Magazine of Concrete Research 71 (2019) pp. 260-270,
- ¹⁸⁹ Y. Wang, J. Jia, Q. Cao, X. Gao, *Effect of calcium formate on the compressive strength, and hydration process of cement composite containing fly ash and slag*, Journal of Building Engineering 50 (2022) 104133,
- ¹⁹⁰ Z. Zhou, M. Sofi, A. Zhong, A. Shahpasandi, M. C. Sarabia, P. Mendis, *Effects of calcium formate on early age strength and microstructure of high volume fly ash cement systems*, Magazine of Concrete Research 73 (2021) pp. 1283-1295,
- ¹⁹¹ T. Hemalatha, K. Arthi, M. Mapa, *Effect of calcium formate on hydration mechanism of cement fly ash blends*, ACI Materials Journal 116 (2019) pp. 51-59,
- ¹⁹² J. Su, W. S. Yumb, Y. Jeong, H. Park, J. E. Oh, *The cation-dependent effects of formate salt additives on the strength and microstructure of CaO-activated fly ash binders*, Construction and Building Materials 194 (2019) pp. 92–101,
- ¹⁹³ V. S. Ramachandran, *Hydration of cement – role of triethanolamine*, Cement and Concrete Research, 6, 1976, pp. 623 – 631,
- ¹⁹⁴ J. Jiang, Z. Ye, J. Wu, Q. Yang, Q. Li, X. Kong, *Impact of triethanolamine on the hydration of Portland cement in the presence of high pozzolanic activity supplementary cementitious materials*, Cement and Concrete Composites, 147 (2024) 105435
- ¹⁹⁵ J. Cheung, A. Jeknavorian, L. Roberts, D. Silva, *Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement*, Cement and Concrete Research 41 (2011) pp. 1289–1309.
- ¹⁹⁶ D. Heinz, M. Gobel, H. Hilbig, L. Urbonas, G. Bujauskaite, *Effect of TEA on fly ash solubility and early age strength of mortar*, Cement and Concrete Research 40 (2010) pp. 392–397.
- ¹⁹⁷ T. Dorn, O. Blask, D. Stephan, *Acceleration of cement hydration – A review of the working mechanisms, effects on setting time, and compressive strength development of accelerating admixtures*, Construction and Building Materials 323 (2022) 126554,
- ¹⁹⁸ M. Komljenović, Z. Baščarević, V. Bradić, *Mechanical and microstructural properties of alkali-activated flyash geopolymers*, Journal of Hazardous Materials 181 (2010), pp. 35 – 42,
- ¹⁹⁹ V. Nikolić, M. Komljenović, Z. Baščarević, N. Marjanović, Z. Miladinovic, R. Petrović, *The influence of fly ash characteristics and reaction conditions on strength and structure of geopolymers*, Construction and Building Materials, 94 (2015) pp. 361 – 370,
- ²⁰⁰ SRPS EN 196-1:2017 *Metode ispitivanja cementa – Deo 1: Ispitivanje čvrstoće*, 2017,
- ²⁰¹ N. Kavaguchi, K. Kohno, M. Mita, *Influences of superplasticizers, mixing time, mixing temperature and cement content on high volume fly ash concrete*, Materials Science Research International 2 [4] (1996) pp. 242 – 247,
- ²⁰² SRPS EN 1015-3:2008 *Metode ispitivanja maltera za zidanje – Deo 3: Određivanje konzistencije svežeg maltera (pomoću potresnog stola)*, 2008,
- ²⁰³ SRPS EN 196-3:2017 *Metode ispitivanja cementa – Deo 3: Određivanje vremena vezivanja i stalnosti zapremine*, 2017,
- ²⁰⁴ SRPS EN 196-2:2015 *Metode ispitivanja cementa – Deo 2: Hemijske analize cementa*, 2015,
- ²⁰⁵ A. Fernandez-Jimenez, A. G. de la Torre, A. Palomo, G. Lopez-Olmo, M. A. G. Aranda, *Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part I: Establishing the potential reactivity of the ashes*, Fuel 85 (2006), pp. 625 – 634,
- ²⁰⁶ R. Snellings, *Solution-controlled dissolution of supplementary cementitious material glasses at pH 13: The effect of solution composition on glass dissolution rates*, Journal of American Ceramic Society 96 (2013) pp. 2467-2475,
- ²⁰⁷ M. C. Alonso, J. L. García Calvo, C. Walker, M. Naito, S. Pettersson, I. Puigdomenech, M. A. Cuñado, M. Vuorio, H. Weber, H. Ueda, K. Fujisaki, *Development of an Accurate pH Measurement*

- Methodology for the Pore Fluids of Low pH Cementitious Materials*, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm (Sweden), 2012, доступно online на <https://skb.se/upload/publications/pdf/R-12-02.pdf>, приступљено страници 16. фебруара 2025.,
- ²⁰⁸ G. Plusquellec, M.R. Geiker, J. Lindgard, J. Duchesne, B. Fournier, K. De Weerd, *Determination of the pH and the free alkali metal content in the pore solution of concrete: Review and experimental comparison*, Cement and Concrete Research 96 (2017) pp. 13 – 26,
- ²⁰⁹ A. Fernandez-Jimenez, A. G. de la Torre, A. Palomo, G. Lopez-Olmo, M. M. Alonso, M. A. G. Aranda, *Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction*, Fuel 85 (2006) pp. 1960 – 1969,
- ²¹⁰ S. P. K. Kohobhange, C. H. Manoratne, H. M. T. G. A. Pitawala, R. M. G. Rajapakse, *The effect of prolonged milling time on comminution of quartz*, Powder Technology 330 (2018) pp. 266 – 274,
- ²¹¹ M. Komljenović, L. Petrašinović-Stojkanović, Z. Baščarević, N. Jovanović, A. Rosić, *Fly ash as the potential raw mixture component for Portland cement clinker synthesis*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 96 (2009) pp. 363 – 368,
- ²¹² A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, *Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator*, Cement and Concrete Research 35 (2005) pp. 1984 – 1992,
- ²¹³ N. Cristelo, P. Tavares, E. Lucas, T. Miranda, D. Oliveira, *Quantitative and qualitative assessment of the amorphous phase of a Class F dissolved during alkali activation reactions – Effect of mechanical activation, solution concentration and temperature*, Composites Part B 103 (2016) pp. 1 – 14,
- ²¹⁴ A. L. Sanna, G. Pia, F. Delogu, *Kinetics of grain size reduction in minerals undergoing ball milling*, Transactions of the Indian Institute of Metals 77, (2024), pp. 4161–4168,
- ²¹⁵ V. V. Boldyrev, *Mechanochemistry and mechanical activation of solids*, Russian Chemical Reviews 75 (2006) pp. 177 – 189,
- ²¹⁶ S. K. Nath, S. Kumar, *Reaction kinetics of fly ash geopolymerization: Role of particle size controlled by using ball mill*, Advanced Powder Technology 30 (2019) pp. 1079 – 1088
- ²¹⁷ H. Xu, J. S. J. van Deventer, *The geopolymerisation of alumino-silicate minerals*, International Journal of Mineral Processing, 59 (2000) pp. 247–266,
- ²¹⁸ C. Kuenzel, N. Ranjbar, *Dissolution mechanism of fly ash to quantify the reactive aluminosilicates in geopolymerisation*, Resources, Conservation and Recycling 150 (2019) 104421,
- ²¹⁹ N. W. Chen-Tan, A. van Riessen, *Determining the Reactivity of a Fly Ash for Production of Geopolymer*, Journal of American Ceramic Society 92 (2009) pp. 881 – 887,
- ²²⁰ A. Hajimohammadi, J. L. Provis, J. S. J. van Deventer, *Effect of Alumina Release Rate on Mechanism of Geopolymer Gel Formation*, Chemistry of Materials 22 (2010) pp. 5199 – 5208,
- ²²¹ F. Dathe, S. Overmann, A. Koenig, F. Dehn, *The Role of Water Content and Binder to Aggregate Ratio on the Performance of Metakaolin-Based Geopolymer Mortars*, Minerals 2024, 14,
- ²²² S. W. M. Supit, F. U. A. Shaikh, P. K. Sarker, *Effect of ultrafine fly ash on mechanical properties of high volume fly ash mortar*, Construction and Building Materials 51 (2014) pp. 278 – 286,
- ²²³ K. Erdogdu, P. Turker, *Effects of fly ash particle size on strength of Portland cement fly ash mortars*, Cement and Concrete Research 28 (1998) pp. 1217 – 1222,
- ²²⁴ F. Massazza, *Chapter 10, Pozzolana and Pozzolan Cements*, In: *Lea's Chemistry of Cement*, Elsevier Science and Technology Books, 2004, ISBN: 0750662565, pp. 471 – 648,
- ²²⁵ H. Minard, S. Garrault, L. Regnaud, A. Nonat, *Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum*, Cement and Concrete Research 37 (2007) pp. 1418 – 1426,
- ²²⁶ A. Quennoz, K. Scrivener, *Interactions between alite and C3A-gypsum hydrations in model cements*, Cement and Concrete Research 44 (2013) pp. 46 – 54,
- ²²⁷ F. Deschner, B. Lothenbach, F. Winnefeld, J. Neubauer, *Effect of temperature on the hydration of Portland cement blended with siliceous fly ash*, Cement and Concrete Research 52 (2013) pp. 169 – 181,

-
- ²²⁸ J. M. Rakić, R. D. Petrović, V. J. Radojević, Z. D. Baščarević, *Effects of selected inorganic chemical activators on properties and hydration mechanism of high volume fly ash (HVFA) binders*, Construction and Building Materials 391 (2023) 131883,
- ²²⁹ M. Saillio, V. Baroghel-Bouny, M. Bertin, S. Pradelle, J. Vincent, *Phase assemblage of cement pastes with SCM at different ages*, Construction and Building Materials 224 (2019) pp. 144 – 157,
- ²³⁰ R. Svoboda, Z. Olmrova Zmrhalova, D. Galusek, D. Brandova, J. Chonovc, *Thermal decomposition of mixed calcium oxalate hydrates – kinetic deconvolution of complex heterogeneous processes*, Physical Chemistry Chemical Physics 22 (2020) 8889,
- ²³¹ I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, D.E. Macphee, *Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$* , Cement and Concrete Research 41 (2011) pp. 923 – 931.

Биографија аутора

Јелена Ракић је рођена 24.07.1987. г. у Краљеву, где је завршила основну и средњу школу. Технолошко-металуршки факултет у Београду уписала је 2006. г. на катедри за Хемијско инжењерство, одсек Контрола квалитета. Дипломирала је 2010. г. са просечном оценом 8,28. Током 2011. г. била је запослена у лабораторији за хемијску анализу „Анахем“ у Београду као хемијски аналитичар. Школске 2011/2012. г. уписала је и завршила мастер академске студије на Технолошко-металуршком факултету у Београду, одсек Контрола квалитета, са просечном оценом 9,88. Од 2013. до 2015. г. била је запослена у грађевинској фирми „Велестрој“ у Руској Федерацији као инжењер у лабораторији за контролу квалитета грађевинских материјала.

Докторске студије уписала је школске 2015/2016. г. на Технолошко-металуршком факултету у Београду, студијски програм Инжењерство материјала. Положила је све испите предвиђене планом и програмом са просечном оценом 9,91. Од 2017. до 2019. г. била је ангажована као спољни сарадник у Институту за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду, где је и запослена од децембра 2019. г. У звање истраживач-приправник изабрана је 01.11.2017. г., а у звање истраживач-сарадник 01.12.2020. г. Учествовала је у реализацији пројеката: „Иновативна примена локалног индустријског отпада у индустрији грађевинских материјала“, из ЕУРЕКА програма, „Геополимери - Развој технологије за конверзију индустријског отпада у функционалне материјале“, финансираног од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије, и „Побољшана сигурност кроз безбеднију цементацију опасних отпада“, из НАТО програма: Наука за мир и сигурност. Члан је Друштва за керамичке материјале Србије. Говори течно енглески, а служи се и руским језиком.

Јелена Ракић је аутор и коаутор укупно 13 радова који су публиковани у научним часописима и саопштени на научним скуповима. Из истраживања у области докторске дисертације објављена су два рада у водећим међународним часописима, један рад у националном часопису, а четири рада су саопштена на међународним скуповима.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____ Јелена Ракић _____

Број индекса _____ 4021/2015 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Утицај хемијских активатора на везива са високим уделом механички

електрофилтерског пепела“

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 20.05.2025. год.



Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Јелена Ракић _____

Број индекса _____ 4021/2015 _____

Студијски програм _____ Инжењерство материјала _____

Наслов рада “Утицај хемијских активатора на својства везива са високим уделом
механички активираниог електрофилтерског пепела”

Ментори _____ др Весна Радојевић, редовни професор ТМФ,
_____ др Звездана Башчаревић, виши научни сарадник, ИМСИ _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 20.05.2025. год.



Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Утицај хемијских активатора на својства везива са високим уделом

механички активираног електрофилтерског пепела“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

☒ 3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 20.05.2025. год.



1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

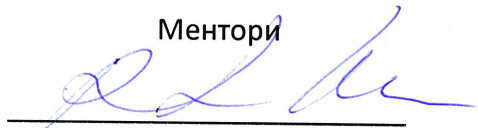
ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

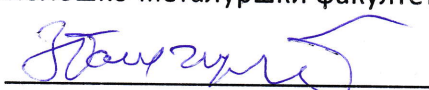
На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Утицај хемијских активатора на својства везива са високим уделом механички активираних електрофилтерског пепела“. Аутора Јелене М. Ракић, констатујемо да утврђено подудараност текста износи 9 %. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

05. 06. 2025. године

Ментори


Проф. Др Весна Радојевић, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет


др Звездана Башчаревић, научни сарадник
Универзитета у Београду,
Институт за мултидисциплинарна истраживања