

# Primjenjivost metoda za ispitivanje pucolaniteta za procjenu reaktivnosti letećih pepela drvne biomase

---

Kostanić Jurić, Karmen; Carević, Ivana; Serdar, Marijana; Štirmer, Nina

Source / Izvornik: **Građevinar, 2021, 72, 1145 - 1153**

**Journal article, Published version**

**Rad u časopisu, Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)**

<https://doi.org/10.14256/JCE.2950.2020>

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:237:111624>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-05**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Civil Engineering,  
University of Zagreb](#)



Primljen / Received: 17.4.2020.

Ispravljen / Corrected: 16.9.2020.

Prihvaćen / Accepted: 10.11.2020.

Dostupno online / Available online: 10.1.2021.

# Primjenjivost metoda za ispitivanje pucolaniteta za procjenu reaktivnosti letećih pepela drvene biomase

## Autori:



**Karmen Kostanić Jurić**, mag.ing.aedif.  
Tomting 2010 d.o.o., Hrvatska  
[karmen.kostanic@tomting.hr](mailto:karmen.kostanic@tomting.hr)



Dr.sc. **Ivana Carević**, dipl.ing.grad.  
Sveučilište u Zagrebu  
Građevinski fakultet  
[ivana.carevic@grad.unizg.hr](mailto:ivana.carevic@grad.unizg.hr)



Doc.dr.sc. **Marijana Serdar**, dipl.ing.grad.  
Sveučilište u Zagrebu  
Građevinski fakultet  
[mserdar@grad.hr](mailto:mserdar@grad.hr)



Prof.dr.sc. **Nina Štirmer**, dipl.ing.grad.  
Sveučilište u Zagrebu  
Građevinski fakultet  
[nina.stirmer@grad.unizg.hr](mailto:nina.stirmer@grad.unizg.hr)  
Autor za korespondenciju

Prethodno priopćenje

**Karmen Kostanić Jurić, Ivana Carević, Marijana Serdar, Nina Štirmer**

## Primjenjivost metoda za ispitivanje pucolaniteta za procjenu reaktivnosti letećih pepela drvene biomase

Pucolanska reaktivnost materijala inicijalno se može pretpostaviti iz količine pucolanskih oksida,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Neke od metoda za određivanje pucolanske reaktivnosti materijala uključuju mjerenje potrošnje CaO (Frattini test), smanjenje električne provodljivosti i pH-vrijednosti otopine koja sadrži pucolanski materijal ili mjerenje porasta čvrstoće morta s pucolanskim materijalom kao zamjenom dijela cementa (indeks aktivnosti, SAI). U ovom istraživanju primijenjena su navedena ispitivanja pucolaniteta za procjenu reaktivnosti letećeg pepela drvene biomase (PDB-a). Prikazani rezultati upućuju na to da samo SAI metoda može u potpunosti otkriti hidrauličku i pucolansku reaktivnost PDB-a.

### Ključne riječi:

leteći pepeo drvene biomase, Frattini test, električna provodljivost, indeks aktivnosti, pucolanska reaktivnost

Research Paper

**Karmen Kostanić Jurić, Ivana Carević, Marijana Serdar, Nina Štirmer**

## Feasibility of using pozzolanicity tests to assess reactivity of wood biomass fly ashes

Pozzolanic activity of materials can initially be assumed from the quantity of the pozzolanic oxides  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Some of the methods for assessing pozzolanic reactivity of materials include measurement of CaO consumption (Frattini test), decrease in electrical conductivity and pH of a solution containing pozzolanic material, or measurement of an increase in strength of mortar with replacement of cement by pozzolanic material (strength activity index, SAI). The above-mentioned pozzolanicity tests are used in this study to evaluate reactivity of wood biomass fly ashes (WBA-F). The results presented in the paper show that only the SAI method can fully reveal the hydraulic and pozzolanic activity of WBA-F.

### Key words:

wood biomass fly ash, Frattini test, electrical conductivity, strength activity index, pozzolanic reactivity

Vorherige Mitteilung

**Karmen Kostanić Jurić, Ivana Carević, Marijana Serdar, Nina Štirmer**

## Anwendbarkeit von Puzzolanprüfverfahren zur Beurteilung der Reaktivität von Flugasche aus Holzbiomasse

Die Puzzolan-Reaktivität des Materials kann zunächst aus der Menge der Oxide  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  des Puzzolans angenommen werden. Einige der Methoden zur Bestimmung der Reaktivität von Puzzolan-Material umfassen die Messung des CaO-Verbrauchs (Frattini-Test), die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Werts einer Lösung, die Puzzolan-Material enthält, oder die Messung der Erhöhung der Mörtelfestigkeit mit Puzzolan-Material als Ersatz für einen Teil des Zements (Aktivitätsindex, SAI). In dieser Studie wurden die obigen Puzzolanitätstests angewendet, um die Reaktivität der Flugasche aus Holzbiomasse (PDB) zu bewerten. Die vorgestellten Ergebnisse legen nahe, dass nur die SAI-Methode die hydraulische und puzolanische Reaktivität von PDB vollständig erfassen kann.

### Schlüsselwörter:

Flugasche aus Holzbiomasse, Frattini-Test, elektrische Leitfähigkeit, Aktivitätsindex, puzolanische Reaktivität

## 1. Uvod

Korištenje drvene biomase kao obnovljivog izvora energije (OIE) rezultira stvaranjem pepela drvene biomase kao otpada u energanama. Mnogi znanstvenici uspoređivali su leteći pepeo drvene biomase (PDB) s letećim pepelom od ugljena i očekivali pozitivnu pucolansku reakciju [1, 2]. Prema pregledu literature, udio pucolanskih oksida u letećem pepelu drvene biomase može varirati između 19,8 % [3] i 80,66 % [4], što upućuje na to da bi neki od proučavanih PDB-ova mogli biti pucolanski reaktivni. Međutim, istraživanja primjene PDB-a u cementnim mješavinama pokazala su da neki PDB-ovi pokazuju i hidrauličko i pucolansko ponašanje [1]. Vassilev i dr. [5] pri kemijskoj analizi 28 različitih vrsta drva i drvene biomase utvrđuju dominaciju CaO u sastavu, s prosječnom vrijednošću 43 mas. %. Nekoliko autora [6] pokazalo je da se osim pucolanskog može očekivati i hidrauličko ponašanje zbog velikog udjela CaO u ispitanim PDB-ovima u usporedbi s reaktivnošću poznatih mineralnih dodataka. Određivanje pucolanske reaktivnosti, koje su proveli različiti autori, često dovodi do kontradiktornih rezultata. Primjerice, pucolanska reaktivnost PDB-a s dna peći i tri leteća PDB-a ispitana Frattini metodom prema EN 196-5 [8] ocijenjena je negativnom [9], bez obzira na značajnu količinu pucolanskih oksida u jednom od pepela (56,01 %) [10]. Autori Rajamma i dr. [7] pokazali su pucolansku reaktivnost kod letećih PDB-ova s 53,2 % udjela pucolanskih oksida. Ispitivanje pucolanske reaktivnosti indirektnim metodama (indeks aktivnosti – SAI) pokazalo je pozitivne [11] i negativne rezultate [12], ovisno o karakteristikama korištenog PDB-a. Iz navedenog se može zaključiti da reaktivnost PDB-a s velikim udjelom kalcija i njegov utjecaj na svojstva cementnih materijala još nije sustavno istražen. Kada portlandski cement reagira s vodom, formira se C-S-H gel kao glavni produkt hidratacije. Tijekom hidratacije također nastaje portlandit, što doprinosi visokoj alkalnosti otopine i štiti armirani beton od korozije na makrorazini. Hidraulično vezivo definira se kao materijal koji, u dodiru s vodom, dovodi do formiranja produkata hidratacije i prijelaza u čvrstu strukturu (očvršćuje u reakciji s vodom) [13]. Procjena količine portlandita (CH) kao produkta hidratacije primjenjuje se za određivanje stupnja hidratacije očvrstnule cementne paste i daje informacije o mogućem utjecaju na mehanička svojstva nakon očvršćivanja. Pucolanski materijal karakterizira sposobnost da reagira s portlanditom i formira dodatni C-S-H gel koji popunjava šupljine između čestica cementa i agregata i pozitivno doprinosi mehaničkim svojstvima i svojstvima trajnosti cementnih kompozita.

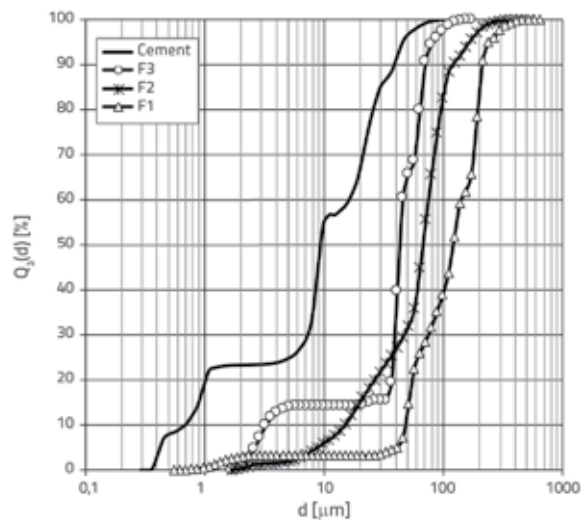
U okviru ovog istraživanja, ispitani su PDB-ovi iz tri različite energane s dvije normirane i jednom nenormiranom metodom ispitivanja pucolanske reaktivnosti kako bi se ocijenio njihov potencijal kao zamjenskog cementnog materijala. Normirane metode uključile su direktnu metodu – Frattini test, kojim se mjeri smanjenje  $\text{Ca(OH)}_2$  u vremenu uzrokovano pucolanskom reakcijom i indirektnu metodu (indeks aktivnosti – SAI). Nenormirana metoda uključila je mjerenje promjene električne provodljivosti saturirane  $\text{Ca(OH)}_2$  otopine s dodanim pepelom biomase. Cilj je istraživanja ocijeniti primjenjivost ovih uobičajenih ispitivanja pucolanske reaktivnosti u svrhu naznake reaktivnosti letećih pepela drvene biomase.

## 2. Materijali i metode istraživanja

### 2.1. Materijali

Pucolanska reaktivnost istražena je na tri različita PDB-a prikupljena u različitim energanama u Hrvatskoj. Općenite informacije o energanama u kojima su nastali ovi pepeli (vrsta i temperatura izgaranja, kapacitet i vrsta biomase) prikazani su u tablici 1.

Detaljna karakterizacija korištenih PDB-ova dana je u [14], a kratak pregled kemijskog sastava korištenih PDB-ova i cementa te njihova distribucija veličine čestica prikazana je u tablici 2. i na slici 1.



Slika 1. Raspodjela veličine čestica PDB-ova i cementa

Tablica 1. Karakteristike energana u kojima su prikupljeni PDB-ovi

R.br.	Naziv	Karakteristike izgaranja			Karakteristike biomase
		Vrsta izgaranja	Temperatura izgaranja [°C]	Snaga [MW]	Vrsta drvene biomase
1.	F1	Izgaranje na rešetki	800	15	bukva, hrast i grab
2.	F2	Izgaranje na rešetki	500 – 1000	5	bukva, hrast, jela i smreka
3.	F3	Izgaranje u letu	700 - 750	16	bukva, hrast, grab i mješovito drvo

Tablica 2. Kemijski sastav ispitivanih materijala

	CEM	F1	F2	F3	LP	MK	SP
pH	12,86	12,97	13,15	13,25	-	-	-
CaO	59,8	16,25	46,75	51,9	4,21	0,55	0,05
MgO	2,01	4,30	8,26	3,75	1,83	0,36	0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,94	10,50	6,16	2,28	26,46	41,18	0,27
TiO <sub>2</sub>	0,23	1,17	0,34	0,15	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,15	4,23	2,85	1,47	9,22	1,17	0,21
SiO <sub>2</sub>	21,88	39,95	19,8	9,28	51,87	53,53	93,60
SO <sub>3</sub>	3,33	0,60	2,73	3,58	0,56	0,02	0,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22	1,35	1,82	1,84	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	0,846	1,32	0,646	0,545	0,23	0,08	0,23
K <sub>2</sub> O	1,25	4,77	6,05	9,2	1,14	0,83	0,5
LOI	3,6	8,3	3,8	13,8	0,54	1,36	-
Pucolanski oksidi (SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	29,97	54,68	28,81	13,03	87,55	95,88	94,08
Slobodni CaO	2,50	0,50	7,30	13,50	0,08	-	-
Slobodni MgO	0,75	0,50	3,30	3,80	-	-	-

Za usporedbu, leteći pepeo od izgaranja ugljena (LP) [15] kao i komercijalni dodatak metakaolin (MK) i silicijska prašina (SP) [16] korišteni su uz pepeo drvene biomase u određenim eksperimentima za procjenu pucolanske reaktivnosti.

Iz kemijskog sastava (tablica 2.) vidljivo je da sva tri PDB-a imaju manji udio pucolanskih oksida u usporedbi s letećim pepelom dobivenim izgaranjem ugljena (LP). Od tri PDB-a, uzorak F1 ima najveći udio pucolanskih oksida. Uzorci F2 i F3 imaju veći udio CaO, slično uzorku cementa. Uzorci F2 i F3 također imaju veći udio slobodnog CaO. Rezultati distribucije veličine čestica pokazuju da sva tri ispitana PDB-a imaju krupnije čestice u odnosu na cement.

## 2.2. Metode istraživanja

### 2.2.1. Frattini test

Frattini test, kako je opisano u normi EN 196-5:2011 [8], primijenjen je za određivanje pucolanske reaktivnosti PDB-a kao zamjenskog materijala za cement i kao pucolanskog cementa. U prvom slučaju provedeno je ispitivanje s mješavinom od 85 % cementa i 15 % PDB-a, a u drugom slučaju s čistim PDB-om. Budući da PDB ima velik udio CaO, pretpostavljeno je da su uglavnom hidraulički reaktivni i kada se zamiješaju s portlandskim cementom dođe do potpune zasićenosti dostupnih kalcijevih iona. Stoga je Frattini test na PDB-ovima proveden slijedeći proceduru za pucolanske cimente.

Uzorci od 20 g (mješavina cement/PDB ili čisti PDB) otapani su u 100 ml destilirane vode i kondicionirani na 40 °C, a ispitivanje je provedeno nakon 7, 15 i 37 dana. Uzorak je

vakuumski filtriran kroz Büchnerov lijevak pomoću filtarskog papira s promjerom otvora 2 µm kako bi se odvojila kruta od tekuće tvari. 50 ml filtrata homogenizirano je s pet kapi prethodno pripremljenog indikatora metiloranža.

Prema normi, titracija standardne 0,1 mol/l klorovodične kiseline u bireti poznatog volumena doseže kraj kada se indikator u otopini promijeni iz bistrog u svjetložutu boju, što upućuje na pH neutralizaciju. To omogućuje izračun slobodnih hidroksilnih iona u otopini prije titracije iz poznatih volumena i molarne koncentracije klorovodične kiseline. Kako bi se odredio [Ca<sup>2+</sup>] u otopini, alkalnost je podešena na pH 12,5 ± 0,2 dodavanjem NaOH. Otopina EDTA i 1,0 g mureksid indikatora primijenjeni su u drugoj titraciji za određivanje koncentracije CaO u ml/l, analogno određivanju [OH<sup>-</sup>]. Promjena boje u prvoj titraciji slabo je izražena, ali kraj reakcije između EDTA i CaO označava znatna promjena iz ružičaste u ljubičastu boju. Rezultati ispitivanja izraženi su kao koncentracija kalcijevih iona (izražena kao kalcijev oksid) i alkalnost vodene otopine u dodiru s hidratima cementa nakon određenog vremena u usporedbi s koncentracijom zasićenosti kalcijevih iona (izraženom kao kalcijev oksid) kao funkcija koncentracije hidroksilnih iona na 40 °C. Rezultati ispitivanja ispod krivulje zasićenja portlandita upućuju na uklanjanje Ca<sup>2+</sup> iz vodene otopine (otopina postane nezasićena portlanditom), što se zatim pripisuje pucolanskoj reaktivnosti materijala dodanog cementu. Rezultati koji leže na krivulji pokazuju da je pucolanska reaktivnost jednaka nuli, a rezultati iznad krivulje ne upućuju na pucolansku reaktivnost. Treba imati na umu kako ovaj postupak pretpostavlja da u sustavu nema drugog izvora topivog kalcija, jer bi izluživanje kalcija onemogućilo ovakav pristup.

### 2.2.2. Električna provodljivost (EC)

Ako se zasićenoj vapnenoj otopini doda pucolanski reaktivan materijal, očekuje se smanjenje provodljivosti tijekom vremena zbog vezivanja iona uslijed pucolanske reakcije [17-19]. S ovom hipotezom razvijena je eksperimentalna indirektna metoda za brzo određivanje pucolanske reaktivnosti prirodnih pucolana [19]. Metoda se sastoji od periodičnog praćenja električne provodljivosti i pH-vrijednosti zasićene otopine  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u koju se dodaje kontrolirana količina pucolanskog materijala. Ova indirektna metoda procjene pucolanske reaktivnosti započinje pripremom zasićene otopine kalcijevog hidroksida.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  je pomiješan s destiliranom vodom i postavljen u grijač da postigne temperaturu od  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ . Uzorci PDB-a od 4 g homogenizirani su s 40 ml prethodno pripremljene otopine. Tijekom 4 sata korišten je Lab 850 Schott pH-metar za određivanje pH-vrijednosti, a PCD 650 Oakton za mjerenje električne provodljivosti otopine. Smanjenje pH-vrijednosti upućuje na reakciju između PDB-a i  $\text{OH}^-$  aniona, a vrijednost EC ovisi o koncentraciji slobodnih  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{OH}^-$  iona u otopini. Smanjenje ovih vrijednosti tijekom vremena može se pripisati pucolanskoj reakciji između zamjenskog cementnog materijala i slobodnih iona.

### 2.2.3. Indeks aktivnosti (SAI)

Postupak ispitivanja opisan je u europskoj normi EN 450-1 [20] za leteći pepeo od ugljena. Rezultat ispitivanja izražava se kao omjer tlačne čvrstoće između morta sa zamjenskim materijalom za cement (A) i referentnog morta od portlandskog cementa (B). Indeks aktivnosti  $\text{SAI} = A/B \cdot 100$  izražava se u postocima. U ovom su istraživanju prizme morta  $40 \times 40 \times 160$  mm njegovane 7, 28 i 90 dana, a nakon svakog razdoblja ispitani su uzorci A i B jednake starosti kako bi se utvrdila tlačna čvrstoća. Prema normi EN 450-1, ako je SAI najmanje 75 % pri 28 dana i 85 % pri 90 dana uz zamjenu 25 % cementa, to upućuje na pucolansku reaktivnost. Prema ASTM C618, indeks aktivnosti veći od 75 % nakon 7 i 28 dana pri 20 % zamjene cementa letećim pepelom iz ugljena upućuje na pucolansku reaktivnost. Prema BS 3892, rezultat veći od 80 % za 30 % zamjene [21] smatra se dokazom pucolanske reaktivnosti.

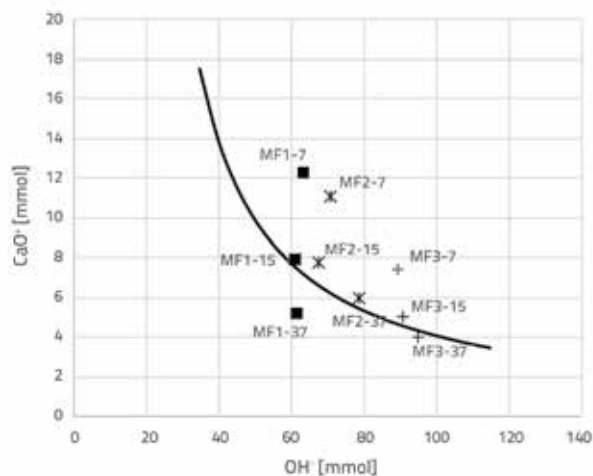
U ovom ispitivanju izrađene su prizme morta s cementom CEM I 42.5 i standardnim kvarcnim pijeskom u omjeru 1:3 s vodovezivnim omjerom (v/v) od 0,50, pri čemu je 15 % cementa zamijenjeno PDB-om, što je manje u odnosu na 20 do 30 % zamjene cementa letećim pepelom ugljena kako zahtijevaju prethodno navedene norme [20]. Međutim, zbog problema s obradivosti, u ovom ispitivanju korišteno je 15 % PDB-a kao zamjene dijela cementa kako bi se izbjegla upotreba kemijskih dodataka [6]. Uz to, autori prethodnih istraživanja [22-24] zaključili su da je maksimalna količina PDB-a kao zamjene dijela cementa 10 – 15 % zbog veće količine slobodnog  $\text{CaO}$  i slobodnog  $\text{MgO}$ . S obzirom na to da izračunane vrijednosti SAI nisu dobivene s istim količinama zamjene cementa kao

što zahtijevaju norme, u ovom su istraživanju SAI vrijednosti korištene isključivo za usporedbu, a ne i za prihvaćanje prema navedenim normama.

## 3. Rezultati i rasprava

### 3.1. Frattini test

Rezultati ispitivanja prema Frattini testu nakon 7, 15 i 37 dana korištenjem pepela F1 (MF1-7, MF1-15, MF1-37), F2 (MF2-7, MF2-15, MF2-37) i F3 (MF3-7, MF3-15, MF3-37) kao 15 % zamjene dijela cementa prikazani su grafički na slici 2. Prema normi, ispitivanje bi se trebalo provesti nakon 7 i 15 dana. U ovom je istraživanju, međutim, zbog odgođenog vremena vezivanja i produženog razvoja topline hidratacije PDB-a, mjerenje nastavljeno do starosti uzoraka 37 dana [2, 10, 25].



Slika 2. Rezultati Frattini testa za 15 % zamjene cementa PDB-om

Prema slici 2., sva tri pepela pokazuju prezasićenost portlanditom nakon 7 dana, tako da nema pucolanske reaktivnosti. Nakon 15 dana, sva tri uzorka su pokraj krivulje zasićenja portlandita, što upućuje na gotovo nultu reaktivnost. Konačno, nakon 37 dana jedino MF1 zadovoljava kriterije prema normi EN 196-5:2011 [26]. Nakon 37 dana, mješavina MF3 neznatno je ispod krivulje, dok je MF2 još uvijek iznad krivulje zasićenja portlanditom. Stoga je najveće smanjenje  $\text{Ca}^{2+}$  iona pokazano u slučaju F1, pepela s najvećim udjelom pucolanskih oksida (54,68 %). Veći udio pucolanskih oksida mogao je vezati kalcijeve ione iz otopine, što upućuje na pucolansku reaktivnost ovog pepela nakon 37 dana. Isto se može primijetiti i kod pepela F3, ali u manjoj mjeri. Ispitani PDB-ovi imaju u svom kemijskom sastavu veliku količinu slobodnih kalcijevih oksida, koja je veća od uobičajene za pucolanske materijale. Kada su dodani kao zamjena za cement, količina dostupnog kalcijevog oksida potencijalno je bila prevelika da bi je mogla iskoristiti relativno mala količina pucolanskih oksida dostupna u ovim pepelima. Ostaje neriješeno ono što se dogodilo prije 7 dana, jer se čini da je u uzorcima F2 i F3 nakon 7 dana manja količina iona  $\text{Ca}^{2+}$  iako imaju veću količinu

Tablica 3.  $[CaO^+]$  smanjenje u postotcima

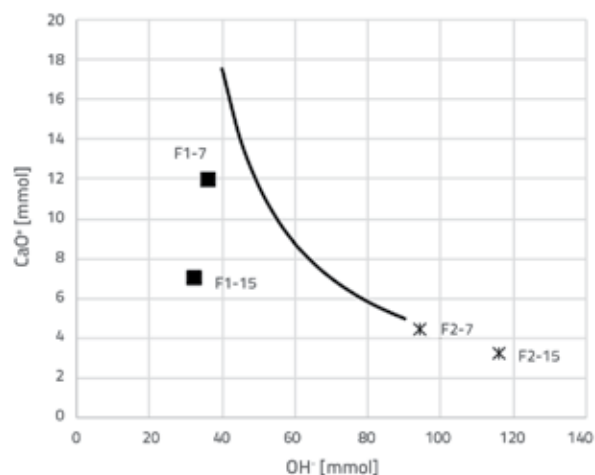
	Uzorak	Starost	$[OH^-]$ mmol l <sup>-1</sup>	$[CaO]$ mmol l <sup>-1</sup>	Teorijski maks. $[CaO]$ mmol l <sup>-1</sup>	$[CaO]$ smanjenje [%]
Čisti pepeo u vodi	F1	7	36,6	11,9	16,2	26,6
		15	32,5	6,9	20,0	65,5
		37	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.
	F2	7	94,2	4,4	4,4	0,4
		15	115,8	3,3	3,5	6,4
		37	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.
	F3	7	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.
		15	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.
		37	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.
Mješavina cementa i pepela	MF1	7	63,6	12,3	7,2	0 (-70,1 %)
		15	61,2	7,9	7,6	0 (-4,3 %)
		37	61,6	5,2	7,5	30,8
	MF2	7	70,8	11,1	6,3	0 (-77,0 %)
		15	67,4	7,8	6,7	0 (-16,8 %)
		37	78,8	6,0	5,5	0 (-9,4 %)
	MF3	7	89,5	7,5	4,7	0 (-58,6 %)
		15	91,0	5,0	4,6	0 (-8,6 %)
		37	95,0	4,0	4,4	8,6 %

slobodnog vapna. Budući da je hidraulička reakcija brza [27], brža od pucolanske reakcije, moguće je da su ovi kalcijevi ioni već apsorbirani tijekom hidrauličke reakcije između slobodnog vapna i vode. U svakom slučaju, iz rezultata Frattini testa provedenog na mješavinama s PDB-om i cementom može se zaključiti da bi se u slučaju pepela F1, a možda čak i kod pepela F3, mogla utvrditi određena pucolanska reakcija. Međutim, ako i postoji pucolanska reaktivnost, ona je prilično spora.

Dodatak pepela drvene biomase portlandskom cementu pokazao je potpunu zasićenost kalcijevim ionima koje nisu mogli apsorbirati dostupni pucolanski oksidi. Stoga je odlučeno da se pepeli ispituju prema postupku za pucolanske cimente, tj. da se ispituju čisti uzorci samog PDB-a prema Frattini metodi. Rezultati za pepele F1 i F2 nakon 7 i 15 dana prikazani su na slici 3. Rezultati ispitivanja pepela F3 nisu prikazani na slici, jer se nisu stabilizirali s vremenom, a vrijednosti dosta odstupaju od krivulje zasićenja.

Kako se može vidjeti na slici 3., pepeo F1 pokazuje značajno smanjenje  $CaO^+$ , veće nego u slučaju miješanja s cementom (slika 2.). Ovo se može objasniti prevelikom udjelom  $CaO$  u mješavini pepela i cementa. Na osnovi rezultata ispitivanja čistih uzoraka može se pretpostaviti da živo vapno ( $CaO$ ) iz F1 u početku reagira s vodom i formira portlandit, a zatim portlandit reagira s dostupnim pucolanskim oksidima. Na osnovi rezultata ispitivanja moglo bi se zaključiti da F1 zadovoljava zahtjeve za pucolanske cimente. Rezultati za F2 premašili su vrijednost od 90 mol/l  $[OH^-]$ , za koju je dana krivulja zasićenja u normi

EN 196-5:2011 [26]. Ipak, vrijednosti za F2 blizu su krivulje zasićenja nakon 7 dana i pomiču se ispod krivulje nakon 15 dana, što također upućuje na hidrauličku reakciju zbog velikog udjela kalcija i potencijalnu pucolansku reakciju između preostalog  $CaO$  koji reagira s nevezanim pucolanskim oksidima u kasnijoj starosti (15 dana).



Slika 3. Rezultati Frattini testa za čiste uzorke PDB-a

Iz usporedbe rezultata ispitivanja mješavina pepela i cementa i čistih pepela može se zaključiti da je, kada su ti uzorci (F1 i F2) korišteni s cementom, na raspolaganju bila prevelika

Tablica 4. Rezultati ispitivanja pH-vrijednosti

Vrijeme [h]	F1		F2		F3		LP		MK		SP	
	pH	$\Delta$	pH	$\Delta$	pH	$\Delta$	pH	$\Delta$	pH	$\Delta$	pH	$\Delta$
0	12,20	0,00	11,92	0,00	12,20	0,00	12,00	0,00	12,30	0,00	12,30	0,00
0,5	11,86	-0,34	12,20	0,28	12,17	-0,03	12,10	0,10	11,80	-0,50	11,70	-0,60
2,5	11,97	-0,23	12,20	0,28	12,12	-0,08	12,00	0,00	11,67	-0,63	10,27	-2,03
25	11,96	-0,24	12,10	0,18	12,12	-0,08	11,70	-0,30	10,50	-1,80	9,40	-2,90

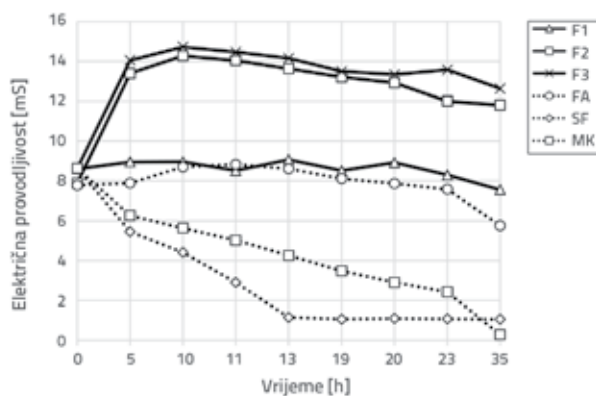
količina CaO i oslabljena je reaktivnost. Malu dostupnu količinu pucolanskih oksida u pepelima u potpunosti je vezao CaO dostupan u čistim uzorcima PDB-a. Međutim, nakon miješanja PDB-a s cementom, njegov doprinos potrošnji slobodnog  $\text{Ca}^{2+}$  manje je značajan.

Norma 196-5:2011 [26] daje podatke o topivosti  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  samo na  $40^\circ\text{C}$  kada je  $[\text{OH}^-]$  između 35 i 90 mmol/l. Stoga se za materijale unutar ovog raspona može izračunati maksimalna teorijska koncentracija  $[\text{CaO}^+]$  pomoću formule dane u EN 196-5 kako slijedi:  $\text{MAX} [\text{CaO}^+] = 350/([\text{OH}^-] - 15)$ . Na ovaj se način izmjerena koncentracija kalcija u uzorku ( $\text{CaO}^+$ ) može usporediti s maksimalnom teorijskom koncentracijom i rezultati se mogu izraziti u postotku uklonjenog  $\text{CaO}^+$  u odnosu na maksimalnu teorijsku vrijednost  $[\text{CaO}^+]$  za odgovarajući  $[\text{OH}^-]$ . Ako je teorijski  $\text{MAX}[\text{CaO}^+]$  manji od izmjenjenog, prema [21] negativni rezultati trebaju se normalizirati na 0 % uklonjenog  $[\text{CaO}^+]$ . Rezultati izračunanih smanjenja  $[\text{CaO}^+]$  dani su u tablici 3. Negativne vrijednosti normalizirane su na nulu, međutim u zagradama su prikazane negativne vrijednosti koje ističu trend (porasta) vrijednosti s vremenom, što jasno upućuje na potrošnju CaO. Primjer smanjenja CaO dan je kako slijedi: nakon 7 dana Frattini test za F1 dao je  $[\text{OH}^-] = 36,6 \text{ mmol}^{-1}$  i  $[\text{CaO}] = 11,9 \text{ mmol}^{-1}$ . Teorijski maksimum  $[\text{CaO}]$  bio je  $16,2 \text{ mmol}^{-1}$  izračunan prema formuli  $\text{MAX}[\text{CaO}^+] = 350/([\text{OH}^-] - 15)$ . Vrijednost od 26,6 % kao postotak smanjenja  $[\text{CaO}]$  izračunan je kao (teorijski maksimalni  $[\text{CaO}] - \text{izmjereni} [\text{CaO}]) / \text{teorijski maksimalni} [\text{CaO}]$ , odnosno za uzorak F1 nakon 7 dana 26,6 % vapna iskorišteno je u pucolanskoj reakciji. Na osnovi vrijednosti smanjenja  $[\text{CaO}^+]$  može se primijetiti da pepeo F1 zamiješan s cementom (MF1) i ispitan ovom metodom pokazuje manju reaktivnost (manja učinkovitost smanjenja  $[\text{CaO}^+]$ ) u usporedbi s ispitanim uzorkom čistog F1. F2 pokazao je vrlo malo smanjenje  $\text{CaO}^+$  nakon 7 dana, koje se povećalo nakon 15 dana, a kod pepela F3 nije bilo moguće izmjeriti ni izračunati smanjenje  $[\text{CaO}^+]$ . Jedno od objašnjenja može biti da je pepeo F3 postigao potpunu zasićenost kalcijevim oksidima zbog čega se ova metoda nije mogla primijeniti.

### 3.2. Električna provodljivost

Pucolanska reakcija vodi do smanjenja slobodnih  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{OH}^-$  iona, što bi trebalo dovesti do smanjenja pH-vrijednosti i EC vrijednosti [18]. Za usporedbu trenda ponašanja s ispitanim uzorcima PDB-a, u ovom ispitivanju korišteni su silicijska prašina, metakaolin i leteći pepeo od ugljena. Rezultati

električne provodljivosti prikazani su na slici 4., a rezultati praćenja pH-vrijednosti u tablici 4., gdje se prikazuju i promjene pH-vrijednosti od trenutka nula ( $\Delta$ ).

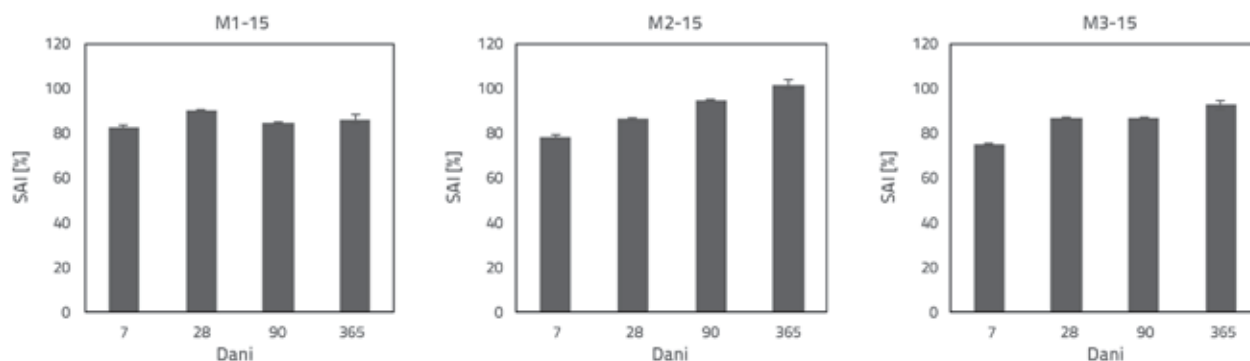


Slika 4. Rezultati ispitivanja električne provodljivosti

Iz rezultata prikazanih na slici 4, mogu se uočiti tri vrste ponašanja:

- Silicijska prašina i metakaolin, kao tipični pucolanski materijali, pokazali su trenutačno smanjenje električne provodljivosti i pH-vrijednosti tijekom vremena, što je u skladu s prijašnjim istraživanjima [17, 19],
- LP i F1 pokazuju slično ponašanje u ovom ispitivanju, blago i postupno smanjenje električne provodljivosti i pH-vrijednosti tijekom vremena, iako je udio pucolanskih oksida u LP veći nego u uzorku F1 [15, 28],
- F2 i F3 pokazali su povećanje električne provodljivosti i pH-vrijednosti tijekom prvih 5 sati i blago smanjenje obiju vrijednosti nakon 5 sati, što upućuje na početno velik udio slobodnih  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{OH}^-$  iona i konačno na usporenu reakciju u kasnijim satima. Međutim, pogledamo li samo dio krivulje nakon 5 sati, kada se vrijednosti električne provodljivosti počinju smanjivati, to smanjenje je veće u slučaju F2 nego u slučaju F1 i F3.

U prethodnim istraživanjima [29], ova metoda ocijenjena je nepouzdanom za procjenu pucolanske reaktivnosti LP zbog visokog udjela topivih soli, uglavnom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  i  $\text{CaSO}_4$ , koje uzrokuju veću provodljivost. Potencijalno se sličan efekt može očekivati kod F2 i F3, zbog njihovog povećanog udjela  $\text{SO}_3$ . U svakom slučaju, metodom praćenja promjena



Slika 5. Indeksi aktivnosti nakon 7, 28, 90 i 365 dana

električne provodljivosti i pH-vrijednosti u vremenu, očito je da su se promjene vrijednosti znatno razlikovale u usporedbi s uobičajenim pucolanskim materijalima, zbog velike količine prisutnog CaO. Bilo kakva pucolanska reakcija u uzorcima PDB-a bila je usporena i vidljiva tek kasnije tijekom ispitivanja.

### 3.3. Ispitivanje indeksa aktivnosti

Rezultati ispitivanja prosječne tlačne čvrstoće i izračunanog SAI za tri uzorka s 15 % PDB-a kao zamjene dijela cementa i referentne mješavine samo s cementom (M0) dani su u tablici 5. Rezultati su dobiveni kao prosjek od tri uzorka za svaku mješavinu: prosječne vrijednosti dane su u tablici 5., a standardna devijacija na slici 5. Treba uzeti u obzir da je zbog obradivosti korišteno 15 % PDB-a kao zamjene dijela cementa, što je manji postotak od navedenoga u poznatim normama za primjenu pepela od ugljena [20, 21].

Tablica 5. Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće i indeksa aktivnosti

Uzorak \ Dan	7	28	90	365
<b>Tlačna čvrstoća [MPa]</b>				
M0	43,12	46,99	55,62	56,16
M1-15	32,38	41,00	48,20	52,17
M2-15	33,88	40,69	52,77	57,27
M3-15	35,77	42,37	47,35	48,57
<b>SAI [%]</b>				
M1-15	75,07	87,26	86,66	92,89
M2-15	78,56	86,59	94,88	101,97
M3-15	82,95	90,18	85,13	86,48

Rezultati prikazani u tablici 5. pokazuju da nakon 7 dana svi uzorci s 15 % PDB-a kao zamjene dijela cementa imaju manju tlačnu čvrstoću u usporedbi s referentnom mješavinom. Mješavine PDB-a ostvaruju 75 i 83 % čvrstoće referentnog morta što je čak manje od smanjenja količine cementa u uzorcima. Trend SAI za 7 dana prati trend količine slobodnog CaO i distribucije veličina čestica. Uglavnom, pepeo F3 koji je imao najveći udio slobodnog CaO i najfinije čestice PDB-a

pokazao je najveću tlačnu čvrstoću morta nakon 7 dana, a pepeo F1 s najmanjom količinom slobodnog CaO i najvećim česticama PDB-a pokazao je najmanju tlačnu čvrstoću nakon 7 dana. Trend vrijednosti početne tlačne čvrstoće također prati inicijalno smanjenje  $[CaO^+]$  dobiveno Frattini testom. Bez obzira na vrlo veliku početnu količinu CaO kod pepela F3 i F2, njihova količina  $[CaO^+]$  nakon 7 dana tijekom Frattini testa bila je manja nego kod pepela F1. Stoga je moguće da je u slučaju MF3 došlo do brže početne hidrauličke reaktivnosti, što se može pripisati dostupnosti slobodnog CaO i finijim česticama, koje reagiraju brže u usporedbi s većim česticama.

Nakon 28 dana, promijenio se trend SAI vrijednosti. Tada uzorci MF1 imaju najveći prirast tlačne čvrstoće. Dominantan porast tlačne čvrstoće F1 može se povezati s rezultatima Frattini testa gdje je najznačajnije smanjenje  $[CaO^+]$  očito između 7 i 15 dana za F1 i MF1. Konačno, nakon 90 i 365 dana, mort MF2 ima najveće povećanje tlačne čvrstoće, postiže tlačnu čvrstoću kao i mort pripremljen s cementom, čak malo i premašuje vrijednosti referentne mješavine. Takav porast čvrstoće nakon 28 dana nije se mogao očekivati na osnovi rezultata Frattini testa provedenog nakon 37 dana. Prema Li i dr. [30], postoji slaba korelacija Frattini metode s relativnom 28-dnevnom tlačnom čvrstoćom što je i ovdje slučaj. Navedeno pokazuje da je Frattini metoda dobra za čiste pucolanske materijale, ali ne pokriva zamjenske cementne materijale (latentne) hidrauličke prirode. Veća tlačna čvrstoća na kraju ispitnog perioda u skladu je s najvećim smanjenjem električne provodljivosti F2 u usporedbi s F1 i F3. Međutim, teško je primijeniti smanjenje električne provodljivosti tijekom 35 sati kao pokazatelj porasta tlačne čvrstoće morta veće starosti.

## 4. Zaključak

Ispitani PDB-ovi imaju manju količinu pucolanskih oksida nego što je definirano kriterijem za procjenu pucolanske reaktivnosti letećeg pepela od ugljena specificiranog u normi EN 450-1 [20]. Samo na osnovi količine pucolanskih oksida PDB-a, moglo bi se pretpostaviti da ne pridonose pucolanskoj reakciji i formiranju C-S-H gela. Za potvrđivanje navedene pretpostavke, u ovom su radu primijenjena normirana i nenormirana ispitivanja pucolanske reaktivnosti PDB-ova.



Bez obzira na manju količinu pucolanskih oksida, direktno mjerenje (Frattini metoda) pokazalo je da PDB ima i hidrauličko i pucolansko svojstvo. Kada je proveden Frattini test na mješavini PDB-a i cementa, pronađena je potpuna zasićenost s CaO te je pucolanska reakcija bila otežana zbog količine reaktivnog CaO. Ipak, nakon 37 dana mjerenja, pucolanska reaktivnost bila je očita, ali usporenija, premašujući vrijeme ispitivanja prema normi. Kada je izveden Frattini test s čistim PDB-om, primijećeno je brzo smanjenje dostupnog CaO nakon 7 i 15 dana uslijed hidrauličke reaktivnosti u ranijoj starosti i pucolanske reaktivnosti veće starosti uzoraka. Trend smanjenja CaO do 7 dana u dobroj je korelaciji s prvim dobivenim SAI rezultatima za mortove koji su sadržavali 15 % PDB-a kao zamjene dijela cementa. Uzorci mortova s PDB-om, koji su pokazali veće smanjenje CaO u ranijoj starosti, također su imali i veću tlačnu čvrstoću u istoj starosti, što je bila posljedica njihove hidrauličke reaktivnosti. Uz to, pepeli s većim smanjenjem CaO između 7 i 15 dana također su pokazali veći prirast čvrstoće između 7 i 28 dana. Međutim, razvoj čvrstoće u većoj starosti (90 i 365 dana) ne može se dovesti u vezu s Frattini testom. Stoga se Frattini test, kao izravna metoda mjerenja pucolanske reaktivnosti, ne može sa sigurnošću primijeniti za potpuno opisivanje hidrauličke i pucolanske reaktivnosti pepela drvene biomase, jer je pucolanska reaktivnost PDB-a prilično spora i postaje očita tek u većoj starosti.

Ponašanje PDB-a tijekom praćenja električne provodljivosti također se razlikovalo u usporedbi s klasičnim pucolanskim materijalima kao što su silicijska prašina i metakaolin, a bilo je sličnije letećem pepelu od izgaranja ugljena. Kod PDB-a, električna provodljivost značajno raste u prvim satima, što možda upućuje na porast  $\text{Ca}^+$  i  $\text{OH}^-$  iona. Nakon nekog vremena, električna provodljivost počinje se smanjivati. Trend smanjenja električne provodljivosti može se korelirati s trendom tlačne

čvrstoće u većim starostima. PDB s najvećim smanjenjem specifičnog električnog otpora pokazao je najveću tlačnu čvrstoću nakon 90 i 365 dana. Međutim, teško se može objasniti da bi smanjenje električne provodljivosti tijekom 35 sati moglo koristiti kao pokazatelj povećanja čvrstoće tijekom veće starosti uzoraka morta, što predstavlja područje za daljnja istraživanja. Zaključno, samo je izravna metoda mjerenja tlačne čvrstoće uspjela u potpunosti pokazati reaktivnost (hidrauličku i pucolansku) letećeg pepela drvene biomase. U slučaju da se reaktivnost zasniva samo na količini pucolanskih oksida, smanjenju CaO ili smanjenju električne provodljivosti, tlačna čvrstoća u većoj starosti sigurno bi bila podcijenjena. Kako bi se potvrdila hipoteza dana u ovom radu i pokušala u potpunosti razumjeti reaktivnost PDB-a, predloženo je provesti i druge metode analize reaktivnosti materijala. Za nastavak ovog istraživanje predloženo je ocjenjivanje reaktivnosti pomoću  $R^3$  testa za određivanje pucolanske i/ili hidrauličke reaktivnosti, koji je potvrđen u okviru RILEM-ovog tehničkog odbora 267 – TRM. Predlaže se također proučavanje hidrauličkih svojstava PDB-a s XRD analizom mineralnih faza koje se javljaju u različitim starostima uzorka. Konačno, zanimljiv je SAI trend mješavina s PDB-om nakon 365 dana. Rezultati su pokazali prirast tlačne čvrstoće, što se može objasniti pozitivnim doprinosom primjene PDB-a. Taj doprinos PDB-a koji služi kao zamjena za cement potrebno je dalje istražiti na razini mikrostrukture u većim starostima cementnih kompozita.

## Zahvala

Istraživanje prikazano u ovom radu provedeno je u okviru istraživačkog projekta IP-2016-06-7701 "Transformacija pepela iz drvene biomase u građevne kompozite s dodanom vrijednošću" koji financira Hrvatska zaklada za znanost.

## LITERATURA

- [1] Omran, A., Soliman, N., Xie, A., Davidenko, T., Tagnit-hamou, A.: Field trials with concrete incorporating biomass-fly ash, *Construction and Building Materials*, 186 (2018), pp. 660–669, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.084>
- [2] Wang, S., Miller, A., Llamazos, E., Fonseca, F., Baxter, L.: Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties, *Fuel*, 87 (2008) 3, pp. 365–371, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.026>
- [3] Elahi, M., Qazi, A.U., Yousaf, M., Akmal, U.: Application of wood ash in the production of concrete, *Science International (LAHORE)*, 27 (2015) 2, pp. 1277–1280, <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.13875.78881>
- [4] Udoyo, F.F., Dashibil, P.U.: Sawdust Ash as Concrete Material, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 14 (2002) 2, pp. 173–176, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2002\)14:2\(173\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2002)14:2(173))
- [5] Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G.: An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*, 89 (2010) 5, pp. 913–933, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>
- [6] Cheah, C.B., Ramli, M.: Mechanical strength, durability and drying shrinkage of structural mortar containing HCWA as partial replacement of cement, *Construction and Building Materials*, 30 (2012), pp. 320–329, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.009>
- [7] Rajamma, R., Ball, R.J., Tarelho, L.A.C., Allen, G.C., Labrincha, J.A., Ferreira, V.M.: Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 2-3, pp. 1049–1060, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.109>
- [8] European Committee for Standardization: EN 196-5:2011 Methods of testing cement - Part 5: Pozzolanicity test for pozzolanic cement
- [9] Garcia, M.D.L., Sousa-Coutinho, J.: Strength and durability of cement with forest waste bottom ash, *Construction and Building Materials*, 41 (2013), pp. 897–910, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.081>

- [10] Berra, M., Mangialardi, T., Paolini, A.E.: Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials, *Construction and Building Materials*, 76 (2015), pp. 286–296, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.052>
- [11] Elinwa, A.U., Mahmood, Y.A.: Ash from timber waste as cement replacement material, *Cement and Concrete Composites*, 24 (2002) 2, pp. 219–222, [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00039-7](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00039-7)
- [12] Naik, T.R., Kraus, R.N., McCormick, S.: Recycling of wood ash in cement-based construction materials, *The University of Wisconsin / Milwaukee*, 2001.
- [13] Snellings, R., Elsen, J., Mertens, G.: Supplementary Cementitious Materials, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 74 (2012), pp. 211–278, <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6>
- [14] Carević, I., Serdar, M., Štirmer, N., Ukrainczyk, N.: Preliminary screening of wood biomass ashes for partial resources replacements in cementitious materials, *Journal of Cleaner Production*, 229 (2019), pp. 1045–1064, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.321>
- [15] Skazlić, M., Banjad Pečur, I., Rosković, R.: Properties of self-compacting concrete with high fly-ash content, *GRAĐEVINAR*, 60 (2008) 11, pp. 945–952, <https://doi.org/n/a>
- [16] Marinković, S., Protić, M., Paunović, S., Nešović, I., Bijeljić, J.: Application of industrial by-products as mineral admixtures for self-compacting concrete, *GRAĐEVINAR*, 70 (2018) 1, pp. 31–38, <https://doi.org/10.14256/JCE.1516.2015>
- [17] Tironi, A., Trezza, M. A., Scian, A.N., Irassar, E.F.: Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays, *Cement and Concrete Composites*, 37 (2013) 1, pp. 319–327, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002>
- [18] Yu, Q., Sawayama, K., Sugita, S., Shoya, M., Isojima, Y.: The reaction between rice husk ash and Ca(OH)<sub>2</sub> solution and the nature of its product, *Cement and Concrete Research*, 29 (1999), pp. 37–43, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00172-0)
- [19] Luxán, M., Madruga, F., Saavedra, J.: Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement, *Cement and Concrete Research*, 19 (1989), pp. 63–68, [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(89\)90066-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(89)90066-5)
- [20] The European Committee for Standardization, Fly ash for concrete - Part 1: Definition, specifications and conformity criteria (EN 450-1:2012)
- [21] Donatello, S., Tyrer, M., Cheeseman, C.R.: Comparison of test methods to assess pozzolanic activity, *Cement and Concrete Composites*, 32 (2010), 2, pp. 121–127, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008>
- [22] Carević, I., Baričević, A., Štirmer, N., Bajto Šantek, J.: Correlation between physical and chemical properties of wood biomass ash and cement composites performances, *Construction and Building Materials*, 256 (2020), 30 September, Paper No. 119450, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119450>
- [23] Ukrainczyk, N., Urbos N., Koenders, E.A.B.: Reuse of Woody Biomass Ash Waste in Cementitious Materials, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 30 (2016) 2, pp. 137–148, <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2015.2231>
- [24] Medina, J.M., Sáez del Bosque, I.F., Frías, M., Sánchez de Rojas, M.I., Medina, C.: Durability of new blended cements added with recycled biomass bottom ASH from electric power plants, *Construction and Building Materials*, 225 (2019), pp. 429–440, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.176>
- [25] Rajamma, R., Senff, L., Ribeiro, M.L., Labrincha, J.A., Ball, R.J., Allen, G.C., Ferreira, V.M.: Biomass fly ash effect on fresh and hardened state properties of cement based materials, *Composites Part B: Engineering*, 77 (2015), pp. 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.019>
- [26] The European Committee for Standardization, EN 196-5:2011 Methods of testing cement - Part 5: Pozzolanicity test for pozzolanic cement
- [27] Nawaz, A., Julnipayawong, P., Krammart, P., Tangtermsirikul, S.: Effect and limitation of free lime content in cement-fly ash mixtures, *Construction and Building Materials*, 102 (2016), pp. 515–530, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.174>
- [28] Vukičević, M., Pujević, V., Marjanović, M., Jocković, S., Maraš-Dragojević, S.: Stabilization of fine-grained soils with fly ash, *GRAĐEVINAR*, 67 (2015) 5, pp. 761–770, <https://doi.org/10.14256/JCE.1281.2014>
- [29] Payá, J., Borrachero, M.V., Monzó, J., Peris-Mora, E., Amahjour, F.: Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity, *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 1, pp. 41–49, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00434-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00434-8)
- [30] Li, X., Snellings, R., Scrivener, K. et al. (30 more authors): Reactivity tests for supplementary cementitious materials: RILEM TC 267-TRM phase 1, *Materials and Structures*, 51 (2018) 151, <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1269-x>