

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Milica V. Arsenović

**OPTIMIZACIJA I PREDVIĐANJE  
KVALITETA MATERIJALA, PROCESA I  
KRAJNJIH OSOBINA OPEKARSKIH  
PROIZVODA MATEMATIČKIM  
MODELOVANJEM KARAKTERISTIČNIH  
PARAMETARA**

doktorska disertacija

Beograd, 2013. godine

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Milica V. Arsenović

**OPTIMIZATION AND PREDICTION OF  
THE QUALITY OF MATERIALS,  
PROCESS AND FINAL PROPERTIES OF  
HEAVY CLAY PRODUCTS BY  
MATHEMATICAL MODELING OF THE  
CHARACTERISTIC PARAMETERS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Mentor:

---

Dr Slavka Stanković, van. prof.  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Komentor:

---

Dr Zagorka Radojević, naučni savetnik  
Institut za ispitivanje materijala a.d., Beograd

Članovi komisije:

---

Dr Radoslav Aleksić, red. prof.  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

---

Dr Lato Pezo, naučni saradnik  
Institut za opštu i fizičku hemiju, Beograd

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

*U svaki uspeh na svetu utkani su mnogi, a pojedinac tek ponekad u životu ima tu čast i sreću da rezultate zajedničkog rada uobličiti, protumačiti i pokaže javnosti.*

*Moj mentor, dr Slavka Stanković naučila me je inženjerskom načinu razmišljanja, kako za vreme izrade diplomskog rada, tako i pri zahtevnijem istraživanju uobličenom u ovoj doktorskoj disertaciji, i time me uvela u naučni svet. Komentor, dr Zagorka Radojević, me je svojim dugogodišnjim rukovođenjem uputila u tajne ciglarskih glina i gotovih proizvoda, načine ispitivanja i probleme koji se javljaju. Dr Radoslav Aleksić mi je pomogao na sebi svojstven – brz i efikasan način. Dr Lato Pezo je takođe imao važnu ulogu – da me nauči kako da sprovedena ispitivanja uobličim uz pomoć matematičkih alata, i na taj način dao svoj ogroman doprinos. Svima njima se zahvaljujem na prijateljskim savetima i pomoći koji nisu bili direktno vezani za ovu tezu.*

*Kolege iz Laboratorije za građevinsku keramiku Instituta IMS su mi dale moralnu podršku, kao i pomoć u poslu kada je to bilo potrebno, i time se, naizgled nevidljivo, upisale kao učesnici pri izradi ove disertacije. Milenko Maričić, dipl ing. i Mr Željko Lalić su davali godinama odgovore na moja brojna pitanja.*

*Za podršku i učestvovanje u rešavanju aktuelnih problema, kao i prijateljske savete koje su mi svesrdno davali, zahvaljujem Trifunu i Žaklini.*

*Roditeljima i porodici sam zahvalna na tome što su verovali i bili uz mene kada je to bilo najpotrebnije.*

**Optimizacija i predviđanje kvaliteta materijala, procesa i krajnjih  
osobina opekarskih proizvoda matematičkim modelovanjem  
karakterističnih parametara**

*Milica V. Arsenović, doktorska disertacija*

**REZIME**

Kvalitet opekarskih sirovina u Srbiji varira u širokom opsegu u pogledu hemijskih, mineraloških, granulometrijskih i keramičko-tehnoloških karakteristika. Različitost sastava i heterogena priroda sirovina uzrokuje varijacije osobina pečenih proizvoda. Da bi se utvrdile matematičke zakonitosti u ponašanju analizirano je 139 uzoraka opekarskih sirovina iz Srbije. Određivan je hemijski i mineraloški sastav polaznih sirovina, kao i ukupni sadržaj karbonata, ostatak na situ od 0,063 mm, a zatim je vršena adekvatna priprema i oblikovanje laboratorijskih proizvoda, sušenje i pečenje na deset temperatura u intervalu 800 - 1100 °C. Ponašanje sirovina pri oblikovanju i sušenju ispitano je na osnovu određivanja vlage oblikovanja, koeficijenta plastičnosti prema Feferkornu, osetljivosti u sušenju prema Bigou, linearnog skupljanja u sušenju i čvrstoće na pritisak suvih oblikovanih tela. Kvalitet uzoraka nakon termičkog tretmana ispitivan je na osnovu: čvrstoće pri pritisku, upijanja vode, gubitka mase žarenjem, skupljanja u pečenju i zapreminske mase. Ponašanje sirovina u toku procesa pečenja proučavano je metodama termičke analize. Takođe su opisane i reakcije koje se odigravaju tokom pečenja na osnovu termalne analize (DSC, TGA i DTG dijagrama) lesnih sirovina. Zbog izuzetno velikog broja podataka, rezultati su obrađeni i prikazani deskriptivnom statistikom (minimum, maksimum, srednja vrednost, standardna devijacija i varijansa). Korelacionom i analizom glavnih komponenti (PCA) su testirani dobijeni podaci radi utvrđivanja međusobne zavisnosti.

Rezultati hemijske i mineraloške analize korišćeni su kao polazni podaci za predviđanje osobina pečenih proizvoda, te su prvobitno ispitani post-hoc Tukey-evim testom koji je pokazao statistički značajne razlike između uzoraka i pogodnost rezultata za dalju analizu i modelovanje proučavanih parametara: čvrstoće pri pritisku, upijanja vode, gubitka mase žarenjem, skupljanja u pečenju i zapreminske mase. Utvrđeno je da najbolje rezultate daju matematički modeli u obliku polinoma drugog reda i veštačkih neuronskih mreža. Takođe su prikazane analize nivoa uticaja određenih ulaznih promenljivih na izlazne (analiza varijanse - ANOVA i *sensitivity* analiza).

**Optimizacija i predviđanje kvaliteta materijala, procesa i krajnjih osobina pekarskih proizvoda matematičkim modelovanjem karakterističnih parametara**

*Milica V. Arsenović, doktorska disertacija*

Poseban deo je posvećen uočenom nelinearnom variranju osobina proizvoda sa porastom temperature pečenja, s obzirom na to da je ova pojava vrlo retko prikazivana u literaturi, a svi ispitivani uzorci iz Srbije su pokazali ovakvo ponašanje, koje je testirano pomoću *sensitivity* analize.

Optimizacija proizvoda i procesa na osnovu hemijskog sastava polaznih sirovina (kao i obrnuto) urađena je pomoću *fuzzy* logike na osnovu trapezoidne funkcije i funkcije pripadnosti. Takođe je testirana adekvatna mešavina tri sirovine i optimalna temperatura pečenja da bi se dobili određeni oblici pekarskih proizvoda, pri čemu je korišćena metoda odzivne funkcije (RSM).

Definisanje odnosa karakteristika polaznih sirovina i krajnjih proizvoda u odnosu na temperaturu pečenja je tema koja od davnina pokreće raznovrsna istraživanja. Uprkos tome, korišćenje hemometrijskih alata sa ciljem da se sveobuhvatno razume ponašanje pomenutih sistema je tek od nedavno postalo praksa. Istraživanje prikazano u ovoj disertaciji već ima svoj doprinos u ovoj oblasti, s obzirom na broj radova objavljenih u međunarodnim časopisima, u kojima su po prvi put prikazane matematičke metode koje omogućuju određivanje najznačajnijih uticaja na osobine proizvoda, modele kojima se može skratiti postupak istraživanja novootvorenih ležišta, i optimizovati proizvodnja.

Istraživanja obuhvaćena ovom doktorskom disertacijom su izvedena prateći najsavremenije svetske trendove, a postignuti rezultati mogu se koristiti kao osnova za dalje usavršavanje dobijenih matematičkih modela proširenjem baze podataka. Takođe, ovakva metodologija može se koristiti i u industrijskoj praksi, što predstavlja jedan deo planiranih budućih istraživanja.

**Ključne reči:** pekarske sirovine, hemijski i mineraloški sastav, osobine suvih i pečenih proizvoda, predviđanje, optimizacija

**Naučna oblast:** Tehnološko inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Hemija i hemijska tehnologija

**UDK broj:** 691.4

**Optimization and prediction of the quality of materials, process and final properties of heavy clay products by mathematical modeling of the characteristic parameters**

*Milica V. Arsenović, doktorska disertacija*

**ABSTRACT**

The quality of raw clay materials in Serbia varies due to their chemical, mineralogical, grain size and technological properties. The diversity of composition and heterogeneous nature of raw materials cause variations of fired products characteristics. In order to determine the mathematical principles of laboratory products behavior, 139 heavy clay samples from Serbia have been analyzed in this research. Chemical and mineralogical composition of raw materials, the total carbonate content and residues on the sieve of 0.063 mm were determined; and afterwards adequate preparation, shaping, drying and firing at ten temperatures in the range 800-1100 °C of laboratory products were done. The behavior of raw materials during processes of shaping and drying was investigated by determining the shaping moist, coefficient of plasticity by Pfefferkorn, sensitivity to drying by Bigot, linear shrinkage in drying and compressive strength of dried bodies. The quality of samples after heat treatment was investigated on the basis of: compressive strength, water absorption, weight loss on ignition, firing shrinkage and volume mass. Behavior of products during the firing process was investigated by methods of thermal analysis. Also, chemical reactions that take place during the firing were studied for loess materials using thermal analysis (DSC, TGA and DTG diagrams). Due to the extremely large amount of data, the results have been analyzed and are presented using descriptive statistics (minimum, maximum, mean, standard deviation and variance). Correlation and principal components analysis (PCA) were used to test collected data and to determine their relationship.

The results of chemical and mineralogical analyzes were used as input data for the prediction and initially tested by post-hoc Tukey's test that showed statistically significant differences between the samples and proved that the results are appropriate to be used in further investigation and modeling of tested parameters: compressive strength, water absorption, weight loss on ignition, firing shrinkage and volume mass. It's been found that the best results are obtained with mathematical models of the second order polynomial and artificial neural networks. An analysis of the effects of

# Optimization and prediction of the quality of materials, process and final properties of heavy clay products by mathematical modeling of the characteristic parameters

Milica V. Arsenović, doktorska disertacija

certain input variables to the output (analysis of variance – ANOVA and *sensitivity*) were also performed.

A special section in this thesis is dedicated to the observed nonlinear variation of products properties with firing temperature increase, due to the fact that this phenomenon is rarely explained in literature, and that all of the samples from Serbia showed this behavior, which has been tested using *sensitivity* analysis.

Optimization of products and processes based on the chemical composition of raw materials (and vice versa) was done using *fuzzy* logic based on trapezoidal and membership functions. Appropriate mixture of three tested raw materials and optimum firing temperature to obtain certain heavy clay products were tested using response surface method (RSM).

The relation between the characteristics of raw materials and final products in connection with firing temperature is a theme that has initiated a variety of studies. Nonetheless, the use of chemometrics tools in order to comprehensively understand the behavior of these systems has just recently become practice. The research presented in this dissertation already gave its contribution, given the number of papers published in international journals, which were among the first to present mathematical methods that allow the determination of the most significant impacts on the products features, models which can shorten the process of investigating the newly opened deposits, and optimize the production.

Studies included in this doctoral thesis were carried out following the latest world trends and the results obtained can be used as a basis for further training of the derived mathematical models by expanding of database. Also, this methodology can be used in industrial practice, which is a part of planned future research.

**Key words:** heavy clay raw materials, chemical and mineralogical contents, dried and fired products features, prediction, optimization

**Scientific field:** Technological engineering

**Science expertise:** Chemistry and chemical technology

**UDK number:** 691.4



## SADRŽAJ

Spisak skraćenica i simbola.....	i
Spisak slika.....	iv
Spisak tabela.....	v
<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
1.1. Opekarska glina.....	1
1.1.1. Lesne naslage.....	4
1.2. Potrebe za istraživanjem.....	7
1.3. Obim i ciljevi istraživanja.....	9
<b>2. EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA I REZULTATI.....</b>	<b>12</b>
2.1. Korelaciona analiza.....	14
2.2. Sastav opekarskih sirovina.....	16
2.2.1. Hemijski sastav.....	16
2.2.2. Mineraloški sastav.....	21
2.2.2.1 Normativna analiza.....	22
2.2.3. Granulometrijski sastav.....	28
2.3. Ponašanje sirovina pri oblikovanju i sušenju.....	33
2.4. Ponašanje proizvoda pri pečenju.....	44
2.5. Reakcije pri pečenju – termalna analiza.....	54
<b>3. MATEMATIČKO MODELOVANJE I DISKUSIJA</b>	
<b>    REZULTATA.....</b>	<b>66</b>
3.1. Uticaj hemijskog i mineraloškog sastava sirovina na osobine pečenih proizvoda.....	66
3.1.1. Uticaj sadržaja makro oksida.....	71

3.1.1.1. SOP model.....	71
3.1.1.2. Veštačke neuronske mreže.....	80
3.1.1.2.1. Simulacija ANN.....	83
3.1.1.2.2. Sensitivity analiza.....	85
3.1.2. Uticaj mineraloškog sastava.....	87
3.2. Fuzzy optimizacija.....	93
4. <b>ZAKLJUČAK</b> .....	100
5. <b>LITERATURA</b> .....	103
6. <b>PRILOZI</b> .....	118
6.1. Prilog 1 – Slike.....	118
6.2. Prilog 2 – Tabele.....	121
6.3. Prilog 3 – Odabrane publikacije.....	137
Biografija autora.....	167
Izjava o autorstvu.....	168
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada.....	169
Izjava o korišćenju.....	170

## **Spisak skraćenica i simbola**

### ***Lokacije uzorkovanja***

Arandjelovac (AR)

Babušnica (BA)

Bečej (BE)

Beograd (BG)

Bačko Petrovo Selo (BP)

Banatski Karlovac (BK)

Crvenka (CR)

Čantavir (CA)

Čelarevo (CE)

Čonoplja (CO)

Debeljača (DB)

Golubinci (GO)

Idoš (ID)

Inđija (IN)

Irig (IR)

Jasenovo (JS)

Kač (KA)

Kikinda (KI)

Koceljeva (KC)

Kostolac (KT)

Kovačica (KO)

Kovin (KV)

Kljajićevo (KL)

Krivaja (KR)

Kruševac (KS)

Kula (KU)

Leskovac (LE)

Mala Plana (MP)

Mali Idoš (MI)

Maradik (MR)

Nadalj (ND)

Negotin (NG)

Novi Karlovci (NK)

Novi Pazar (NP)

Novo Orahovo (NO)

Obrenovac (OB)

Perlez (PE)

Požarevac (PO)

Salaš (SA)

Senta (SE)

Smederevo (SD)

Stalać (ST)

Stara Pazova (SP)

Subotica (SU)

Svilajnac (SV)

Šabac (SB)

Toplička Mala Plana (TM)

Ub (UB)

Uzdin (UZ)

Velika Plana (VP)

Vlasotince (VL)

Zrenjanin (ZR)

Žabalj (ZB)

Žitište (ZI)

### ***Mineraloški sastav***

*Alb* - albit

*An* - anortit

*C* - kalcit

*Clino* - klinohlor

*Chamo* - čamozit

*I* - ilit

*K* - kaolinit

*M* - magnezit

*Orth* - ortoklas

*Rut* – rutil

*Sm* - smektit

*Q* - kvarc

### ***Ispitivane osobine proizvoda i eksperimentalne metode***

*CCC* – carbonates content caclimeter  
(ukupni sadržaj karbonata određen  
kalcimetrom)

*CS* – compressive strength (čvrstoća pri  
pritisku)

*CSB* – compressive strength of blocks  
(čvrstoća pri pritisku blokčića – odnosi  
se na pečene uzorke)

*CSBD* – compressive strength of dry  
blocks (čvrstoća pri pritisku suvih  
blokčića)

*CSC* – compressive strength of cubes  
(čvrstoća pri pritisku kockica – odnosi  
se na pečene uzorke)

*CSCD* – compressive strength of dry  
cubes (čvrstoća pri pritisku suvih  
kockica)

*DS* – drying shrinkage (skupljanje u  
sušenju)

*DSC* - differential scanning calorimetry  
(diferencijalna skenirajuća  
kalorimetrija)

*DTA* - differential thermal analysis  
(diferencijalna termalna analiza)

*DW* – derivative weight (rezultat DTG  
analize)

*ΔSk* – skupljanje u kritičnoj tački  
sušenja

*ΔGk* – gubitak mase u kritičnoj tački  
sušenja

*FS* – firing shrinkage (skupljanje u  
pečenju)

*PC* – plasticity coefficient (koeficijent  
plastičnosti)

*RS* – remains on the sieve (ostatci na  
situ)

*SM* – shaping moist (vlaga oblikovanja)

*T* – temperatura pečenja

*TG* - thermogravimetry  
(termogravimetrija)

*VMC* - volume mass of cubes  
(zapreminska masa kockica)

*WA* – water absorption (upijanje vode)

*WAT* – water absorption of tiles  
(upijanje vode pločica)

*WAB* – water absorption of blocks  
(upijanje vode blokčića)

*WAC* – water absorption of cubes  
(upijanje vode kockica)

*WLF* – weight loss during firing  
(gubitak mase žarenjem)

*WLFT* – weight loss of tiles during firing  
(gubitak mase žarenjem pločica)

*WLFB* – weight loss of blocks during firing  
(gubitak mase žarenjem blokčića)

*WLFC* – weight loss of cubes during firing  
(gubitak mase žarenjem kockica)

PCA – Principal Components Analysis  
(analiza glavnih komponenata)

$r^2$  – koeficijent determinacije

RSM – response surface analysis  
(metoda odzivne površine)

SD – standardna devijacija

SOP – second order polynomial  
(polinom drugog reda)

SOS – sum of squares (suma kvadrata)

weights – težinski koeficijenti u ANN

### ***Matematičke metode***

ANN – artificial neural networks  
(veštačke neuronske mreže)

ANOVA – Analysis of Variance  
(analiza varijanse)

*bias* – netačnost računanja u ANN

*CV* – Coefficient of variation  
(koeficijent varijacije)

*Eigenvalues* – svojstvene vrednosti

HSD – Honestly Significant Difference

LOI – Loss On Ignition (gubitak žarenjem)

MLP – multiple layer perceptron  
(višeslojni perceptron)

## Spisak slika

**Slika 1.1.** Lesni profil u Starom Slankamenu, oktobar 2009.

**Slika 2.1.** Biplot za PCA hemijskog sadržaja opekarskih sirovina

**Slika 2.2.** Biplot za PCA mineraloškog sastava opekarskih sirovina

**Slika 2.3.** Biplot za PCA dodatnih osobina sirovina

**Slika 2.4.** Određivanje koeficijenta plastičnosti kod nekih ispitivanih oblikovanih pločica

**Slika 2.5.** Bigo krive – određivanje osetljivosti u sušenju za neke od ispitivanih uzoraka

**Slika 2.6.** PCA biplot osobina pri oblikovanju i sušenju pri oblikovanju i sušenju probnih tela

**Slika 2.7.** PCA biplot za osobine pečenih laboratorijskih probnih tela

**Slika 2.8.** Simultana termalna analiza lesnih opekarskih sirovina: (a) Uzorci CE2, CE3 i DB1; (b) Uzorci GO1, ID, IN1 i SE1; (c) Uzorci ZI, BP i CR

**Slika 3.1.** Šematski prikaz neuronske mreže sa tri sloja

**Slika 3.2.** Neki od najuticajnijih ulaznih parametara u SOP modelima

**Slika 3.3.** Performansa mreže br. 4 (MLP 10-13-10) u predviđanju CSB, CSC, WAT, WAB, WAC, WLFT, WLFB i WLFC na osnovu hemijskog sadržaja

**Slika 3.4.** Performansa mreže br. 4 (MLP 13-15-10) u predviđanju CSB, CSC, WAT, WAB, WAC, WLFT, WLFB i WLFC na osnovu mineraloškog sadržaja

**Slika 3.5.** Objektivne funkcije pri optimizaciji pune cigle

**Slika 6.1.** Scree plot za PCA hemijskog sadržaja

**Slika 6.2.** Scree plot za PCA mineraloškog sastava, raspodele veličine čestica i ostatka na situ

**Slika 6.3.** Scree plot za PCA dodatnih osobina sirovina

**Slika 6.4.** Scree plot za PCA osobina pri oblikovanju i sušenju

**Slika 6.5.** Scree plot za PCA – osobine pečenih laboratorijskih proizvoda

## Spisak tabela

**Tabela 2.1.** *Deskriptivna analiza hemijskog sastava opekarskih sirovina*

**Tabela 2.2.** *Korelacioni koeficijenti između sadržaja makro oksida u opekarskim sirovinama sa statističkim značajem*

**Tabela 2.3.** *Udeli promenljivih pri izračunavanju faktorskih koordinata*

**Tabela 2.4.** *Deskriptivna analiza mineraloškog sastava opekarskih sirovina*

**Tabela 2.5.** *Korelacioni koeficijenti između sadržaja minerala u opekarskim sirovinama sa statističkim značajem*

**Tabela 2.6.** *Udeli sadržaja minerala u opekarskim sirovinama pri izračunavanju faktorskih koordinata*

**Tabela 2.7.** *Deskriptivna analiza granulometrijskog sastava i dodatnih osobina opekarskih sirovina*

**Tabela 2.8.** *Udeli granulometrijskog sastava i dodatnih osobina sirovina pri izračunavanju faktorskih koordinata*

**Tabela 2.9.** *Deskriptivna analiza osobina sirovina pri oblikovanju i sušenju*

**Tabela 2.10.** *Udeli faktorskih koordinata osobina pri oblikovanju i sušenju oblikovanih probnih tela*

**Tabela 2.11.** *Deskriptivna analiza osobina pečenih laboratorijskih proiozvodaa*

**Tabela 2.12.** *Udeli faktorskih koordinata osobina pečenih probnih tela*

**Tabela 2.13.** *Korelacije ukupnih gubitaka mase prema TG krivama*

**Tabela 3.1.** *Analiza varijanse (ANOVA) za izlazne promenljive – SOP modeli*

**Tabela 3.2.** *ANN modeli razvijeni na osnovu sadržaja makro oksida u ispitivanim opekarskim sirovinama*

**Tabela 3.3.** *Koeficijenti determinacije,  $r^2$ , između eksperimentalno dobijenih i izračunatih izlaza tokom faza učenja, testiranja i validacije*

**Tabela 3.4.** *Eksperimentalni dizajn za sensitivity analizu*

**Tabela 3.5.** *Sensitivity analiza za CSB, CSC, WAT, WAB, WAC, FS, WLFT, WLFB, WLFC i VMC na osnovu hemijskog sadržaja*

**Tabela 3.6.** *ANN modeli razvijeni na osnovu mineraloškog sadržaja u opekarskim sirovinama*

**Tabela 3.7.** *Koeficijenti determinacije,  $r^2$ , između eksperimentalno dobijenih i izračunatih izlaza tokom faza učenja, testiranja i validacije na osnovu mineraloškog sadržaja*

**Tabela 3.8.** *Sensitivity analiza za CSB, CSC, WAT, WAB, WAC, FS, WLFT, WLFB, WLFC i VMC na osnovu mineraloškog sadržaja*

**Tabela 3.9.** *Eksperimentalni i optimalni intervali odziva za različite grupe proizvoda*

**Tabela 3.10.** *Parametri za optimizaciju*

**Tabela 6.1.** *Hemijski i mineraloški sastav sirovina u nekim evropskim zemljama*

**Tabela 6.2.** *Korelacije sadržaja makro oksida sa nekim osobina sirovina i suvih oblikovanih tela*

**Tabela 6.3.** *Korelacije sadržaja minerala sa nekim osobina sirovina i suvih oblikovanih tela*

**Tabela 6.4.** *Korelacije hemijskog i mineraloškog sadržaja*

**Tabela 6.5.** *Korelacije dodatnih osobina sirovina i osobina pri oblikovanju i sušenju probnih tela*

**Tabela 6.6.** *Korelacije sadržaja makro oksida sa osobinama pečenih uzoraka sa statističkim značajem*

**Tabela 6.7.** *Korelacije mineraloškog sadržaja sa osobinama pečenih uzoraka sa statističkim značajem*

**Tabela 6.8.** *Međusobne korelacije osobina pečenih oblikovanih tela*

**Tabela 6.9.** *Regresioni koeficijenti u SOP modelima*

**Tabela 6.10.** *Članovi matrice  $W_1$  i vektora  $B_1$  (predstavljani u "bias" koloni)*

**Tabela 6.11.** *Članovi matrice  $W_2$  i vektora  $B_2$  ("bias" red)*

**Tabela 6.12.** *Članovi matrica  $W_1$  i vektora  $B_1$  (predstavljani u "bias" koloni)*

**Tabela 6.13.** *Članovi matrica  $W_2$  i vektora  $B_2$  ("bias" red)*



## 1. UVOD

Početak XIX veka u Srbiji nije bilo ciglana: postojali su tzv. ciglari nomadi i zidari nomadi. Oni su bili putujući radnici koji su prema narudžbini odlazili u domaćinstva kojima je bilo potrebno proizvesti opeku [1]. Na njivi planiranoj za kopanje sirovine se obezbeđivao prostor za sušenje ručno oblikovanih proizvoda na vazduhu, a kasnije i zidanje peći. Iskustvo ciglara da proceni vrstu sirovine bilo je odlučujuće za kvalitet proizvoda. U to doba vršena je proizvodnja pune cigle, koja je kao proizvod u Srbiji opstala i do danas, mada je već dve decenije u Evropi prestala da se koristi [2]. Verujem da bismo danas, i pored tehničkog prosperiteta i mnogobrojnih istraživanja u ovoj oblasti, mogli mnogo da naučimo od starih ciglara.

Razvoj ciglarstva u svetu počinje proizvodnjom prvog ekstrudera za oblikovanje proizvoda 1835. godine [3]. Krajem XIX veka u Srbiji su počele da se grade ciglane, pa ih je tako u samom Beogradu bilo na desetine, od čega je samo na Zvezdari bilo tri fabrike [3-5]. Prema podacima iz 2010. godine, u Srbiji je bilo oko 90 ciglana, od kojih je više od polovine imalo primitivnu proizvodnju [2]. Danas broj fabrika opada, a savremena proizvodnja mora da zadovolji rastuće zahteve za poboljšanje kvaliteta proizvoda.

### 1.1. Opekarska glina

Osnovne sirovine za proizvodnju grubih keramičkih proizvoda su gline, kao i les, glinci, laporci i drugi nemetalni materijali [6,7]. Mineralne sirovine koje se koriste u proizvodnji opekarskih proizvoda su neorganski, nemetalni, kristalni, čvrsti, najčešće disperzni materijali koji su u prirodi nastali u toku složenih geoloških procesa pri formiranju Zemljine kore. Minerali koji ulaze u sastav sirovina pripadaju prema svom hemijskom sastavu grupama silikata, alumosilikata, oksida, karbonata i sulfata. Najvažniji sastojak su hidratizirani silikati aluminijuma, odnosno glineni minerali koji obezbeđuju viskozne i plastične osobine sirovinskih smeša za proizvodnju opeka; zatim karbonati,

oksidi gvožđa i drugi minerali i njihove smeše koje služe kao svojevrsni topitelji; i kvarc, kao jedan od dominantnih sastojaka. Pomenute mineralne komponente ulaze u sastav kompleksnih polaznih sirovina za proizvodnju opeke i crepa, a nazivaju se ciglarske ili opekarske gline [8-10].

Sirovine koje se koriste u opekarskoj industriji su gline nižeg kvaliteta. To su poludisperzne mase koje nisu previše plastične, s obzirom na to da je u njima sadržaj glinenih minerala relativno nizak, ali ipak dovoljan da se upotrebe za izradu proizvoda željenih osobina. Mineraloški sastav ovakvih glina varira u okviru ležišta od mesta do mesta [8-10], a upravo prisutni minerali i njihove količine utiču na oblikovanje, sušenje, odnosno osobine sirovog, kao i na ponašanje tokom pečenja, kvalitet i boju krajnjeg proizvoda. Glineni minerali su slojeviti silikati nastali kombinacijom osnovnih tetraedarskih i oktaedarskih slojeva. Glineni minerali nastaju atmosferskim dejstvom na silikatne minerale stena, kao što su feldspati, liskuni, amfiboli i pirokseni. Ovi minerali genetski nastaju površinskim raspadanjem alumosilikata u matičnoj steni ili taloženjem iz površinskih voda. Najčešće prisutni glineni minerali u opekarskim sirovinama su liskuni odnosno iliti, hloriti, montmorilonit (najčešće smektiti), a zatim i kaolinit. Pored navedenih minerala, u opekarskim glinama sreću se feldspati, karbonati, hidroksidi gvožđa, kvarc i organska materija [6-8].

Ilit i kaolinit daju dobru plastičnost sirovini, lako se oblikuju, ali nisu osetljivi na proces sušenja. Zbog visokog sadržaja  $K_2O$ , ilit ima relativno nisku temperaturu topljenja (1050 – 1100 °C). Prisustvo kaolinita u opekarskim glinama proširuje interval sinterovanja, dok temperaturu topljenja pomera ka višim vrednostima. Hlorit i liskuni ne utiču na plastičnost glina, ali ubrzavaju pojavu tečne faze ukoliko su prisutne sitnije čestice, dok u suprotnom mogu dovesti do raslojavanja tokom procesa ekstruzije. Montmorilonit sa maksimalim sadržajem do 3 mas.% može biti dragoceni sastojak sirovine jer povećava plastičnost, pri čemu se veći sadržaj (do 10 mas.%) može tolerisati u prisustvu veće količine fino samlevenog kalcita. Montmorilonit, posebno u masi gde je prisutan i krečnjak, obrazuje proizvode sa boljim mehaničkim karakteristikama nakon pečenja. Pri oblikovanju opekarskih sirovina sa visokim sadržajem montmorilonita potrebne su veće količine vode, usled čega je skupljanje tokom sušenja intenzivno, pa može doći do pojave defekata. Montmorilonit nakon

sušenja veoma brzo readsorbuje vlagu iz vazduha, pri čemu dolazi do bubrenja sirovog proizvoda i ljušpanja u toku pečenja.

Oksidi i hidroksidi gvožđa sa ukupnim sadržajem od 4 do 8 mas.%, u odsustvu CaO i MgO, daju keramičkom telu intenzivno crvenu boju zahvaljujući nastanku hematita, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6-8].

Opekarske gline često u znatnoj količini sadrže karbonate (kalcit, u manjoj meri i dolomit). Ako su karbonati fino disperzni i uniformno raspoređeni, oni u procesu pečenja reaguju sa glinenim mineralima, hloritom, liskunima i formiraju kalcijum silikate (temperature iznad 950 °C) uz povećanje mehaničkih karakteristika. Međutim, interval nastanka ovih silikata je veoma kratak, tako da na nešto višoj temperaturi može doći do topljenja proizvoda. Sadržaj kalcijum-silikata takođe zavisi od vremena zadržavanja na maksimalnoj temperaturi pečenja. Karbonati, a posebno finozrnasti kalcit, smanjuju plastičnost i skupljanje pri sušenju. Krupnije kongregacije karbonata (> 1 mm) zahtevaju posebnu liniju prerade sa prečistačem i mlevenjem u više stupnjeva, da ne bi posle pečenja ostajale u obliku CaO. Usled hidratacije pri prelasku CaO u Ca(OH)<sub>2</sub> dolazi do porasta zapremine, a zatim vezivanjem CO<sub>2</sub> iz vazduha, nastaje CaCO<sub>3</sub> koji dostiže oko tri puta veću zapreminu od polaznog CaO. Ove reakcije uzrokuju čestu pojavu "kokičanja", pa čak i oštećenja proizvoda.

Kvarc u različitim formama postoji u svim opekarskim glinama. Sitnozrni pesak do određenog udela ne ometa proizvodnju, ali je nepoželjan kada je u obliku minerala kvarcita u vidu oblutaka ili odlomaka. Peščar se najčešće javlja u deluvijalnim ležištima u vidu komada različitih dimenzija i stepena svežine. Kvarciti i peščar svojom abrazivnošću razorno deluju na liniju primarne prerade, zaključno sa usnikom prese. Kvarcni pesak, naročito krupnije granulacije, abrazivno deluje na opremu a može (kao i drugi oblici minerala kvarca) negativno delovati na mehaničke osobine gotovog proizvoda ako se proces hlađenja neadekvatno vodi, pri čemu njegova transformacija iz  $\alpha$  u  $\beta$  formu na 573 °C, uz povećanje zapremine za oko 0,6 %, prouzrokuje mehanička oštećenja.

Feldspati i drugi inertni minerali i ostaci stena imaju ulogu punilaca tokom procesa pečenja. Uklopoci drugog stenskog materijala su u principu nepoželjni. Sulfidi i sulfati u sirovini su štetni, naročito ako su prisutni u većem procentu. U našim sirovinama se

sulfidi i sulfati javljaju sporadično i u malim količinama. Prisustvo fluorita nije izučavano, ali je to u budućnosti neophodno zbog zaštite životne sredine od emisije fluora preko dimnih gasova. Prisustvo fluora se već duže vreme određuje u zemljama EU, gde rezultati pokazuju da sadržaj dostiže i 1600 ppm, pri čemu u svakoj od zemalja članica značajno varira [6-8].

Raspodela veličine čestica (disperznost) u sirovinama igra značajnu ulogu u pogledu tehnološkog ponašanja. Od posebne su važnosti najsitnije frakcije. Čestice ispod 2  $\mu\text{m}$  nazivaju se glinenom frakcijom, 2-20  $\mu\text{m}$  frakcijom prašine, a iznad 20  $\mu\text{m}$  je frakcija peska. Najsitnija frakcija je i najbogatija glinenim mineralima. Za proizvodnju opekarskih elemenata potrebno je da postoji adekvatna raspodela veličine čestica kako bi se sprečila pojava greške u tehnološkom procesu. Npr. opekarske gline koje su fino samlevene imaju visoke vrednosti skupljanja pri sušenju. Plastičnost, kao jedna od važnijih karakteristika opekarskih glina, direktno zavisi od udela glinenih i neplastičnih minerala, kao i od disperznosti materijala [8-10]. Glineni minerali, s obzirom na to da poseduju slojevitou strukturu, imaju sposobnost da vežu vodu, i urpavo količina apsorbovane i međuslojne vode utiču na potrebnu plastičnost pri oblikovanju proizvoda.

Kvalitet opekarskih glina u Srbiji i svetu varira u širokom opsegu u pogledu hemijskih, mineraloških, granulometrijskih i keramičko-tehnoloških karakteristika. U *Tabeli 6.1. (Prilozi, Poglavlje 6.)* prikazan je hemijski i mineraloški sastav sirovinskog materijala u pojedinim zemljama EU [7].

### 1.1.1. Lesne naslage

Poznato je da u ciglarskoj industriji Srbije dominira upotreba lesnih sirovina, gline najčešće jezerskih sedimenata, i deluvijalne gline. U severnim predelima Srbije (u Vojvodini, široj okolini Beograda, Podunavlju i dr.) veliko rasprostranjenje na površini terena među geološkim tvorevinama imaju lesne naslage. Naziv les (Löss) je nemačkog porekla i označava rastresitost. Les je masivna sedimentna stena alevrolitsko-glinovitog (manje peskovitog) sastava, pretežno mrko žute boje. Njegove osnovne

gradivne komponente, čiji je odnos promenljiv, predstavljaju alevriti, gline i sitnozrni pesak. Kod tipičnog lesa najviše je zastupljena prašinasta (alevritska) komponenta (60 - 80 %). U mineraloškom pogledu, najčešći su kvarc, kalcijum karbonat i glineni minerali. Kalcijum karbonat je rasprostranjen po celoj stenskoj masi, dispergovan ili u obliku lesnih konkcija – „lesnih lutkica“. Les može varirati od izrazito peskovitog do visokoplastičnog materijala, mada se u istom ležištu najčešće sreću znatne varijacije kvaliteta.

Les karakteriše fina porozna struktura i kapilarna poroznost. Na profilu se vertikalno cepa i pravi strme odseke, kao npr. na desnoj obali Dunava kod Zemuna, Slankamena (*Slika 1.1*), Surduka i dr.



**Slika 1.1.** Lesni profil u Starom Slankamenu (fotografija autora, oktobar 2009.)

Les se u pleistocenu taložio sa prekidima s obzirom da su se tada smenjivale faze zahlađenja (glacijala) sa fazama otopljanja (interglacijala). Za vreme prekida taloženja u toplim fazama pleistocena, dolazilo je do razaranja i dezintegracije već

nataloženog sedimenta, do njegove dekarbonifikacije i stvaranja tzv. fosilnog ili pogrebenog zemljišta. Broj slojeva pogrebene zemlje u lesnom profilu otkriva koliko je bilo prekida u taloženju lesnog sedimenta. Pogrebena zemlja je kompaktna i sadrži dosta glinenih minerala koji u znatnoj meri povećavaju plastičnost sirovine. Takođe, postoji i tzv. barski les, koji je nastao taloženjem prašine u akvatično-barskim sredinama. To je stena sa povećanim sadržajem  $Al_2O_3$ , jako oglinjena i osiromašena kalcijum karbonatom, a naziva se još i „lesoidna glina“.

Lesne naslage su oduvek korišćene kao sirovina u proizvodnji opeka, te su poznate i pod nazivom – ciglarska zemlja. Les u znatnoj količini sadrži karbonate (kalcit, u manjoj meri i dolomit), čak i do 35%. Kalcit prisutan u lesu značajno smanjuje skupljanje tokom pečenja i utiče na smanjenje gustine mase, tako da povećava poroznost i apsorpciju vode gotovih proizvoda. U pojedinim nivoima ili delovima ležišta kalcit može biti prisutan u količinama koje sirovinu čine neupotrebljivom bez odgovarajućeg prečišćavanja, dok se u nekim ležištima može javiti u vidu žilica ili pločica, kada razorno deluje na gotov proizvod.

Gotovo celokupna proizvodnja pune opeke kod nas bazira se na lesu, a obavlja se u malim pogonima koji su na niskom nivou tehnologije i opreme. Povoljan granulometrijski sastav, nisko skupljanje i osetljivost u sušenju i pečenju znatno olakšavaju proizvodnju. U ciglanama u čijim majdanima se pojavljuje više slojeva pogrebene zemlje, sirovina se upotrebljava i za izradu šupljih proizvoda (giter bloka). Barski les, zbog povećanog sadržaja glinenih minerala koristi se za izradu šupljih opekarskih proizvoda, ali i crepa. Šuplji opekarski proizvodi od lesa su neminovno debelih zidova, velikih masa a samim tim zahtevaju i veću potrošnju energije pri termičkom tretmanu. Racionalna proizvodnja tankostenih opekarskih proizvoda i crepa zahteva komponovanje lesa i plastičnijih glina.

Savremena proizvodnja crepa na bazi lesa i lesoidnih glina zahteva modifikovan tehnološki postupak koji obuhvata: selektivni otkop dva ili više tipova sirovina i odvojeno deponovanje, kvantitativno doziranje komponenata na ulazu u proces, sušenje, suvo mlevenje sa klasifikacijom čestica, vlaženje i homogenizaciju. Postupkom suvog mlevenja dobijaju se čestice sirovine ispod 0,1 mm, što je ispod granice štetnog delovanja uključaka krečnjaka i ostalih štetnih primesa. Takođe kontakt fino samlevenih

čestica je znatno bolji, a reakcije u čvrstoj fazi pri termičkom tretmanu su intenzivnije. Na bazi lesa mogu se proizvoditi i fasadne opeke, najčešće žute boje, ali pečenjem na relativno visokim temperaturama (1100 – 1150 °C). Proizvodnja olakšanih termoizolacionih opekarskih proizvoda gotovo je nemoguća od lesa, zbog slabe plastičnosti, izuzimajući dodatak jalovine uglja visoke plastičnosti (zaglinjene jalovine) [6,8,11,12].

## 1.2. Potrebe za istraživanjem

Rastući zahtevi vezani za održivost materijala, energetska efikasnost i potrošnju prirodnih resursa nameću potrebu za novim saznanjima u industriji grube keramike. Neophodno je što potpunije poznavanje kompleksne međusobne veze hemijskog i mineraloškog sastava polaznih sirovina; procesa proizvodnje (oblikovanja, sušenja, pečenja); kao i osobina, sastava i mikrostrukture gotovih proizvoda. Ključni izazov za buduća istraživanja predstavlja smanjenje ekološkog opterećenja životne sredine bez lošeg uticaja na osobine proizvoda kao što su čvrstoća, trajnost, zaštita od požara i troškove ugradnje i održavanja. Na osnovu brojnih istraživanja decenijama unazad, poznato je da su svi parametri koji karakterišu sirovine i proizvode u manjoj ili većoj meri međusobno povezani. Da bi se unapredio kvalitet, smanjila količina otpada (škarta) u fabrikama i dobio evropskim normama definisan kvalitet proizvoda, potrebno je primeniti naučnu metodologiju koja bi kvantifikovala nivo uticaja osobina polazne sirovine na krajnji proizvod, i kojom bi se mogao predvideti način za dobijanje najkvalitetnijeg mogućeg proizvoda od određene sirovine.

Izrazita heterogenost opekarskih glina u znatnoj meri utiče na krajnje osobine gotovih proizvoda. Kompleksnost i raznolikost ovih prirodnih materijala dokazani su aktuelnim intenzivnim istraživanjima [13,14]. Mogućnost upotrebe pre svega zavisi od geoloških i geohemijskih uslova pod kojima su formirane gline, odnosno samog mineraloškog sastava. Istraživanja čiji je cilj bio povezivanje osobina pečenih proizvoda i prisustva određenih minerala najčešće su uključivala što čistije sirovine, sa visokim

sadržajem glinenih minerala. Tako je npr. otkriveno da količina i priroda bubrečić glinenih minerala (smektita) ispoljava izrazit uticaj na mogućnost i vlagu oblikovanja proizvoda, viskoznost, plastičnost, savojnu čvrstoću suvih uzoraka i skupljanje. Uprkos dobro poznatom uticaju mineralošskog sastava, kvalitet opekarskih glina i njihova primena u industriji takođe se mogu oceniti i na osnovu hemijskog sastava, kao i raspodele veličine čestica [15].

Transformacije minerala tokom procesa pečenja zavise od hemijskog i mineralošskog sastava, raspodele veličine zrna, režima i temperature pečenja, kao i vremena zadržavanja na krajnjoj temperaturi i atmosfere u peći. Određivanje uzročno-posledičnih veza između karakteristika sirovina i proizvoda je tema koja zaokupira istraživače već dugi niz godina. Na ovu temu objavljeni su brojni radovi [13,16-21]. Međutim, matematičko modelovanje fizičko-mehaničkih osobina opekarskih proizvoda još uvek nije razvijeno. Nedostatak ove vrste istraživanja može biti objašnjena heterogenošću sirovina, kao donekle i uverenjem da se tradicionalna keramika može proizvesti na osnovu prihvaćenih empirijskih pravila, bez potrebe za daljim razvojem. U novije vreme pojedini radovi opisuju korišćenje matematičkog modelovanja i statističke analize kao neophodnih alata za bolje razumevanje prirode sirovina i procesa proizvodnje. Uticaj mineralošskog sastava i fizičkih osobina sirovina na termičku provodljivost pečenih proizvoda određen je uz pomoć linerne regresije (*Multiple Linear Regression* – MLR) [22]. Istom metodom određen je empirijski model, na osnovu 13 uzoraka opekarske gline, za predviđanje propustljivosti pare kod opekarskih proizvoda na osnovu otvorene poroznosti, gustine u rasutom stanju, srednje veličine i specifične površine pora, kao i veličine finijih čestica gline [23]. Takođe na osnovu regresionog modela, utvrđena je zavisnost savojne čvrstoće suvih proizvoda od sadržaja glinenih minerala, feldspata i kvarca u smeši za proizvodnju keramičkih pločica [24]. Statistička analiza podataka dobijenih hemijskom analizom korišćena je za klasifikaciju glina na osnovu deskriptivne statistike, klusterske analize, analize varijanse (*Analysis of Variance* - ANOVA) i korelacija [18]. Uticaj temperature pečenja na mehaničke osobine keramičkih crepova je istraživani korišćenjem regresije [25,26].

Kao rezultat ove disertacije objavljeni su brojni radovi (*Prilozi*). Polinomima drugog reda (*second order polynomials* – SOP) [27] i matematičkim modelima



veštačkih neuronskih mreža (*artificial neural networks* – ANN) razvijen je model za predviđanje osobina pečenih opekarskih proizvoda na osnovu sadržaja makro oksida [28]. Nelinearno variranje upijanja vode i čvrstoće pri pritisku na različitim temperaturama pečenja tumačeno je na osnovu *sensitivity* analize SOP modela [29]. Optimizacija procesa proizvodnje opekarskih proizvoda na bazi lesa urađena je uz pomoć metode odzivne površine (*response surface analysis* – RSM) [11]. Na isti način je optimizovan i hemijski sadržaj opekarske gline i temperatura pečenja za proizvodnju crepova od gline [30]. Optimizacija proizvodnje je izvršena uz pomoć *fuzzy* logike [27], Prilog 3.

Istraživanje koje pokriva ova disertacija je inovativno i atraktivno: značajno doprinosi u teoretskom smislu i može se praktično primeniti u industrijskoj praksi u ovoj oblasti.

### 1.3. Obim i ciljevi istraživanja

Ova doktorska disertacija se bavi proučavanjem matematičkih modela koji povezuju osobine opekarskih sirovina i proizvoda, na sasvim nov i sveobuhvatan način.

U okviru poglavlja *Eksperimentalna istraživanja i rezultati* prikazani su i diskutovani dobijeni eksperimentalni rezultati koji su obuhvatili ispitivanje uobičajenih osobina koje karakterišu sirovine i proizvode, u skladu sa važećim propisima i pravilnicima, i govore o njihovom kvalitetu. Za realizaciju planiranih istraživanja određen je hemijski i mineraloški sastav 139 uzoraka opekarskih glina iz cele Srbije, ukupni sadržaj karbonata, ostatak na situ od 0,063 mm, plastičnost, osetljivost u sušenju, raspodela veličine čestica, vlaga oblikovanja, skupljanje u sušenju, pritisna čvrstoća u suvom i pečenom stanju, gubitak mase žarenjem, upijanje vode i zapreminska masa. Od instrumentalnih metoda korišćene su rendgenska difrakcija i simultana termalna analiza. Ključni parametri koji karakterišu polazne sirovine i dobijene laboratorijske proizvode su obrađivani deskriptivnom statistikom i ANOVA

analizom, analizom korelacija, višeparametarskom analizom (PCA - analizom glavnih komponenta), što je prikazano u poglavlju *Matematičko modelovanje i diskusija rezultata*.

Jedan od osnovnih ciljeva istraživanja je utvrđivanje matematičke zavisnosti između hemijskog i mineraloškog sastava sirovina (nezavisnih parametara) sa osobinama opekarskih proizvoda, zavisnim parametrima (pritisnom čvrstoćom, upijanjem vode, gubitkom mase žarenjem, skupljanjem u pečenju i zapreminskom masom). Smanjenje broja neophodnih analiza pri početnom istraživanju novih ležišta ostvaruje se predviđanjem osobina gotovih proizvoda na osnovu osobina polaznih sirovina i temperature pečenja u opsegu od 800 - 1100 °C. Za predviđanje osobina korišćeni su različiti matematički modeli (višeparametarske nelinearne regresije), i to SOP i ANN, koji su dali najbolja poklapanja sa eksperimentalnim rezultatima na osnovu najviše vrednosti koeficijenta determinacije,  $r^2$ .

Nakon uspostavljanja veza između nezavisnih i zavisnih parametara (ulaza i izlaza), sprovedena je optimizacija sastava sirovina i procesa (temperatura pečenja), na osnovu sadržaja makro oksida, kao i osobina gotovih proizvoda, FSE metodom (*Fuzzy Synthetic Evaluation*), za tri definisane grupe opekarskih proizvoda (pune cigle, blokovi sa vertikalnim šupljinama i crepovi).

U potpunost znanja o ponašanju opekarskih glina je ostvareno i tako što je ispitivan uzrok variranja osobina gotovih proizvoda sa temperaturom pečenja. Naime, u literaturi je najčešće opisan linearni rast pritiska čvrstoće sa temperaturom, odnosno pad vrednosti upijanja vode, u uobičajenom intervalu temperatura pečenja [19,21,29,31-34], što kod većine uzoraka iz Srbije nije slučaj. Da bi se dodatno pojasnili uzroci ovakvog ponašanja, u ovom istraživanju je korišćena *sensitivity* analiza kojom su testirane osobine dobijenih matematičkih modela (samim tim i osobina gotovog proizvoda) na konkretnim temperaturama pečenja i njihovo variranje. Kao dopunski parametar, na isti način, ispitivani su i rezultati dobijeni na osnovu izvoda termogravimetrijske krive – DTG (*Derivative Thermogravimetry*).

U ovoj disertaciji su prikazane osobine opekarskih sirovina iz Srbije. Proučavana je mogućnost smanjenja potrebnog broja analiza i eksperimenata za utvrđivanje primenljivosti glina. Opisane su matematičke metode pogodne za karakterizaciju

sirovina i predviđanje osobina opekarskih proizvoda. Na taj način su definisane brze analize za utvrđivanje upotrebljivosti sirovina iz novootvorenih ležišta u fabrikama i laboratorijama. Očekuje se da će navedena istraživanja dati značajan doprinos razvoju i održivosti ciglarske industrije, kao i smanjenju potrošnje energije i prirodnih resursa. Rezultati modelovanja i matematičke analize mogu biti primenljivi na sve opekarske gline u Srbiji, kao i u svetu, uz odgovarajuće eksperimentalne podatke, a sama metodologija može biti primenjena i na druge vrste materijala.

S obzirom na to da su opekarske gline intenzivno istraživane, te da je sama tematika poznata od davnina, ispitivani sistemi nisu detaljno teorijski opisivani, već je uz diskusiju rezultata eksperimentalnih istraživanja i matematičkog modelovanja na ključnim mestima prikazana i odgovarajuća potpora u literaturi.

**2. EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA I REZULTATI**

Istraživanje je sprovedeno na 139 uzoraka opekarske gline iz Srbije. Lokacije uzorkovanja na severu zemlje, u Vojvodini (region „0“), poredane po abecedi uz navedene oznake uzoraka, su: Bečej (BE), Bačko Petrovo Selo (BP), Banatski Karlovac (BK1, BK2, BK3, BK4, BK5), Crvenka (CR), Čantavir (CA), Čelarevo (CE1, CE2, CE3, CE4, CE5), Čonoplja (CO), Debeljača (DB1, DB2, DB3), Golubinci (GO1, GO2), Idoš (ID), Indija (IN1, IN2, IN3), Irig (IR), Jasenovo (JS), Kać (KA), Kikinda (KI1, KI2, KI3), Kovačica (KO), Kovin (KV1, KV2, KV3), Kljajićevo (KL), Krivaja (KR1, KR2), Kula (KU1, KU2, KU3), Mali Idoš (MI1, MI2), Maradik (MR), Nadalj (ND), Novi Karlovci (NK1, NK2), Novo Orahovo (NO), Perlez (PE), Salaš (SA1, SA2), Senta (SE1, SE2), Stara Pazova (SP), Subotica (SU1, SU2, SU3), Uzdin (UZ), Zrenjanin (ZR1, ZR2, ZR3, ZR4), Žabalj (ZB), i Žitište (ZI). U Centralnoj Srbiji (region „1“) uzorkovanje je izvršeno u: Arandelovcu (AR1, AR2), Beogradu (BG), Koceljevi (KC), Kostolcu (KT1, KT2, KT3, KT4, KT5, KT6), Kruševcu (KS1, KS2, KS3), Negotinu (NG1, NG2), Obrenovcu (OB), Požarevcu (PO1, PO2, PO3), Smederevu (SD1, SD2, SD3, SD4), Stalaću (ST1, ST2), Svilajncu (SV1, SV2, SV3, SV4), Šapcu (SB), Topličkoj Maloj Plani (TM1, TM2), Ubu (UB1, UB2, UB3), i Velikoj Plani (VP1, VP2, VP3). Na jugu Srbije, uzorkovano je u mestima (region „2“): Babušnica (BA1, BA2, BA3, BA4), Leskovac (LE1, LE2, LE3, LE4, LE5, LE6, LE7, LE8, LE9, LE10, LE11, LE12, LE13), Mala Plana (MP1, MP2, MP3, MP4, MP5, MP6), Novi Pazar (NP1, NP2, NP3, NP4, NP5, NP6, NP7, NP8, NP9, NP10), i Vlasotince (VL1, VL2, VL3, VL4, VL5). Najviše uzoraka bilo je iz Vojvodine (63), a iz centralne i južne Srbije po 38.

Priprema sirovina sprovedena je metodom četvrtanja kojom se za svaki uzorak izdvajala potrebna količina (oko 10 do 12 kg). Sirovina je potom sušena u trajanju od 48 h na 55 °C, i samlevena na laboratorijskom kolnom mlinu (zazor otvora 3 mm) [13].

Zbog uobičajenosti eksperimentalnih metoda koje su primenjene za karakterizaciju opekarskih gline iz Srbije, kao i oblikovanih, osušenih i pečanih laboratorijskih proizvoda, one uglavnom neće biti detaljno objašnjene, već će biti

navedeni razlozi iz kojih su ove metode upotrebljene u analizi sprovedenoj tokom izrade ove disertacije, uz kratak opis u uokvirenim poljima.

Korišćene višeparametarske matematičke metode su deskriptivna statistika (*descriptive statistics*) i analiza glavnih komponentata (*principal components analysis* – PCA):

- Deskriptivna statistika je upotrebljena za početno kvantitativno opisivanje osobina opekarskih sirovina, kao i sagledavanja međusobnog odnosa proučavanih parametara. Univarijantna analiza je urađena da bi se utvrdila raspodela promenljivih, uključujući centralnu tendenciju (srednje vrednosti) i disperziju (opsezi, standardne devijacije i varijanse) .
- PCA je matematički postupak koji vrši ortogonalnu transformaciju eventualno korelisanih podataka u skup linearno nekorelisanih promenljivih koje se nazivaju glavne komponente. Faktorske koordinate se dobijaju na osnovu linearnih transformacija originalnih promenljivih, tako da prvih nekoliko osnovnih komponenti sadrže veći deo varijabilnosti originalnog seta podataka. Transformacija je definisana tako da prva glavna komponenta ima najveću moguću varijansu (odnosno najveću moguću varijabilnost podataka), a svaka naredna komponenta zauzvrat ima najveću moguću varijansu pod uslovom da bude ortogonalna (tj. u korelaciji) u odnosu na prethodne komponente. Najjednostavnija vrsta PCA deli kovarijansne (odnosno korelacione) matrice na tzv. svojstvene vrednosti (*eigenvalues*), obično posle centriranja srednjih vrednosti (i normalizacije) matrica za svaku promenljivu. Svojstvena vrednost meri količinu varijacije koja je opisana pomoću faktorskih koordinata, pri čemu najveći uticaj ima prva osnovna komponenta, a svaka sledeća manji. Svojstvena vrednost veća od 1 ukazuje da PC računa više varijansi nego originalne promenljive, tako da se obično za tumačenje koriste samo te faktorske koordinate. Rezultati PCA analize se obično tumače na osnovu doprinosa (*score*) promenljivih u komponentama. PCA je najzastupljenija multivarijaciona

analiza koja otkriva međusobni odnos podataka na način koji najbolje objašnjava njihovu varijansu [35,36].

*Microsoft Excel 2007* softver je korišćen za deskriptivnu statističku analizu - izračunavanje srednjih vrednosti, standardnih devijacija (SD) i varijansi promenljivih. PCA i korelaciona analiza su urađene korišćenjem *StatSoft Statistica 10* programa.

## 2.1. Korelaciona analiza

Eksperimentalno određivani parametri su testirani da bi se odredila njihova međusobna zavisnost. Bivarijantna korelaciona analiza pokazuje stepen zavisnosti između dve promenljive. Stepem intenziteta povezanosti promenljivih koje su u linearnom odnosu može se meriti:

- Kovarijansom kao apsolutnom merom intenziteta korelacije i
- Koeficijentom proste linearne korelacije, kao relativnom merom intenziteta korelacione veze.

Kovarijansa predstavlja meru jačine veze između dve promenljive, dok je varijansa poseban slučaj kovarijanse kada se radi o jednoj istoj promenljivoj, ali o različitim rezultatima. Koeficijent proste linearne korelacije ili Pearson-ov koeficijent se izračunava kao količnik između kovarijanse i proizvoda standardnih devijacija proučavanih promenljivih na sledeći način [37]:

$$r_{xy} = \frac{C_{xy}}{SD_x \cdot SD_y} \quad (2.1.)$$

Koeficijent proste linearne korelacije pokazuje stepen zavisnosti između promenljivih i on određuje veličinu disperzije (rasipanja) podataka oko regresione linije. Ova analiza opisuje linearnu zavisnost ispitivanih promenljivih, odnosno dobijeni korelacioni koeficijenti predstavljaju kvadrat euklidskog odstojanja tačaka od prave linije. Važi opšte pravilo: što je vrednost koeficijenta proste linearne korelacije bliža jedinici, to je zavisnost među posmatranim pojavama jača. Pearson-ov koeficijent korelacije daje informacije da li je povezanost varijabli slaba, umerena, jaka ili veoma jaka. Međutim, informacija o tome koliko je zavisna promenljiva uslovljena vrednostima nezavisno promenljive, a koliko drugim faktorima, ne može da se dobije na ovaj način. Ovaj problem rešava koeficijent determinacije,  $r^2$ , koji se najlakše izračunava kao drugi stepen koeficijenta proste linearne korelacije i predstavlja meru objašnjenog varijabiliteta. Koeficijent determinacije opisuje koji deo neke promenljive  $Y$  je objašnjen pomoću  $X$ . Tako vrednost  $(1-r^2)$  pokazuje uslovljenost drugim faktorima i predstavlja meru za neobjašnjeni varijabilitet.

Spearman-ov koeficijent (*Spearman*) rang korelacije je neparametrijski ekvivalent Pearson-ovom koeficijentu linearne korelacije. Razlika je u tome što se računске operacije ne izvode iz numeričkih vrednosti zavisne i nezavisno promenljive, već iz njihovih relativnih odnosa tj. rangova. Spearman-ov koeficijent može da zameni Pearson-ov, ako se intervalni podaci prevedu u ordinalne tj. ako se rangiraju po veličini. U slučajevima kada su podaci dati u ordinarnoj skali, može da se primeni samo Spearman-ov koeficijent. Bitna razlika je i u sledećem: statistička snaga Pearson-ovovog koeficijenta je znatno veća nego Spearman-ovog, pa zato ako su podaci dati intervalno, prednost treba dati Pearson-ovom koeficijentu, a Spearman-ov zbog lakoće izračunavanja primeniti kao pilot probu. Vrednosti koeficijenata se kreću od  $-1$  –  $1$  [37,38].

U ovom istraživanju je većina korelacionih koeficijenata statistički značajna zbog velikog broja obavljenih eksperimentalnih merenja (*jednačina 2.1*). Analiza je urađena da bi se svi parametri testirali i međusobno uporedili pre nego što se pristupi matematičkom modelovanju. S obzirom na to da korelacije pretpostavljaju linearne veze promenljivih [39], dobijeni koeficijenti su uglavnom niskih vrednosti, što je ukazalo na nelinearnost međusobnih zavisnosti posmatranih promenljivih.

## 2.2. Sastav opekarskih sirovina

### 2.2.1. Hemijski sastav

Komponente koje čine opekarske gline mogu se, prema promenama koje trpe u procesu pečenja, podeliti u tri grupe: oksidi koji formiraju staklastu fazu ( $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); komponente čijom dekompozicijom nastaju gasovi i tako mmogu uzrokovati pojavu bubrenja (ugljenik i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i topitelji (alkalni i zemnoalkalni oksidi, kao što su  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{MgO}$ ). Sa porastom sadržaja topitelja dolazi do smanjenja upijanja vode i porasta sadržaja amorfne faze pri pečenju [40].  $\text{TiO}_2$  je prilično indiferentan, a u sirovinama se može nalaziti u obliku oksida ili kalcijum-titanata, što je teško razlikovati ispitivanjem na rendgenu pošto se njihovi maksimumi preklapaju sa maksimumima drugih jedinjenja [41]. Količina crvenog pigmenta kod opekarskih proizvoda zavisi od sadržaja hidroksida ili oksida Fe (III). Oksidi gvožđa se javljaju u zemljištu kao prevlake na pojedinim česticama gline, ili kao diskretne, fine čestice unutar gline. Mali procenat jona gvožđa može biti prisutan kao supstitucionni katjon u tetraedarskim ili oktaedarskim slojevima. U zavisnosti od sadržaja i lokacije, Fe (III) može značajno uticati na podobnost opekarskih glina za industrijsku primenu [42]. Poznato je da opekarske gline koje se dobro sinteruju sadrže preko 5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [16].

#### Metode:

Hemijska analiza je rađena na po tri reprezentativna uzorka od svake sirovine, mase od oko 100 g, koji su prethodno osušeni na 60 °C. Sadržaj makro oksida je određen klasičnom silikatnom metodom. Iako je metoda odavno poznata (prvi put opisana u literaturi 1938. godine), i vremenski zahtevna, koristi se i danas kao standard za instrumentalne metode jer je najpreciznija. Analiza se sprovodi tako što se uzorak topi u peći, uz dodatak natrijum-karbonata. Suva materija se dalje rastvara u 10 zap.% HCl. Nakon ceđenja rastvora, precipitati koji sadrže silicijum se suše do konstante mase, a zatim pobuđuju na isparavanje dodatkom HF i male količine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tako da se



na osnovu preostale mase određuje količina silicijuma u uzorku, i prepačunava u oblik  $\text{SiO}_2$ . Filtrat zaostao nakon ceđenja se zagreva do blizu tačke ključanja, nakon čega se dodaje 1:1  $\text{NH}_4\text{OH}$  do postizanja pH od 6,6 – 6,7. Dobijeni rastvor se koristi za određivanje ostalih makro oksida procesima taloženja i rastvaranja, što je detaljnije opisano u literaturi [43].

Na osnovu rezultata ispitivanja hemijskog sadržaja urađen je Tukey-evog HSD (honestly significant distance) test, uz značajnost  $p < 0,05$ , odnosno nivo poverenja od 95 %. Tukey-ev HSD test ukazuje na to koliko treba da su udaljene bilo koje dve srednje vrednosti da bi bile statistički različite. Za razliku dve srednje vrednosti veću od SD, ovim testom se dokazuje da je statistički značajna [44]. Tukey-evim HSD testom podataka dobijenih hemijskom i mineraloškom analizom uzoraka gline ustanovljeno je da je većina uzoraka statistički značajno različita na nivou  $p < 0,05$ , čime je dokazano da su ispitivani uzorci dovoljno raznoliki da bi se pristupilo statističkoj analizi i matematičkom modelovanju [24]. Rezultati ovog testa nisu prikazani zbog obimnosti baze eksperimentalno dobijenih podataka. U *Prilogu 3* [11,29], prikazani su rezultati Tukey-evog HSD testa za izvesnu grupu podataka.

Rezultati ispitivanja hemijskog sastava u opekarskim sirovinama su prikazani deskriptivnom statistikom u *Tabeli 2.1*, zbog obimnosti eksperimentalno dobijenih podataka (139 uzoraka x 10 temperatura pečenja bi dalo 1390 kolona u tabeli).

Rezultati hemijske analize su pokazali da u ispitivanim uzorcima iz Srbije uglavnom ima više kvarca nego glinenih minerala, dovoljno topitelja i dosta  $\text{CaO}$ , pri čemu je zaključeno da su sirovine pogodne za proizvodnju različitih vrsta grubih opekarskih proizvoda [27]. Veliki deo ispitivanih uzoraka iz Vojvodine pripada lesnim sirovinama [29], koje su karakteristične po tome što uglavnom sadrže karbonat, kvarca i feldspat, a malo glinenih minerala, te su pogodne najčešće za oblikovanje punih proizvoda. U slučaju plastičnije lesne sirovine, kada ima slojeva tzv. pogrebene zemlje, moguća je proizvodnja šupljih blokova, pa čak i crepa [6,11,21]. Na osnovu dobijenih rezultata, zaključuje se da uzorci predstavljaju tipične opekarske sirovine, očekivanog hemijskog sastava, uz zadovoljavajuće sadržaje glinenih minerala, dovoljne količine kalijuma, nizak sadržaj sumpora i titana, i relativno značajan sadržaj gvožđe-oksida. U

nekim od uzoraka primećeno je prisustvo sulfata, štetnih sastojaka koji mogu izazvati eflorescenciju, ali u niskoj količini [45-47]. Sadržaj  $\text{SiO}_2$  varira, a respektivno minimalne i maksimalne vrednosti izmerene su kod uzoraka CE5 i AR1, sadržaj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je ekstremno u uzorcima CE4 – SB (minimum – maksimum),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u UZ – VL1, CaO u UB3 – CE5, MgO u BA3 i BA4 – LE5,  $\text{K}_2\text{O}$  u SA2 – NK2 i  $\text{Na}_2\text{O}$  u CR – KO, *Tabela 2.1*. Već i na osnovu ovog kratkog pregleda vidi se da ponašanje opekarskih sirovina nije jednostavno tumačiti i da u analizu treba da se uključi više faktora istovremeno.

**Tabela 2.1.** Deskriptivna analiza hemijskog sastava opekarskih sirovina

Hemijski sastav	Srednja vrednost (%)	Standardna devijacija (%)	Minimum (%)	Maksimum (%)	Varijansa (%)
$\text{SiO}_2$	56,18	5,82	36,39	68,28	33,92
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15,14	2,68	8,76	21,54	7,20
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,57	1,48	3,00	13,19	2,18
CaO	6,36	3,95	0,43	16,57	15,58
MgO	2,41	1,24	0,12	6,26	1,55
$\text{Na}_2\text{O}$	1,08	0,44	0,00	2,59	0,19
$\text{K}_2\text{O}$	2,18	0,65	0,40	3,87	0,42
MnO	0,09	0,06	0,00	0,24	0,00
$\text{TiO}_2$	0,64	0,35	0,01	1,68	0,12

Radi utvrđivanja nezavisnosti sadržaja makro oksida ispitivanih sirovina, i time pogodnosti korišćenja podataka kao ulaza pri modelovanju, neophodno je testirati podatke, a za to je najadekvatnije koristiti korelacionu analizu [48,49]. Korelacije između sadržaja makro oksida su prikazane u *Tabeli 2.2*. Među najvećim i statistički značajnim vrednostima koeficijenta korelacije su veze CaO –  $\text{SiO}_2$  i CaO –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kao i MgO –  $\text{SiO}_2$  i MgO –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , koje su sve negativnog predznaka. Korelacija između sadržaja karbonata i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je takođe značajna i negativna, ali je vrednost korelacionog koeficijenta znatno manja. Do istovetnih zaključaka se dolazi i proučavanjem PCA dijagrama prikazanog na *Slici 2.1*. Negativne korelacije između ukupnog sadržaja

karbonata određenog kalcimetrom (CCC) sa  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Tabela 6.2, Prilog 2) ukazuju na to da u ispitivanim sistemima veći sadržaj karbonata znači manji sadržaj peska i glinenih i drugih minerala, kao i da se veći deo ukupno prisutnih količina CaO i MgO nalazi u obliku karbonata u odnosu na druge minerale, npr. kalcijum-silikate. Ovaj zaključak je potvrđen pozitivnom i statistički značajnom korelacijom između CaO i CCC, što ukazuje na to da karbonati uglavnom potiču iz kalcita, a delom i iz magnezita (Tabela 6.2, Prilog 2). Ostale korelacije prikazane u Tabeli 6.2. su većim delom statistički značajne, ali nisu visoke, što ukazuje na to da su odnosi ovih promenljivih kompleksni.

**Tabela 2.2.** Korelacioni koeficijenti između sadržaja makro oksida u opekarским sirovinama sa statističkim značajem

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	MnO	$\text{TiO}_2$
$\text{SiO}_2$	0,413**	0,208**	-0,833**	-0,758**	-0,019	0,010	0,256**	0,119**
$\text{Al}_2\text{O}_3$		0,390**	-0,639**	-0,588**	0,119**	-0,082**	0,196**	-0,229**
$\text{Fe}_2\text{O}_3$			-0,587**	-0,299**	0,118**	0,391**	0,035	0,446**
CaO				0,699**	-0,135**	-0,288**	-0,196**	-0,256**
MgO					0,115**	-0,010	-0,325**	-0,104**
$\text{Na}_2\text{O}$						0,180**	-0,172**	-0,096**
$\text{K}_2\text{O}$							-0,062*	0,408**
MnO								0,084**

\*\* Korelacija je značajna za  $p < 0,01$ , \* Korelacija je značajna za  $p < 0,05$

CaO i MgO su međusobno pozitivno korelisani (Tabela 2.2), što ukazuje na prisustvo dolomita u sistemu i porast sadržaja kalcita sa porastom sadržaja magnezita. Relativno nizak i značajan je korelacioni koeficijent između sadržaja  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,413, pri  $p=0,00$ ), što delom govori o prisustvu alumosilikata, a uočava se i sa *Slike 2.1*. Ostatak  $\text{SiO}_2$ , koji nije korelisan sa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , prisutan je u sistemu u obliku slobodnog kvarca [18]. Veza  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  ukazuje na prisustvo hematita koji delom sadrži i titanijum,  $(\text{Fe,Ti})_2\text{O}_3$ , ili rutila koji delom sadrži gvožđe,  $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$ . Rutil je

jedan od najuobičajenijih minerala titana, a pojavljuje se kao prateći mineral kod liskuna, granita, krečnjaka, dolomita, kvarca, hematita i feldspata [50].

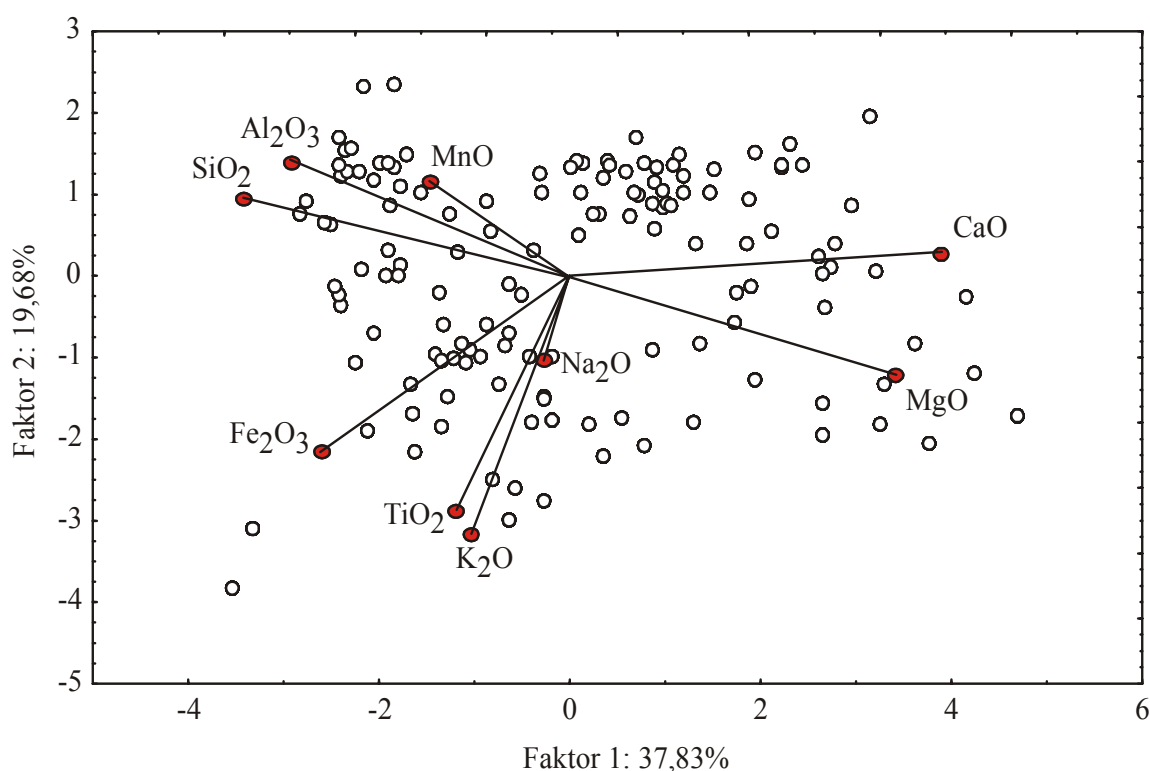
Na osnovu statističke analize hemijskog sadržaja ispitivanih opekarskih sirovina vidi se da postoje tri statistički značajne faktorske koordinate, čije su komponente prikazane u *Tabeli 2.3* (takođe *Slika 6.1, Prilog 1*). U Faktoru 1 najviše učestvuje varijansa CaO, zatim MgO, SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, odakle se zaključuje da ovaj faktor prvenstveno predstavlja kalcit i magnezit, a zatim kvarc i glinene minerale. Sa druge strane, Faktor 2 čine K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, što označava uticaj topitelja (dela K<sub>2</sub>O i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koji su u slobodnom obliku i nisu vezani za feldspat i hidroksid respektivno) i gline (hlorita). TiO<sub>2</sub> se smatra indiferentnim, ali pošto u prirodi prati slobodno Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, otuda i njegov važan uticaj [50]. Treći faktor predstavlja varijanse Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, hlorita penantita koji sadrži Mn, kao i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na ovaj način su izdvojeni bitni uticaji na ponašanje proizvoda, što je dokazano i matematičkim modelovanjem (*Poglavlje 3*).

**Tabela 2.3.** Udeli promenljivih pri izračunavanju faktorskih koordinata

	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3
	(37,83 %)	(19,68 %)	(14,29 %)
SiO <sub>2</sub>	<b>0,196980</b>	0,032226	0,005546
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0,142022</b>	0,070090	<b>0,109966</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,112453	<b>0,152704</b>	0,007235
CaO	<b>0,266700</b>	0,003004	0,010008
MgO	<b>0,206705</b>	0,047561	0,012217
Na <sub>2</sub> O	0,000865	0,033935	<b>0,478708</b>
K <sub>2</sub> O	0,016916	<b>0,336552</b>	0,000833
MnO	0,034757	0,047557	<b>0,188554</b>
TiO <sub>2</sub>	0,022602	<b>0,276372</b>	<b>0,186933</b>

Na tzv. *biplot* dijagramima uobičajeno se grafički prikazuju dva najznačajnija faktora, *Slika 2.1*. Sadržaj Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub> je korelisan zato što su u uzorcima prisutni alumo-silikati, koje prati MnO, odakle se pretpostavlja da je Mn prisutan u obliku

hlorita penantita,  $(\text{Mn,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . Iz *Tabele 2.3.* (kao i sa *Slike 2.2.*) se vidi da su uzorci praktično podeljeni na tri grupe: one koji imaju veće količine  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{MnO}$ ; sledeća grupa su uzorci sa povišenim sadržajem  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i najzad uzorci koji imaju visoke vrednosti promenljivih  $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$ . Uočava se da su uzorci koji sadrže više glinenih minerala siromašniji karbonatima.



**Slika 2.1.** Biplot za PCA hemijskog sadržaja opekarskih sirovina

### 2.2.2. Mineraloški sastav

Sa geološke tačke gledišta, gline su meki materijali fine granulacije, koji pripadaju sedimentnim stenama nastalim dejstvom vremenskih uslova na feldspate (ortoklase, plagioklase) i silikate (liskune, amfibole). Tradicionalna keramika se dobija pečenjem oblikovanih opekarskih sirovina koje se sastoje od glinenih minerala (filosilikatnih minerala kao što su kaolinit, montmorilonit, ilit itd.), topitelja (npr.

ortoklasi i plagioklasi), i punioca - kvarc i (hidr)oksidi gvožđa i aluminijuma [51,52]. Tzv. ne-filosilikatni minerali (karbonati, feldspati, kvarc, i (hidr)oksidi gvožđa i aluminijuma) ne utiču na plastičnost sirovine i stoga se nazivaju *neglineni konstituenti* ili *akcesorni minerali* [51]. Poznavanje mineralošskog sastava ima izuzetno veliki značaj zbog činjenice da prisustvo pojedinih minerala direktno utiče na osobine materijala i mogućnost njegove primene [53-55].

Rendgenska analiza je skoro nezamenljiva metoda u identifikaciji minerala i mineralošskog sastava keramičkih materijala, pri čemu merenja mogu biti kvalitativna i kvantitativna. Rendgenska difrakcija predstavlja jednu od glavnih metoda kvalitativne mineraloške analize [53-55], te je kao takva korišćena u ovim istraživanjima.

#### Metoda:

Rendgenska analiza je urađena na difraktometru za praškaste materijale (Philips PW-1050), sa radijacijom  $\lambda\text{Cu-K}\alpha$  zracima i brzinom zagrevanja od  $0,05\text{ }^\circ\text{C/s}$ , kako na praškastim uzorcima, tako i na orijentisanim preparatima frakcije gline tretiranim etilen-glikolom i zagrevanim na  $450\text{ }^\circ\text{C}$  u toku 1 h. Orijetisani preparati ispitani su difraktometrom za prah u opsegu  $2\theta\text{ }3\text{--}15\text{ }^\circ$  sa korakom  $0,02\text{ }^\circ$  i vremenskom konstantom 0,5 s na svakom koraku. Na ovaj način se pojačavaju bazni difrakcioni maksimumi (001), čiji se položaji pomeraju u zavisnosti od vrste tretmana i prisutnih minerala [56].

#### 2.2.2.1. Normativna analiza

Cilj normativne analize je određivanje mineralogije stena na osnovu poznatog hemijskog sastava i detektovanog prisustva određenih minerala. Postojeće metode kvantifikacije minerala, uključujući analizu slike, rendgensku difrakciju i analizu snopa elektrona, mogu da daju adekvatne rezultate pod određenim uslovima. Međutim, ove tehnike imaju i značajne nedostatke u smislu vremenski zahtevnih analiza, troškova ili efikasnosti kada se primenjuju na sitnozrne materijale kao što su škriljci, sitnozrnaste metamorfne stene i zemljište. Izračunavanje ili procenjivanje mineralnog sastava stena

iz hemijskih analiza je dugi niz godina bila tema istraživanja u geochemiji i mineralogiji. Prva istraživanja na temu normativne analize bila su usmerena ka magmatskim stenama, kada je osmišljena CIPW norma [57]. Procedura izračunavanja se sastoji od raspodele prisutnih elemenata na niz hipotetičkih minerala koji i ne moraju biti prisutni u steni. Iako često korišćena za klasifikacione šeme magmatskih stena, CIPW norma ima ograničenu primenu za sedimentne i pedološke materijale. Primena normativne analize za sedimentne stene je ograničena prisustvom minerala promenljivog sastava, posebno glinenih minerala, kao i organskih materija i amorfno materijala, koji nisu uključeni u normu.

Prve studije za stene koje sadrže glinu, rađene krajem šezdesetih godina, dopunjene su devedesetih godina 20. veka. Osnovni problemi u primeni proističu iz fiksiranog prisustva određenih minerala i nemogućnosti dodavanja onih koji eventualno nedostaju u programu a prisutni su u materijalu, čime su drastično ograničene pri praktičnoj primeni. Osim toga, analizirani elementi se raspoređuju na nefleksibilan način, slično kao u CIPW normi, tako što se prvo eliminiše fosfor koji nagrađuje apatit, sumpor koji gradi pirit i/ili gips, itd. Ovakav pristup je pogodan u situacijama kada određeni element učestvuje u izgradnji samo jednog minerala, u suprotnom se zadaju proizvoljna ograničenja (npr. kalijum se može nalaziti u kalijum-feldspatu, ilitu, muskovitu i biotitu) [58].

LPNORM program, koji je korišćen u ovom istraživanju, je dizajniran za normativnu analizu bilo kog tipa stena (magmaških, metamorfni ili sedimentni), kao i drugih konsolidovanih ili nekonsolidovanih mineralnih agregata (opeka, beton, keramika, zemljište, frakcije gline itd.). Program je napisan u programskom jeziku FORTRAN, a prednost je korišćenje metode linearnog programiranja ili linearne optimizacije, čime je omogućeno traženje najboljeg numeričkog rešenja seta (linernih) jednačina kojim se prisutni oksidi raspodeljuju u određene minerale. Osim toga, mogućnost unošenja prisutnih minerala daje ovom programu opštiju primenljivost u odnosu na ranija rešenja. Tačnost ovakve analize u velikoj meri zavisi od količine poznatih informacija o ispitivanom materijalu. Na prvom mestu, potrebna je precizna hemijska analiza, što korišćena silikatna metoda i omogućava.

Ispitivani uzorci opekarskih sirovina sadrže slobodan kvarc,  $\text{SiO}_2$  najčešće kao dominantan sastojak, ilite (liskune), hlorite, kalcit, dolomit, feldspate, kao i male količine smektita, kaolinita i rutila,  $\text{TiO}_2$ . Empirijske formule pojedinih minerala koje su unesene u program preuzete su iz baze prirodnih minerala [59]. Od ilita, smatrano je da je prisutan samo muskovit,  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ . Od hlorita, u proračunu su korišćena dva minerala kojih ima najviše, sudeći prema sadržaju makro oksida, a to su klinohlor,  $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  i čamozit,  $(\text{Fe}_5\text{Al})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . Karbonati su računati odvojeno, kao sadržaj kalcita,  $\text{CaCO}_3$  i magnezita,  $\text{MgCO}_3$ , na osnovu sadržaja karbonata određenim kalcimetrom (CCC) i preračunatog sadržaja  $\text{CO}_2$ . Rendgenska analiza je pokazala da među feldspatima ima najčešće plagioglasa (albit,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  i anortit,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), ali je detektovan i ortoklas,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ . U većini ispitivanih uzoraka rendgenskom difrakcijom su određeni smektiti, odnosno njihov predstavnik montmorilonit,  $(\text{Na},\text{Ca})_{0,33}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . U oko 10 % uzoraka utvrđeno je i prisustvo relativno niske količine kaolinita,  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ . Takođe oko 10 % uzoraka je sadržalo amfibol u tragovima, ali ovaj mineral nije uključen u proračun na osnovu LPNORM programa zato što su time unošene velike greške, odnosno sadržaj slobodnih oksida je bio oko 20 %. Prema zahtevu programa, *LOI* vrednost je izbačena iz proračuna, a sadržaj makro oksida i  $\text{CO}_2$  (izračunat iz ukupnog sadržaja karbonata) je preračunat do 100 %.

U *Tabeli 2.4.* je deskriptivnom statistikom prikazan sadržaj minerala izračunat na osnovu kvalitativne analize uz pomoć LPNORM programa [58], koji je po prvi put u praksi primenjen na opekarske sirovine. Prema ovom proračunu, utvrđeno je da najmanje kvarca sadrži uzorak NP1, a najviše AR1. Najviše ilita sadrži BA4, klinohlora - SE1, čamozita - NP3, montmorilonita - BA3, kaolinita - KS1, kalcita i magnezita - CE5, albita - MP2, anortita - SA1, ortoklasa - SV1 i rutila - VL1. Odnos  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  se kreće u opsegu 0,23 (uzorak SA2) – 16,41 (uzorak SD2), i prema literaturi treba da ukaže na sadržaj ilita. Odnos  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,43 kod uzorka SB – 5,69 kod CE4) treba da pokaže prisustvo kvarca u odnosu na glinene minerale [60]. Prema normiranom proračunu minerala kod ispitivanih uzoraka se ova brza metoda utvrđivanja relativnog sadržaja ilita i peska nije pokazala tačnom.



**Tabela 2.4.** Deskriptivna analiza mineraloškog sastava opekarskih sirovina

Mineraloški sastav*	Srednja vrednost (%)	Standardna devijacija (%)	Minimum (%)	Maksimum (%)	Varijansa (%)
<i>Q</i>	33,83	7,69	15,89	61,54	59,17
<i>I</i>	14,19	5,72	0,00	24,49	32,72
<i>Clino</i>	3,46	4,80	0,00	19,23	23,08
<i>Chamo</i>	11,20	4,24	0,00	19,80	17,99
<i>Sm</i>	2,97	1,86	0,00	8,33	3,47
<i>K</i>	1,37	2,46	0,00	14,43	6,03
<i>C</i>	7,38	7,72	0,00	27,73	59,64
<i>M</i>	1,16	1,67	0,00	7,92	2,80
<i>Alb</i>	9,03	3,73	0,00	20,39	13,95
<i>An</i>	11,22	6,32	0,00	33,01	39,99
<i>Orth</i>	3,58	5,32	0,00	20,19	28,35
<i>Rut</i>	0,63	0,56	0,00	2,13	0,31

\**Q* – kvarc, *I* – ilit, *Clino* – klinohlor, *Chamo* – čamozit, *Sm* – smektit, *K* – kaolinit, *C* – kalcit, *M* – magnezit, *Alb* – albit, *An* – anortit, *Orth* – ortoklas, *Rut* – rutil

U *Tabeli 2.5.* se uočavaju još niže vrednosti korelacionih koeficijenata nego u slučaju hemijskog sastava opekarskih sirovina, što ukazuje na komplikovanije međusobne odnose. Najveća i negativna korelacija je otkrivena između *I* i *Orth*, što je i logično s obzirom da ih grade isti elementi (aluminijum, silicijum, kalijum i kiseonik). Sledeća po jačini je veza između *Clino-C* (pozitivna) i *Chamo-C* (negativna), što se vidi i sa *Slike 2.3.* S obzirom na to da *biplot* dijagrami predstavljaju projekciju vektora na faktorsku ravan 1-2, tumačenje rezultata je moguće jedino u kombinaciji sa korelacionom analizom. *Clino* je u pozitivnim korelacijama sa *C* i *Orth*, a gotovo normalan na *M* i *Alb* (nije u korelaciji). Poznato je da u prirodi krečnjak može sadržati magnezit i glinu [50], te se time objašnjavaju pozitivne korelacije *C* sa *Clino* i *M*. Korelacije *C* sa mineralima *Chamo*, *Sm* i *K* imaju negativan predznak, što je u skladu sa rezultatima dobijenim PCA analizom (*Slike 2.1. i 2.2.*). Kalcit i magnezit se javljaju

zajedno u sirovini, a to je potvrđeno i rezultatom dobijenim pri korelacionoj analizi sadržaja ovih makro oksida. Porast sadržaja kvarca znači i pad sadržaja nekih od glinenih minerala: ilita i klinohlor. Sa porastom sadržaja anortita raste količina čamozita, a pada količina klinohlor.

**Tabela 2.5.** *Korelacioni koeficijenti između sadržaja minerala u opekarskim sirovinama sa statističkim značajem*

	I	Clino	Chamo	Sm	K	C	M	Alb	An	Orth	Rut
Q	0,293**	-0,420**	0,119**	0,064**	0,307**	-0,425**	-0,328**	-0,286**	-0,165**	-0,353**	0,097**
I		-0,335**	0,048	-0,175**	-0,022	-0,212**	-0,123*	-0,026	-0,152*	-0,646**	-0,077
Clino			-0,440**	-0,075**	-0,236**	0,536**	-0,049	0,022	-0,381**	0,275**	-0,008
Chamo				-0,056**	-0,175**	-0,553**	-0,159**	0,226**	0,363**	0,087**	0,090**
Sm					0,315**	-0,273**	-0,091**	-0,035	-0,014	0,145**	0,277**
K						-0,251**	-0,179**	-0,047	-0,207**	0,006	0,052
C							0,483**	-0,288**	-0,314**	0,005	-0,100**
M								-0,183**	0,129**	-0,123**	-0,178**
Alb									-0,022	0,105**	-0,178**
An										-0,186**	-0,271**
Orth											0,309**

\*\* Korelacija je značajna za  $p < 0,01$ , \* Korelacija je značajna za  $p < 0,05$

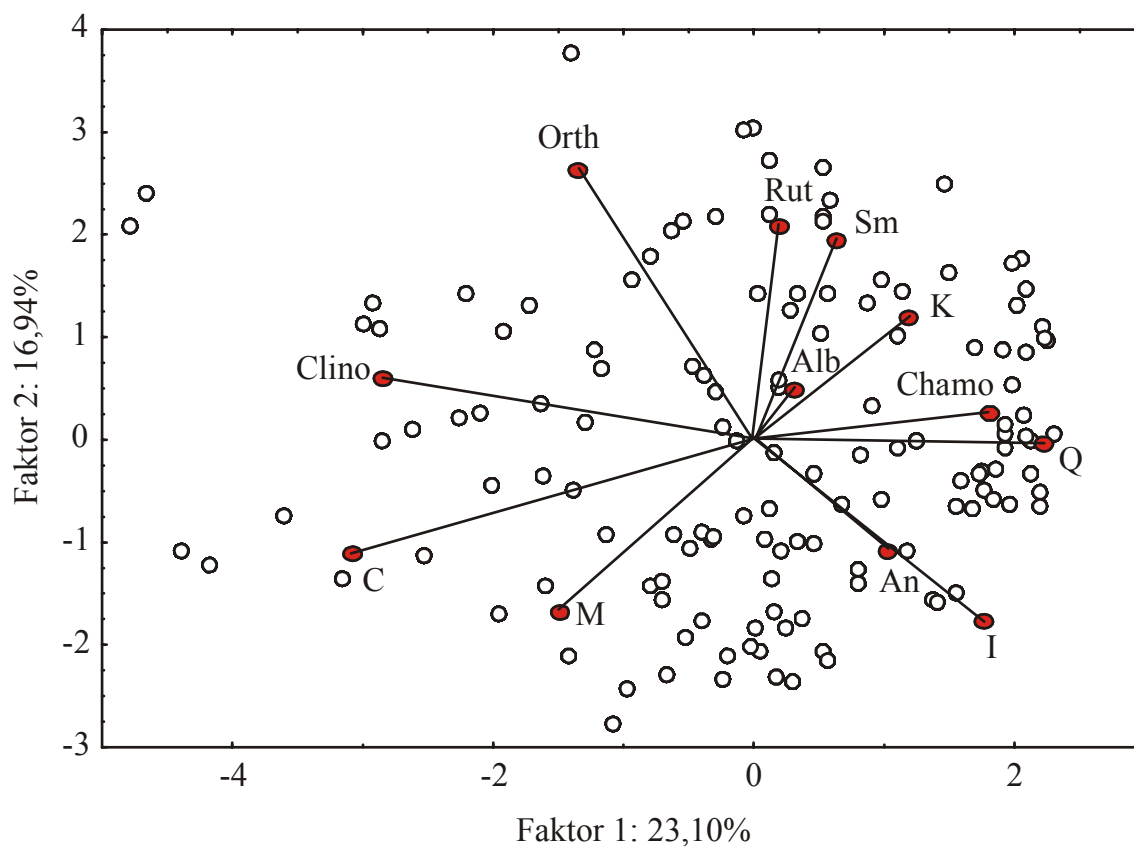
Treba napomenuti da su korelacioni koeficijenti određeni za sve ispitivane uzorke, i da se zaključci do kojih se došlo odnose na prosečne vrednosti, te tako ne govore o pojedinačnim slučajevima. Koeficijenti korelacija hemijskog i mineraloškog sadržaja u opekarskim sirovinama su mali, iako velikim delom statistički značajni zbog velikog broja merenja, čime je dokazano da su ovi podaci nezavisni i da se mogu koristiti za matematičko modelovanje. S obzirom na to da su koeficijenti korelacija između sadržaja minerala niži nego kod sadržaja makro oksida, ovi podaci imaju još veću međusobnu nezavisnost, te se smatraju pogodnijim za modelovanje.

Analiza mineraloškog sastava je pokazala da postoji čak 6 statistički značajnih faktora, *Tabela 2.6 (Scree plot analiza na Slici 6.3, Prilog 1)* od kojih su za dalje tumačenje izabrana dva najuticajnija. Faktor 1 čine kalcit, klinohlor i kvarc. U Faktor 2 ulaze ortoklas, rutil, smektit i ilit.

**Tabela 2.6.** *Udeli sadržaja minerala u opekarskim sirovinama pri izračunavanju faktorskih koordinata*

	Faktor 1 (23,10 %)	Faktor 2 (16,94 %)	Faktor 3 (16,42)	Faktor 4 (10,94 %)	Faktor 5 (8,96 %)
<i>Q</i>	<b>0,137318</b>	0,000008	<b>0,174806</b>	0,001244	0,006804
<i>I</i>	0,086903	<b>0,119745</b>	0,060452	0,091549	0,030757
<i>Clino</i>	<b>0,224734</b>	0,015510	0,007953	0,086825	0,000747
<i>Chamo</i>	0,090734	0,003393	<b>0,234026</b>	0,000645	0,090585
<i>Sm</i>	0,011281	<b>0,151214</b>	0,008293	<b>0,124956</b>	0,081705
<i>K</i>	0,038789	0,058300	0,102233	0,016775	<b>0,259428</b>
<i>C</i>	<b>0,265017</b>	0,044875	0,029636	0,005673	0,004534
<i>M</i>	0,062017	0,106587	0,005458	<b>0,217181</b>	0,004955
<i>Alb</i>	0,002673	0,010628	0,111474	<b>0,291526</b>	0,146944
<i>An</i>	0,029354	0,043838	<b>0,201496</b>	<b>0,145359</b>	0,013013
<i>Orth</i>	0,050218	<b>0,272770</b>	0,046210	0,000637	0,005881
<i>Rut</i>	0,000963	<b>0,173132</b>	0,017964	0,017629	<b>0,354648</b>

Sa biplota za PCA mineraloškog sastava opekarskih sirovina (*Slika 2.2.*) se ponovo uočava da su sadržaji kalcita i magnezita korelisani, što ukazuje na prisustvo dolomita. Prilikom PCA analize mineraloškog sastava uočava se koji su konkretni glineni minerali kojih u sirovini ima više što je manje karbonata: *Chamo* i *Q*, a tek zatim (i delimično) to važi i za *Sm*, *K* i *I* (*Slika 2.2*, *Tabela 2.5*). Sadržaj *Q* je negativno korelisan sa *C* i *Clino*. *Q* je u pozitivnoj vezi sa *I*, a negativno korelisan sa *An*, *Orth*, *M* i *Alb*. Ovi rezultati se ne uočavaju jasno iz PCA analize s obzirom na pokrivenu varijabilnost, odnosno učešće faktora, jer prve dve faktorske komponente pokrivaju svega oko 40 % varijabilnosti sistema (*Slika 6.2*, *Prilog 1*). U ovom slučaju je teško razlučiti podelu na grupe uzoraka, zato što postoji 6 statistički značajnih faktora. Jedino se delom izdvaja grupa uzoraka koja ima povišen sadržaj *Clino*, *C* i *M*, u odnosu na ostale minerale.



**Slika 2.2.** Biplot za PCA mineraloškog sastava opekarskih sirovina

Na kraju je potrebno napomenuti da, s obzirom na to da su korelacije između dva seta podataka (hemijskog i mineraloškog sastava) niske (Tabela 6.4, Prilog 2), ne može se očekivati da se najuticajnije faktori u *scree plot* analizi savršeno poklapaju, što se i vidi poređenjem Tabela 2.3. i 2.6.

### 2.2.3. Granulometrijski sastav

Raspodela veličine čestica, odnosno tekstura, igra značajnu ulogu kod opekarskih sirovina u pogledu njihovog ponašanja u tehnološkom procesu. Čestice ispod 2  $\mu\text{m}$  (prema nekim autorima 4  $\mu\text{m}$ ) nazivaju se glinenim frakcijama, od 2-20  $\mu\text{m}$  frakcijom prašine, dok je iznad 20  $\mu\text{m}$  frakcija peska. Najsitnije frakcije, koje su i najbogatije u sadržaju glinenih minerala, posebno utiču na plastičnost sirovina. Niesper

i Winkler [30,52,61,62] su utvrdili da je za proizvodnju određenih opekarskih proizvoda potrebno da postoji adekvatna raspodela veličine čestica, kako bi se sprečila pojava greške u tehnološkom procesu. Postojanje veze između disperznosti i mineraloškog sastava keramičkih materijala je dokazano mnogobrojnim ispitivanjima. Tako primarni minerali (kvarc, feldspat, liskun) obično sadrže krupnije frakcije veće od 10  $\mu\text{m}$ , dok sekundarne minerale (glinene) čine znatno finije čestice. Povećanje disperznosti opekarske sirovine i sadržaja finih čestica uzrokuje veće skupljanje, veću plastičnost, porast čvrstoće pri pritisku u suvom stanju, kao i povećanu osetljivost pri sušenju [8,62]. Prema nekim autorima, frakcijom peska smatraju se čestice veličine iznad 62,5  $\mu\text{m}$  [52], te određivanje ostatka na situ od 0,063 mm predstavlja brzu metodu utvrđivanja količine neplastičnog i plastičnog dela sirovine.

U opekarskim sirovinama postoje tri bitna raspona veličina čestica, od kojih svaki ima specifične osobine. Prvi deo se naziva frakcija izgrađivača "teksture", i sastoji se od čestica veličine između 9,5 i 1,2 mm. Jedini značaj ovih čestica je njihov uticaj na estetski izgled površine proizvoda prilikom oblikovanja. Ponekad, iz ekonomskih razloga, proizvod sadrži čestice do 2,4 mm, ali je tada smanjena čvrstoća sirovih, suvih i pečenih proizvoda. Oblast veličina čestica od 1,2 do 0,053 mm je frakcija "punilaca". Njihov značaj je u kontrolisanju prevelikog skupljanja, pojave pukotina i iskrivljenosti proizvoda oblikovanih plastičnim postupkom. Čestice veličine ispod 0,053 mm se nazivaju „frakcija plastičnosti“. Ova frakcija obezbeđuje neophodnu plastičnost za oblikovanje i čvrstoću za manipulisanje vlažnim (sirovim) proizvodima. Ova frakcija se u najvećem delu sastoji od glinenih čestica. Određivanje količine ove tri frakcije veličine čestica predstavljaju osnovnu redovnu kontrolu kvaliteta proizvodnog procesa. Mineraloški sastav i sadržaj vlage u polaznim sirovinama utiču na raspodelu veličina čestica, a u toku proizvodnje postoji takođe nekoliko faktora: način homogenizacije i prosejavanja sirovina, kao i mlevenje [6,63].

Raspodela veličine čestica daje sliku o disperznosti sirovine, ali ne govori pouzdano o sadržaju minerala. Frakcija prašine može sadržati npr. smektit [64], a frakcija peska može sadržati i feldspat, dok pesak može biti prisutan i u finoj frakciji. U

finoj frakciji se mogu naći i feldspati, dolomit i kvarc. U frakciji prašine mogu se naći liskuni [65]. Glineni minerali mogu biti prisutni u sve tri frakcije [66].

S obzirom na značajan uticaj, u ovom poglavlju su proučavani i gubitak mase žarenjem i ukupni sadržaj karbonata kod proučavanih opekarskih sirovina.

Kod finoznastih frakcija sirovine (dimezije obično ispod 0,1 mm) raspodela veličine čestica je urađena sedimentacionom, a kod gruboznastih (čestice veličine iznad 0,5 mm) sitovnom analizom. Sitovnom analizom po mokrom postupku se razdvajaju finodisperzni materijali od gruboznastog dela, nakon čega se, po suvom postupku koji je brži, analiziraju grubodisperzni materijali. Fine frakcije mogu se odrediti i sedimentacionom analizom (pipet metoda) [53]. Literaturni podaci pokazuju da sedimentaciona analiza daje tačnije rezultate nego pipet metoda [15].

Ostatak na situ (*RS*) od 0,063 mm određen je prosejavanjem po mokrom postupku i merenjem osušene preostale količine uzorka.

Gubitak mase žarenjem oblikovanih probnih tela (loss on ignition - *LOI*) se preračunava na osnovu razlike u masama suvog uzorka (105 °C) i nakon žarenja na 1000 °C [28].

Ukupni sadržaj karbonata određen je pomoću Šajblerovog kalcimetra (carbonates content using calcimeter - *CCC*) koja je definisana još Jugoslovenskim standardom (JUS U.B1.026). Sadržaj karbonata predstavlja odnos mase kalcita i magnezita prema ukupnoj masi suvog uzorka opekarske sirovine. Kalcimetrija je rađena na suvim uzorcima kojima je dodavana 3 vol% HCl, a nakon reakcije očitavana je zapremina CO<sub>2</sub> koja je zatim preračunata na sadržaj CaCO<sub>3</sub>. Rađena su po tri ispitivanja za svaki uzorak. Pri izvođenju eksperimenta, smatrano je da je potrebno reakciono vreme HCl sa uzorkom 30 s da bi se razgradio kalcit, a 30 min za dolomit [67]. Visoka vrednost korelacionog koeficijenta između *CCC* i CaO (0,94 pri  $p < 0,05$ ), kao i *CCC* i MgO (0,61 pri  $p < 0,05$ ) dokazuje da je upotreba Šajblerovog kalcimetra preporučena i opravdana za uzorke koji ne sadrže ili sadrže vrlo malo organske materije (kod uzoraka testiranih u ovom istraživanju  $<0,5\%$ ), s obzirom da na to da je ova metoda jednostavna i jeftina.

U Tabeli 2.7. deskriptivnom statistikom je prikazana raspodela veličine čestica i *RS*, a zatim i *LOI* i sadržaj *CCC* kod ispitivanih opekarskih sirovina.

**Tabela 2.7.** Deskriptivna analiza granulometrijskog sastava i dodatnih osobina opekarskih sirovina

Osobine*	Srednja vrednost (%)	Standardna devijacija (%)	Minimum (%)	Maksimum (%)	Varijansa (%)
Pesak (< 2 μm)	17,30	9,04	1,25	45,60	81,72
Alevrit (2-20 μm)	60,15	11,30	34,72	90,66	127,80
Glina (> 20 μm)	22,64	9,34	0,69	49,31	87,15
<i>RS</i>	7,75	6,84	0,00	42,40	46,81
<i>LOI</i>	10,30	3,48	4,42	21,08	12,12
<i>CCC</i>	9,28	8,22	0,00	32,20	67,65

\*Pesak – frakcija veličine peska, alevrit - frakcija veličine alevrita, glina - frakcija veličine gline, *RS* – remains on the sieve (ostatak na situ)

Sadržaj čestica veličine peska se kod ispitivanih uzoraka kreće u intervalu od 1,25 % (uzorak PE) – 45,60 % (BE), zatim za frakciju alevrita od 34,72 % (SA2) – 90,66 % (IN3) i od 0,69 (KL) – 49,31 % (LE3) za čestice veličine gline. Najmanju količinu krupnih čestica imao je uzorak PE, najviši sadržaj čestica prašine pokazao je uzorak IN3, a najniži sadržaj čestica veličine gline imao je uzorak KL. Ovi ekstremi uzorkovani su u Vojvodini i pripadaju lesnim glinama. Maksimalni određen sadržaj *RS* od 42,40 % je detektovan u uzorku SA1, a minimalni (0 %) u uzorcima oznaka: OB, PO1 i SB. Minimalna vrednost *LOI* je nađena u uzorku oznake LE7, a maksimalna u CE5. Minimalna vrednost *CCC* (0 %) je određena kod uzoraka: SV3, SV4, UB1, UB2, BA1, BA2, BA3, LE1, LE2, LE3, LE4, VL1, VL2, VL3, VL4, VL5 i BP. Maksimalna vrednost *CCC* od 32,20 % nađena je kod uzorka iz Vojvodine oznake SU3 (Tabela 2.7). Jaka pozitivna korelacija *LOI* i *CCC* (0,84 na nivou statističke značajnosti  $p < 0,05$ , Tabela 6.5, Prilog 2) pokazuje da masa koja se gubi žarenjem najvećim delom potiče od ukupnog sadržaja karbonata, a ostatak predstavlja vlagu zaostalu u materijalu,

dehidroksilaciju glinenih minerala i oksidaciju organske materije [68,69]. To je najočiglednije kod lesnih glina bogatih karbonatima gde su *LOI* vrednosti i bile najviše. *LOI* se ponaša slično kao *CCC*, odnosno potiče najviše od kalcita i magnezita, a pada sa porastom sadržaja gline (*Tabela 6.5, Prilog 2*).

Vinklerov dijagram (*Winkler*), na osnovu raspodele veličine čestica, prikazuje opekarske gline u različitim oblastima primene: pune cigle, blokovi sa vertikalnim šupljinama, blokovi sa horizontalnim šupljinama i crep [61]. Pomoću dijagrama moguće je proceniti da li nekoj sirovini treba dodati pesak ili niskoplastičnu sirovinu radi opošćivanja [62]. Kod sirovina iz Srbije nije redak slučaj da ne pripadaju ni jednoj kategoriji prema Vinkleru, međutim, njihova primenljivost je dokazana u svakodnevnoj industrijskog praksi. Neki od takvih primera, nastali kao rezultat istraživanja vezanog za ovu disertaciju, prikazani su u literaturi [21].

U *Tabeli 2.8.* (takođe i *Slika 6.3, Prilog 1*) prikazane su najznačajnije faktorske koordinate i njihov uticaj na granulometrijski sastav sirovina.

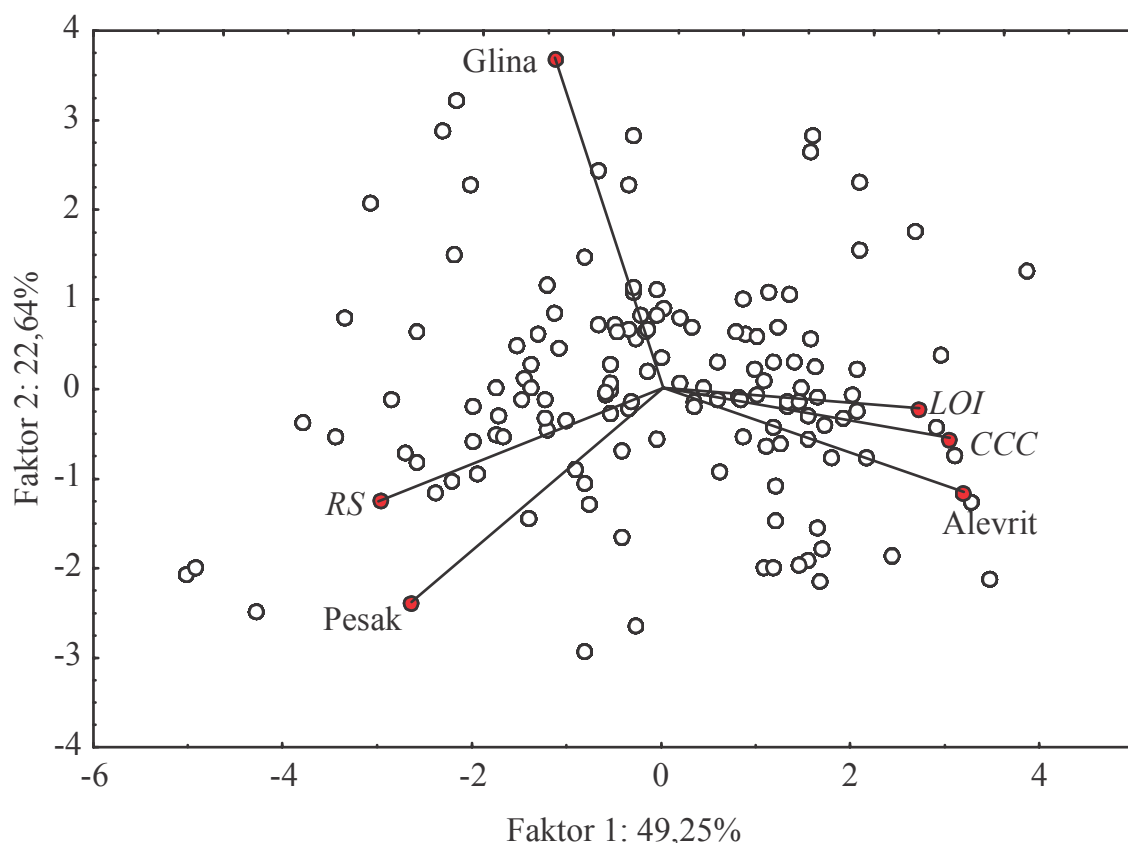
**Tabela 2.8.** Udeli granulometrijskog sastava i dodatnih osobina sirovina pri izračunavanju faktorskih koordinata

	Faktor 1 (49,25 %)	Faktor 2 (22,64 %)	Faktor 3 (20,10 %)
Pesak	<b>0,165953</b>	<b>0,247029</b>	0,083264
Alevrit	<b>0,227227</b>	0,056991	<b>0,175682</b>
Glina	0,030765	<b>0,615676</b>	0,057986
<i>RS</i>	<b>0,208196</b>	0,065652	0,061604
<i>LOI</i>	<b>0,163440</b>	0,001644	<b>0,368300</b>
<i>CCC</i>	<b>0,204419</b>	0,013008	<b>0,253165</b>

Faktor 1 ima učešće od 49,25%, a čine ga svi ispitivani parametri osim udela čestica veličine gline koji ulazi u Faktor 2. Sa *Slike 2.3.* uočavaju se tri grupe uzoraka: prvu čine uzorci sa povišenim vrednostima *LOI*, *CCC* i sadržajem frakcije alevrita, što ukazuje da *LOI* potiče uglavnom od ukupnog sadržaja karbonata koji se nalaze u frakciji



prašine. U drugu grupu spadaju uzorci sa najviše krupnih čestica (pesak i RS); dok treću čine oni sa velikim sadržajem finih čestica (veličine gline), kojih ima brojčano najmanje.



Slika 2.3. Biplot za PCA dodatnih osobina sirovina

### 2.3. Ponašanje sirovina pri oblikovanju i sušenju

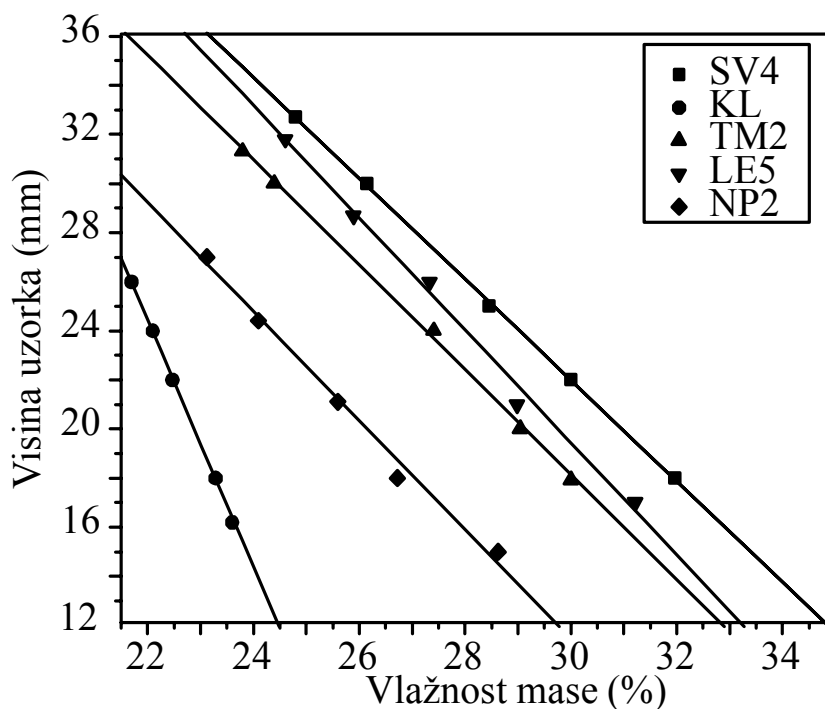
Posle pripreme opisane na početku *Poglavlja 2*, samlevana sirovina se vlaži sve dok masa ne postane homogena i pogodna za plastično oblikovanje (sadržaj vlage 20 - 30 %), a zatim dva puta propušta kroz mlin sa valjcima (zazor od 1 mm) [13]. Nakon toga uzorci odležavaju u plastičnim džakovima 24 h radi ujednačavanja vlage, a zatim oblikuju u vakuum presi (ekstruderu) proizvođača *Händle*. Oblici i dimenzije oblikovanih probnih tela su: pločice (120x50x14mm<sup>3</sup>), blokčići sa vertikalnim

šupljinama ( $55,3 \times 36 \times 36 \text{ mm}^3$ ) i kockice ( $30 \times 30 \times 30 \text{ mm}^3$ ). Dimenzije laboratorijskih blokčića su proporcionalno srazmerni industrijskim blokovima. Oblikovani uzorci se u početku suše na vazduhu, a zatim i u laboratorijskoj sušnici na  $100 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  do konstantne mase [13,28]. Parametri koji se uobičajeno koriste za karakterisanje osobina proizvoda dati su sa oznakom *T* za pločice (tiles), *B* za blokčiće (blocks) i *C* za kockice (cubes).

Prirodna opekarska glina se mora nakvasiti vodom da bi mogla da se oblikuje u željene proizvode, a samim tim se i skuplja tokom sušenja, pri čemu dolazi do smanjenja zapremine. U procesu sušenja može doći do deformacija, a posebno do pojave pukotina i pada čvrstoće na pritisak suvih proizvoda. U slučajevima gde je sadržaj glinenih minerala preveliki, sirovina se mora „opostiti“ peskom ili prašinom. Kod posnih sirovina ovaj problem se prevazilazi dodavanjem plastičnijeg materijala [55,70]. Jedno od najbitnijih reoloških svojstava opekarskih sirovina je plastičnost, koja ukazuje na mogućnost oblikovanja glinenog tela, ali i na mehaničke osobine proizvoda. Plastičnost predstavlja osobinu supstance da reaguje na uticaj spoljašnje sile trajnom promenom oblika bez pojave pukotina. Ova osobina je uglavnom omogućena slojevitom strukturom glinenih minerala, kao i prisustvom vode koja je i fizički i hemijski vezana za tetraedarske i oktaedarske slojeve koji mogu da klize jedni preko drugih. Osim pomenutog, na plastičnost utiče veličina čestica, sadržaj vlage, specifična površina itd. Pri određivanju plastičnosti metodom po Feferokrnu, rigidne mase imaju preostalu visinu preko 25 mm, a meke ispod 16 mm. Optimalno potrebna plastičnost se razlikuje za svaku vrstu proizvoda [8,53,71]. Plastičnost, odnosno količina vode potrebne za oblikovanje, i zahtevano ponašanje opekarskog sistema tokom sušenja, zavisi od mineralnog sastava opekarske sirovine. Ilit i kaolinit su mineralne vrste niske i umerene plastičnosti, lako se oblikuju, a nisu osetljive u sušenju, te ne zahtevaju poseban režim tog procesa. Hlorit i liskuni ne utiču na plastičnost glina, ali ako su prisutni u većim količinama mogu dovesti do raslojavanja sirovog proizvoda tokom oblikovanja ekstruzijom. Montmorilonit je poželjan sastojak opekarskih sirovina samo u malim količinama. Pri oblikovanju opekarskih sirovina sa visokim sadržajem montmorilonita, zahtev za vodom je visok, usled čega je skupljanje tela tokom sušenja veliko. U kontaktu sa vodom, ponašanje ovakve sirovine (glinene smeše) je tiksotropno,

tako da prividno normalno plastično telo stvara kasnije ozbiljne probleme tokom oblikovanja glinenog testa. U sadržaju do 3 mas%, montmorilonit može poboljšati plastičnost posnih glina, što i jeste slučaj kod većine ispitivanih uzoraka. Gline koje sadrže mali procenat montmorilonita omogućavaju dobijanje proizvoda visokih mehaničkih karakteristika [9]. Karbonati, posebno fino-zrnasti kalcit, smanjuju plastičnost i skupljanje pri sušenju, kao i čvrstoću suvog proizvoda. Aditivi koji utiču na povećanje plastičnosti opekarskih sirovina su organske materije, fosfati i soda. Izbor najadekvatnijeg agensa za ovu svrhu podrazumeva potrebu izvođenja proba. Čak i dodatak male količine jednog plastifikatora može dovesti do porasta plastičnosti celokupnog sistema, npr. pri primeni sode. U nekim slučajevima dovoljno je samo povećati pH vrednost opekarske sirovine ili povećati maseni udeo vode [72].

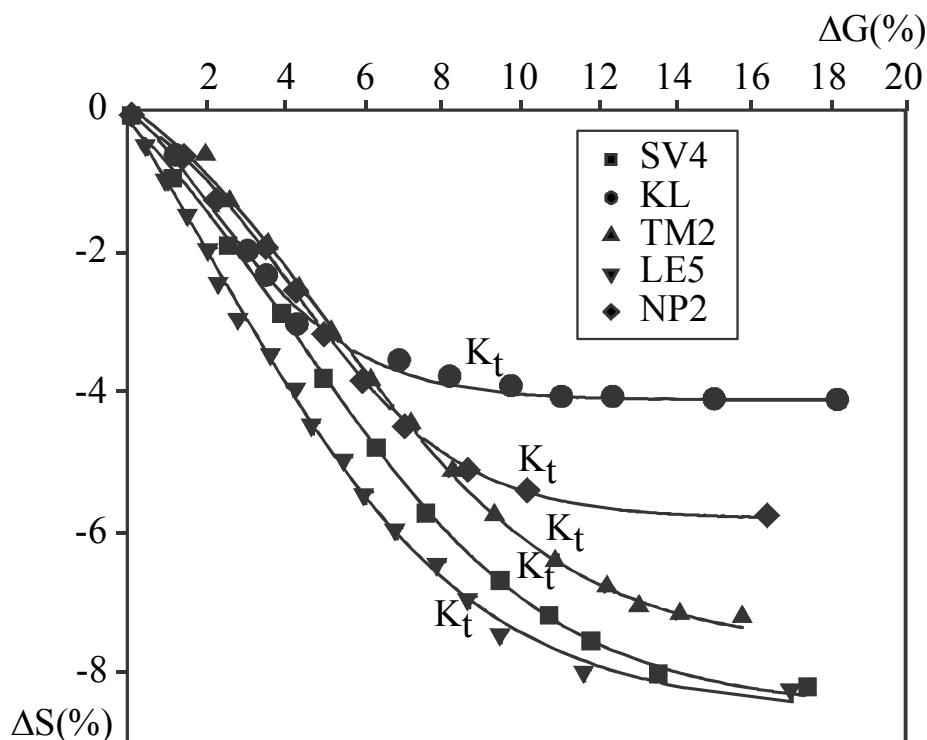
Na *Slici 2.4.* prikazani su dijagrami na osnovu kojih je određen koeficijent plastičnosti prema Feferkornu, koja opada u nizu SV4, LE5, TM2, NP2, KL. U visoko plastične sirovine ( $PC=30-40$ ) spadaju SV4, LE5 i TM2; dobro plastičan je uzorak NP2 ( $PC=25-30$ ), a umereno plastičan ( $PC=20-25$ ) KL [21].



**Slika 2.4.** *Određivanje koeficijenta plastičnosti kod nekih ispitivanih oblikovanih pločica*

Osetljivost gline u sušenju određuje manju ili veću sklonost ka obrazovanju pukotina na proizvodima. Pojava pukotina je vezana za naprezanja koja se javljaju kao rezultat nejednakog skupljanja po preseku i na površini proizvoda, što nastaje usled veće brzine isparavanja vode sa površine od dotoka vode iz unutrašnjosti materijala, i tada veličina nastalih naprezanja prelazi granicu čvrstoće materijala [73]. Bigo krive pokazuju dve karakteristične faze procesa sušenja: (i) početni gubitak mase uz odvijanje skupljanja (period konstantne brzine sušenja) i (ii) sukcesivni gubitak mase uz minimalno skupljanje (period opadajuće brzine sušenja). Zaključuje se da eliminacija vlage tokom sušenja nije linearan proces. Smanjenje zapremine uzoraka se uočava tokom perioda konstantne brzine sušenja, tokom koga se uklanja vlaga korišćena za oblikovanje materijala konvektivnim mehanizmom, a koji se završava u kritičnoj tački koju karakteriše kritični sadržaj vlage. Tokom perioda opadajuće brzine sušenja (nelinearan period) uklanja se zaostala vlaga, uz blago skupljanje i formiranje pora. U zavisnosti od osobina materijala i prirode veza između vlage i materijala, karakter krive u periodu opadajuće brzine sušenja je različit [9,74,75]. Bigo krive se uobičajeno koriste pri rutinskoj kontroli tradicionalne keramike na bazi gline [53,55,76].

Na *Slici 2.5.* prikazane su Bigo krive za 5 uzoraka sa prikazanim kritičnim tačkama ( $K_t$ ), gde osetljivost u sušenju opada u sličnom nizu kao i plastičnost: SV4, TM2, LE5, NP2 i KL [21]. Među njima, lesna glina oznake KL je pokazala najmanju osetljivost pri sušenju zbog odsustva montmorilonita, a spada u grupu glina osetljivih na sušenje ( $\Delta G_k = 7-10\%$ ). Visoku osetljivost u sušenju ( $\Delta G_k > 10\%$ ) imaju SV4, TM2, LE5 i NP2 [21]. Osim uzorka KL, sve prikazane sirovine imaju istu i konstantnu brzinu sušenja do skupljanja od oko 5%. Brzina sušenja zavisi od sadržaja glinenih minerala usled velike specifične površine i prisustva finih pora, te je kod veoma plastičnih glina izuzetno sporo kretanje vode kroz kapilare [73].



Slika 2.5. Bigo krive – određivanje osetljivosti u sušenju za neke od ispitivanih uzoraka

Linearno skupljanje u sušenju indirektno ukazuje na plastičnost opekarske gline. Što je glina plastičnija, to će biti potrebna veća količina vode za dobijanje tela pogodnog za oblikovanje. Veće skupljanje se, stoga, javlja kod plastičnijih masa [77], na šta ukazuje i korelacioni koeficijent za uzorke ispitivane u ovom istraživanju (0,73). Linearno skupljanje opekarskih sirovina, u zavisnosti od prisustva minerala glina, tokom sušenja, prema Grimu [72], iznosi:

- kaolinit 3 - 10%,
- ilit 4 - 11% i
- montmorilonit 12 - 23%.

Prema literaturi, raspodela veličine čestica takođe utiče na skupljanje, tako što veća količina krupnijih čestica ubrzava skupljanje u sušenju ( $DS$ ), što može izazvati pojavu pukotina [78,79]. Ispitivani uzorci su pokazali da veza između  $DS$  i udela čestica veličine peska nije statistički značajna, dok ona to jeste u slučaju udela frakcije alevrita

(-0,22) i gline (0,23) (*Tabela 6.5, Prilog 2*), što se poklapa i sa tvrdnjom iz drugog izvora [78]. Veća količina vode korišćene za oblikovanje daje veću osetljivost na stvaranje pukotina u sušenju pošto su čestice prekrivene tankim slojevima vode, a njeno uklanjanje prouzrokuje da se čestice velike površine skupljaju, čime se smanjuje i dimenzija celog proizvoda [80]. Fundamentalni uzrok većine defekata (pukotina) suvih proizvoda je preveliko skupljanje u sušenju. Najčešći uzrok pojave pukotina su određeni delovi površine keramičkog tela koji teže da se skupljaju pre nego što cela masa počne da se suši. Pojedine krupne čestice stvaraju napon u masi, i takođe izazivaju pojavu pukotina. Takođe i količina vode korišćene za oblikovanje može izazvati pucanje delova strukture proizvoda, gde veća količina daje veću verovatnoću za probleme u sušenju. Jako je važno da vlaga bude homogenizovana upravo iz ovih razloga, zbog čega navlažena sirovina odležava u džakovima u laboratorijskim uslovima, a na deponiji u industriji. U većini slučajeva, sušenje uveličava defekte nastale u procesu oblikovanja keramičkih proizvoda. Jedan od ciljeva u proizvodnji opeke je sniziti skupljanje u sušenju, da bi se minimizovali defekti [81].

Povećanje disperznosti sirovine i sadržaja finih čestica uzrokuje veće skupljanje, veću plastičnost, porast čvrstoće pri pritisku u suvom stanju, kao i povećanu osetljivost pri sušenju. Čestice veličine 1 – 2 mm smanjuju čvrstoću sirovih, suvih i pečenih proizvoda [63,82]. Karbonati, posebno fino-zrnasti kalcit, smanjuju plastičnost i skupljanje pri sušenju, kao i čvrstoću suvog proizvoda [72]. Gustina suvog proizvoda je važan faktor sinterovanja. Veća gustina suvog proizvoda podrazumeva mnogo više početnih kontakata između čestica, manje pora, sa boljom denzifikacijom tokom sinterovanja da bi se dobila krajnja gustina. Ako se oblikovanje izvrši pri minimalnom gradijentu gustine suvog proizvoda, odvija se poboljšano sinterovanje zbog izražene eliminacije velikih pora. Što je veća polazna gustina manje je rada potrebno uložiti tokom sinterovanja, odnosno sinterovanje je moguće voditi pri nižoj temperaturi i tokom kraćeg vremena sinterovanja [83]. Čvrstoća suvih proizvoda pri pritisku ukazuje na izdržljivost u transportu u vagonima do peći, kao i na prisustvo mikro pukotina, nastalih usled osetljivosti na sušenje.

**Metode:**

Sadržaj vlage u materijalu se najčešće određuje klasičnim postupkom sušenja do konstantne mase (105 °C), a u ovom slučaju to je vlaga potrebna za oblikovanje (shaping moist – *SM*) [53].

Plastičnost se uobičajeno određuje metodom prema Feferkornu (*Pfefferkorn*), gde, u fizičkom smislu, predstavlja sadržaj vode u materijalu (testu) koji uslovljava deformaciju probnog uzorka. Ispituje se najmanje 5 cilindara od gline, različitog sadržaja vlage, oblikovanih ručno u kalupu prečnika 33 mm i visine 40 mm. Na uzorke se sa visine (*H*) od 40 mm gravitaciono spušta teg ugrađen u aparat, čijim dejstvom dolazi do snižavanja prvobitne visine uzorka, u zavisnosti od sadržaja vlage. Odnos početne i preostale visine uzorka u zavisnosti od sadržaja vode se prikazuje grafički, te se sa dijagrama u tački  $H = 12,1$  mm očitava plastičnost materijala, odnosno koeficijent plastičnosti (plasticity coefficient - *PC*) [8,53,71].

Jedan od vrlo preciznih instrumenata koji omogućava kontinualno praćenje skupljanja oblikovanog glinenog uzorka pri sušenju na vazduhu u funkciji gubitka mase je baraletograf (proizvođača Adamel, Francuska). Rezultat snimanja je Bigo kriva (*Bigot*), na osnovu koje se određuju vlažnost gline, odnosno gubitak mase u sušenju – ( $\Delta Gk$ ) i osetljivost na sušenje u kritičnoj tački ( $\Delta Sk$ ) [53].

Linearno skupljanje u sušenju (drying shrinkage - *DS*) utvrđeno je utiskivanjem repera određene dužine u oblikovani uzorak uz pomoć digitalnog pomičnog merila rezolucije 0,01 mm, i merenjem istih nakon izvršenog sušenja.

Čvrstoća pri pritisku (compressive strength – *CS*) suvih uzoraka je određena na hidrauličnoj presi proizvođača Alfred Amsler CHD, Švajcarska, opsega merenja od 100/200/500/1000 kN i rezolucije 0,1/0,2/0,5/1 kN. Testirano je po tri blokčića (compressive strength of dry blocks – *CSBD*) i kockica (compressive strength of dry cubes – *CSBD*) za svaku analizu, silom prirasta od 0,6 kN/s. Pre ispitivanja oblikovana tela su izravnata uz pomoć abrazivnog sredstva da bi se obezbedila planparalelnost.

Mogućnost oblikovanja i vlaga potrebna za plastičnu obradu su osobine koje su na prvom mestu određene sadržajem čestica veličine ispod 2  $\mu\text{m}$ . Minerali glina,

obzirom na to da poseduju slojevitou strukturu, imaju sposobnost da vežu velike količine vode, da je adsorbuju ili uskladište između slojeva u kristalnoj rešetki [8].

Tabela 2.9. prikazuje rezultate ovih ekperimentalnih ispitivanja. U ispitivanim probnim telima, vlaga potrebna za oblikovanje (*SM*) varira od 17,40 – 37,37 % (prosečno 23,12 %), međutim većinom se uzoraka ova vrednost kreće između 20 – 25 % što zadovoljava zahteve vezano za opekarske sirovine [84]. U svim ispitivanim probnim telima, koeficijent plastičnosti varira od 20,90 – 47,37 (prosečno 29,37), pri čemu je najmanje plastičan uzorak oznake SU3, koji spada u umereno plastične sirovine ( $PC=20 - 25$ ), a najplastičniji BP ( $PC>40$ ). *PC* se kod većine uzoraka kreće u intervalu od oko 25 – 30, odnosno oni najčešće spadaju u dobro plastične sirovine. Takođe, veliki broj sirovina spada u visoko plastične ( $PC=30 - 40$ ) [21].

**Tabela 2.9.** Deskriptivna analiza osobina sirovina pri oblikovanju i sušenju proiozvod

Osobine*	Srednja vrednost	Standardna devijacija	Minimum	Maksimum	Varijansa
<i>SM</i> (%)	23,06	2,38	17,40	37,37	5,67
<i>PC</i>	29,30	3,86	20,90	47,00	14,87
$\Delta G_k$ (%)	5,52	1,42	0,90	8,32	2,02
$\Delta S_k$ (%)	9,86	2,20	4,98	18,60	4,84
<i>DS</i> (%)	6,29	2,02	1,47	9,80	4,06
<i>CSBD</i> (MPa)	7,13	2,46	1,77	14,44	6,04
<i>CSCD</i> (MPa)	11,92	4,28	3,38	24,25	18,35

\*Vlaga oblikovanja (*SM*), koeficijent plastičnosti (*PC*), gubitak vlage i skupjanje u kritičnoj tački sušenja ( $\Delta G_k$ ,  $\Delta S_k$ ), linearno skupljanje u sušenju (*DS*), čvrstoća pri pritisku suvih blokčića i kockica (*CSBD* i *CSCD*)

Osetljivost u sušenju, koja se određuje na osnovu gubitka mase u kritičnoj tački ( $\Delta G_k$ ), varira od 4,98 – 18,60 % (prosečno 9,89 %). Najmanje osetljiva na sušenje je lesna sirovina oznake CA, koja spada u gline neosetljive u sušenju ( $\Delta G_k \leq 5$  %). Najviša osetljivost je izmerena u slučaju najplastičnijeg uzorka BP (sirovine jako osetljive u sušenju -  $\Delta G_k \geq 10$  %), koji takođe pripada lesnim sirovinama, ali ima visok sadržaj



glinenih minerala.  $\Delta G_k$  se kod većine uzoraka kreće u intervalu od oko 7 – 10 %, te ispitivani uzorci većim delom spadaju u sirovine osetljive u sušenju. Takođe, neki od uzoraka pripadaju grupi sirovina slabo osetljivih u sušenju ( $\Delta G_k = 5 - 7$  %). Skupljanje u kritičnoj tački ( $\Delta S_k$ ) kreće se u intervalu 0,90 (CE4) – 8,32 (KC) %, *Tabela 2.9*. Treba napomenuti da se ovaj podatak se koristi kao kontrolni za skupljanje u sušenju oblikovanih pločica nakon tretiranja u sušnici na  $100 \pm 5$  °C [21].

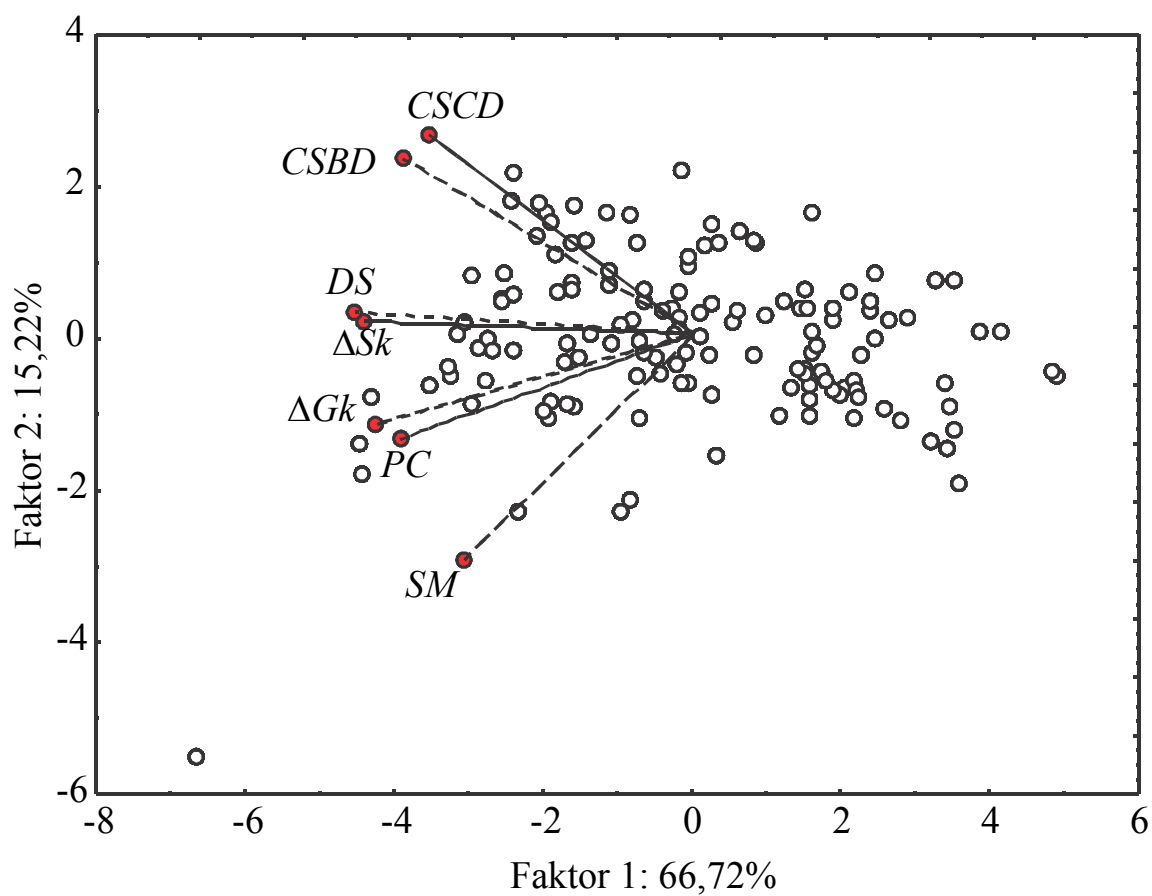
U ispitivanim uzorcima,  $DS$  varira od 1,47 – 9,80 % (prosečno 6,33 %), i više je za oko 1 % od  $\Delta S_k$ . Uzorak lesne sirovine, očekivano, ima najnižu vrednost skupljanja u sušenju (KA), a najviše se skupljaju uzorci koji sadrže najviše glinenih minerala. Proizvodi dobrog kvaliteta zahtevaju da  $DS$  bude ispod 8 % [80], što nije slučaj kod uzoraka oznaka MP6 (9,80 %), BP (9,59 %), MP5 (9,29 %), PO1 (9,26 %), VP1 (9,23 %), SV3 (9,22 %), KS1 (9,21 %), SD1 (9,21 %), AR2 (8,92 %), MP1 (8,77 %), VP2 (8,75 %), SV2 (8,62 %), NG2 (8,59 %), NG1 (8,54 %), BA4 (8,49 %), SV4 (8,41 %), KS3 (8,40 %), AR1 (8,40 %), SV1 (8,38 %), UB1 (8,37 %), LE4 (8,36 %), ST1 (8,34 %), LE5 (8,33 %), SD2 (8,31 %), LE2 (8,29 %), SD3 (8,27 %), MP3 (8,27 %), KI2 (8,24 %), UB3 (8,20 %), VP3 (8,19 %), LE8 (8,05 %), TM1 (8,04 %), SD4 (8,03 %), BA3 (8,01 %) i LE7 (8,00 %), što ukazuje na potrebu za opošćivanjem. Veći korelacioni koeficijenti uočeni su između CaO sa  $\Delta S_k$  i  $DS$ , što ukazuje da sadržaj kalcita najviše utiče na skupljanje i osetljivost u sušenju (*Tabela 6.2, Prilog 2*).

Čvrstoća pri pritisku se kreće u intervalu od minimalnih 1,77 MPa (uzorak NK2), do maksimalnih 14,44 MPa (uzorak VL1) kod blokčića, i od 4,46 (KA) – 24,25 MPa (LE9) kod kockica. Prosečna vrednost za blokčiće je 7,09 MPa, a za kockice 12,02 MPa. Najveći uticaj na čvrstoću pri pritisku u suvom stanju, od parametara navedenih u literaturi, su kod ispitivanih uzoraka pokazali  $CCC$  (oko -0,5) i  $PC$  (oko 0,5), *Tabela 6.5. u Prilogu 2*.

U *Tabeli 2.10*. (dodatno i na *Slici 6.4, Prilog 1*) prikazana je varijansa koordinata osobina proizvoda pri oblikovanju i sušenju, pri čemu je utvrđeno da postoje ukupno dve statistički značajne faktorske koordinate: Faktor 1 čine  $DS$ ,  $\Delta S_k$ ,  $\Delta G_k$  i  $PC$ , dok je Faktor 2 sastavljen od uticaja  $SM$ ,  $CSCD$  i  $CSBD$  (*Tabela 2.10*). Promenljive koje čine pojedine faktore su sa njima i međusobno u dobroj korelaciji. PCA biplot je prikazan na *Slici 2.6*.

**Tabela 2.10.** Udeli faktorskih koordinata osobina pri oblikovanju i sušenju oblikovanih probnih tela

	Faktor 1 (66,72 %)	Faktor 2 (15,22 %)
<i>SM</i>	0,084892	<b>0,367714</b>
<i>PC</i>	<b>0,139386</b>	0,081262
$\Delta Sk$	<b>0,176195</b>	0,000786
$\Delta Gk$	<b>0,163063</b>	0,060209
<i>DS</i>	<b>0,185319</b>	0,002806
<i>CSBD</i>	0,137187	<b>0,211860</b>
<i>CSCD</i>	0,113957	<b>0,275362</b>



**Slika 2.6.** PCA biplot osobina pri oblikovanju i sušenju pri oblikovanju i sušenju probnih tela

Na *Slici 2.6.* se uočava međusobna zavisnost *CSBD* i *CSCD*, zatim *DS* i  $\Delta Sk$ , kao i  $\Delta Gk$  i *PC*. Ovo se takođe vidi i iz korelacionog koeficijenta (*Tabela 6.5, Prilogu 2*). Očigledno je da *SM* najviše od svih posmatranih parametara utiče na *PC* (*Tabela 6.5*). Sve testirane osobine su pozitivno korelisane, što znači da porast sadržaja gline povećava potrebnu vlagu za oblikovanje, plastičnost, osetljivost i skupljanje u sušenju i čvrstoću suvih proizvoda, što je od ranije poznato [73,84]. Sa slike se vidi da je manji broj uzoraka bogat glinama, a samim tim proizvodi imaju uglavnom niže čvrstoće pri pritisku u suvom stanju. Uzorak koji se posebno izdvaja (donji levi ugao, *Slika 2.6*) je BP koji ima maksimalnu vrednost parametara *SM* (37,37 %) i *PC* (47), pri čemu i *CS* imaju visoke vrednosti.

U *Tabeli 6.5. (Prilog 2)* se vidi da su *PC* i *SM* pokazali statistički značajne i pozitivne korelacije (0,61), čime je dokazana od ranije poznata činjenica da povećanje plastičnosti utiče na vlagu oblikovanja (porast) [71]. Statistički značajne i negativne korelacije *PC* sa CaO (-0,66), MgO (-0,39) i CCC (-0,64), *Tabele 6.2. i 6.5, Prilog 2*, ukazuju prvenstveno na uticaj kalcita na smanjenje plastičnosti [72].

Takođe značajna, ali niska vrednost korelacije, uočena je između *PC* i *RS* (0,12), *Tabela 6.5. u Prilogu 2*. U odnosu na raspodelu veličina čestica, *PC* najviše zavisi od sadržaja frakcije veličine gline (0,41), zatim alevrita (-0,26) i peska (-0,10). Sirovine oblikovane sa više vlage u principu se sporije suše, a viša *SM* uslovljava veću osetljivost u sušenju (korelacioni koeficijent je 0,63), *Tabela 6.5. u Prilogu 2*. Porast ukupnog sadržaja karbonata statistički značajno utiče na pad osetljivosti u sušenju (-0,56). U literaturi [85] je navedeno da povećan sadržaj peska utiče na smanjenje osetljivosti u sušenju, ali se u ovom istraživanju na osnovu korelacije sa *RS* (0,23) zaključuje da je to u maloj meri, dok povezanost sa frakcijom veličine peska nije statistički značajna (*Tabela 6.5, Prilog 2*).

#### **2.4. Ponašanje proizvoda pri pečenju**

U zavisnosti od osobina opekarske gline, razlikuju se i pogodni režimi pečenja. U prvom delu procesa, do postizanja temperature od 600 °C, u istraživanjima je praktikovano sporije zagrevanje (2 – 5 °C/min) jer režim pečenja u početnom stadijumu sinterovanja najviše utiče na denzifikaciju. Sporiji režim se primenjuje da bi se efikasno izdvojila adsorbovana strukturna voda i sagorela organska materija, da ne bi došlo do bubrenja, zatim da bi se potpuno odigrala dehidroksilacija glinenih minerala, kao i radi izbegavanja pojave pukotina tokom fazne transformacije kvarca na 573 °C. Nakon toga moguće je povećati brzinu zagrevanja na 5 – 10 °C/min. U masama koje sadrže organsku materiju u većoj količini preporučljivo je zadržavanje od 120 min na 600 °C radi potpunog razlaganja [78,85-89]. U ovom istraživanju, uzorci su pečeni u oksidujućoj atmosferi uz računarski kontrolisan režim. Prosečna brzina zagrevanja je bila 1,4 °C/min do 610 °C, a kasnije 2,5 °C/min do dostizanja krajnje temperature pečenja [20,28]. Uzorci su tretirani na toj temperaturi u trajanju od 2 h, što, prema literaturi, daje najbolje efekte [90,91]. Primenjeni režim u ovom istraživanju je nešto sporiji od onog navedenog u literaturi [13,89], radi omogućavanja da se sve reakcije odigraju u potpunosti. Svi uzorci su pečeni prema istom režimu, da bi dobijeni rezultati bili međusobno poredivi. Primenjene krajnje temperature pečenja su bile: 800 °C, 820 °C, 850 °C, 870 °C, 900 °C, 930 °C, 950 °C, 1050 °C i 1100 °C, a uzorci su ostavljeni u peći da se hlade do sobne temperature.

Stepen vitrifikacije proizvoda pri pečenju ne zavisi samo od viskoznosti i fluiditeta nastale tečne faze. Npr. male količine kalijum karbonata prisutne u glini, iako snižavaju temperaturu topljenja, stvaraju veoma viskozne fluide u poređenju sa krečom ili gvožđe oksidom, što je pogodno za ove sisteme. Minerali koji sadrže okside Fe, Ca, Mg, Na i K su prisutni u mnogim opekarskim glinama i, posebno u prisustvu Si, ubrzavaju pojavu vitrifikacije (niža temperatura) i skraćuju njeno trajanje. Tokom pečenja kvarc formira staklastu fazu u kombinaciji sa osnovnim metalnim oksidima Na, K, Fe, Ca i Mg. Ovaj proces vitrifikacije je praćen skupljanjem, smanjenjem poroznosti i povećanjem gustine dok se čvrst materijal topi i teče, i popunjavaju pore. Tečna faza

nastaje u većim količinama što je veća temperatura sinterovanja. Pošto staklasta faza ostaje tečna i tokom procesa hlađenja, tada je smanjena čvrstoća proizvoda. Ako staklasta faza popuni pore čvrstoća pri pritisku raste, ali ako je ona prisutna u većoj količini, opeka pokazuje krtost i smanjenu čvrstoću pri pritisku [91,92]. Prisustvo topitelja ubrzava proces sinterovanja i utiče na dobijanje potpuno sinterovanih proizvoda. Tečna faza je nepoželjna u keramičkim proizvodima zbog negativnog uticaja na osobine pri visokim temperaturama jer dolazi do gubitka u čvrstoći pri pečenju na višim temperaturama [71,83]. Vitifikacija kod većine ciglarskih glina počinje na oko 900 °C, a završava se na oko 1050 °C ili oko 1100 °C (u slučaju vatrostalnih glina), pri pečenju u industrijskim uslovima [7]. Komercijalno je poželjan širok opseg temperatura u kom se odvija vitifikacija [93]. Tokom faze vitifikacije pri sinterovanju keramike, mnogi minerali glina, kvarc, oksidi gvožđa, kalcijuma ili alkalinih elemenata (oksidi natrijuma i kalijuma), se uključuju u strukturu keramičkog tela. Takođe nastaju čvrsti rastvori, a dolazi i do eutektičkih reakcija koje se odvijaju u međufazi mineralnih zrna i istopljenih faza [7]. Većina ciglarskih glina ne može da se peče iznad 1100 °C jer tada udeo nastale tečne faze u masi može biti tako visok da proizvodi mogu izgubiti svoj oblik. Iz tih razloga, neke gline ne mogu da se peku čak ni na 1000 °C, jer što je više topitelja prisutno od nabrojanih, to je niža temperatura vitifikacije [78]. Prisustvo veće količine CaCO<sub>3</sub> skraćuje temperaturni interval između tačke omekšavanja i topljenja. Od glina sa većim udelom CaCO<sub>3</sub>, fino sprasjenog i homogenizovanog u masi, proizvode se porozniji proizvodi manje gustine i lošijih mehaničkih osobina [94].

Tokom vitifikacije može doći i do bubrenja koje negativno utiče na čvrstoću pri pritisku. Dva uslova su neophodna da se ispune da bi došlo do ove pojave. Mora postojati reakcija u kojoj se razvija gas dovoljnom brzinom, a takođe mora biti prisutno i dovoljno viskozne staklaste materije, kao prvo da se spreči slobodno odvajanje gasa kroz pore, a drugo da bi došlo do promene oblika usled nastalog pritiska gasa. U većini slučajeva gas nastaje kada još nije završena vitifikacija i pre nego što dođe do potpunog topljenja, tako da gas napušta sredinu bez uticaja na oblik tela. U nekim slučajevima, posebno ako je režim pečenja previše brz, do topljenja dolazi i pre nego što se završe reakcije u kojima nastaje gas. Ove reakcije uključuju razlaganje karbonata i organske materije (izdvaja se CO<sub>2</sub>), sulfata (SO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (O<sub>2</sub>), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + C (CO), FeS<sub>2</sub> (S), i

hidratisanih minerala ( $H_2O$ ). U literaturi je prikazan prilično širok opseg sadržaja makro oksida koji utiče na pojavu bubrenja (50 – 75 %  $SiO_2$ , 15 – 30 %  $Al_2O_3$  i 10 – 20 %  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$  i  $Na_2O$ ) [78], ali je obavezan uslov da do ove pojave dođe i brz režim pečenja i visoka temperatura - oko 1150 °C do 1270 °C [31,78]. Na pojavu bubrenja takođe utiče i fina granulacija odnosno kompaktnost matriksa kada gas ne stigne da difunduje van tela koje se peče [95].

Veliki broj publikacija opisuje zavisnost karakteristika gotovih keramičkih proizvoda i temperature pečenja. Najčešće su rezultati predstavljeni grafički. Autori [96-101] su razmatrali zavisnost skupljanja, upijanja vode i čvrstoće pri pritisku od krajnje temperature pečenja. Grafički je prikazano da sa porastom temperature od 750 do 1050 °C dolazi do povećanja gustine proizvoda, skupljanja u pečenju i čvrstoće pri pritisku, kao i do smanjenja vrednosti upijanja vode. Na primer, otkriveno je da veći sadržaj  $SiO_2$  u keramičkom telu snižava čvrstoću, kao i otpornost proizvoda na mraz. Prisustvo alkalnih metala u alumo-silikatima snižava temperaturu sinterovanja, a takođe visoko dispergovani kalcijum i magnezijum karbonati su korisni za brži nastanak termodinamički stabilnih minerala, kao što su anortit i diopsid. Što je veća količina anorthita, mulita i kristabolita nastalih u procesu pečenja, dobijaju se jači i mrazootporniji proizvodi [93]. Do početka izrade ove disertacije nije bilo mnogo objavljenih istraživanja na temu kvantitativnog određivanja zavisnosti uticaja hemijskog i mineraloškog sastava na osobine pečenih proizvoda, pri čemu je veliki broj prikupljenih podataka pri izradi ove disertacije omogućio korišćenje matematičke i statističke analize na način koji do sada nije primenjen.

Tokom pečenja, minerali prisutni u opekarskoj sirovini prolaze kroz hemijske i strukturne promene (dehidracija, dehidroksilacija, razlaganje i formiranje novih faza, vitrifikacija), čime se polazni minerali skoro sasvim transformišu. Do ovih procesa dolazi na visokim temperaturama i niskom pritisku, koji su uglavnom uslovljeni hemijskim i mineraloškim sastavom polaznih sirovina, raspodelom veličine zrna, temperaturom i režimom pečenja, kao i atmosferom u peći. Novi visokotemperaturni minerali mogu da počnu da se stvaraju i rastu zamenom početnih mineralnih faza ili duž granica zrna faza, pri čemu početne i novonastale faze mogu da koegzistiraju u sistemu [102].

Nasuprot očekivanom, gotovo linearnom, rastu čvrstoće pri pritisku i padu upijanja vode, objavljenom u literaturi, za interval pečenja od 800–1000 °C [19,20,32-34], uzorci ispitivani u ovom istraživanju pokazali su variranje osobina sa temperaturom pečenja [29], *Prilog 3*. Kod većine uzoraka, na 800 °C je čvrstoća pri pritisku neočekivano bila viša nego pri pečenju na 820 °C, 850 °C, 870 °C i 900 °C. Kod blokčića je najčešće dolazilo do porasta mehaničke otpornosti pečenjem na 930 °C, na 950 °C je ponovo dolazilo do pada, ali je tek na 1000 °C i iznad čvrstoća bila veća nego na 800 °C. Kod kockica je dolazilo do porasta *CS* tek od 950 °C. Što se tiče upijanja vode, primećene su još drastičnije varijacije, nego u slučaju *CS*, sa više uspona i padova. Ovakvo ponašanje se može objasniti reakcijama do kojih dolazi na različitim temperaturama pečenja, ali je tumačenje vrlo kompleksno usled izrazite heterogenosti ispitivanih sistema. Odgovori na pitanja koja proizilaze iz dobijenih rezultata traženi su sve vreme izrade ove disertacije, te su i prikazani sukcesivno u narednim poglavljima.

Pri proizvodnji opekarskih proizvoda metodom plastičnog oblikovanja sitnozrni pesak daje pozitivne efekte kao opošćivač smanjujući osetljivost na sušenje. Negativni uticaj imaju zrna veća od 1 mm, ukoliko su prisutna u većem procentu, jer smanjuju čvrstoću i proizvodi su porozniji [33,94]. Kod proizvoda sa gustom, dobro sinterovanom masom razaranje počinje da se odigrava na mestu gde se nalazi staklasta faza, ili preko granice zrna, a ređe cepanjem po kristalografskim ravnima. Značajno slabljenje mehaničkih karakteristika potiče od prisustva pora i defekata u strukturi, raslojavanja, uključaka, nehomogenosti strukture i dr. [71,77]. Prisustvo čestica kvarca veličine 10-30 μm poboljšava čvrstoću pri pritisku, dok veće čestice utiču na slabljenje keramičkog tela. Do ove pojave dolazi usled transformacije kvarca i zapreminskog širenja od oko 1%. Rezultat je raskidanje veze između matriksa i zrna kvarca [33].

U literaturi je veoma retko uočeno da osobine pečenih proizvoda mogu da variraju sa temperaturom. Kod crvenih glina (sadržaj Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oko 10 %) bogatih glinenim mineralima je otkriveno da je čvrstoća kod uzoraka pečenih ispod 850 °C dobra, dok iznad te temperature dolazi do pojave uzdužnih pukotina i slabljenja proizvoda. Dakle, ponašanje pri pečenju zavisi od fizičkih karakteristika ostvarene strukture proizvoda [103]. U jednom istraživanju prikazano je da dolazi do pada čvrstoće pri pritisku i zapreminske mase uzoraka na 1150 °C, pri čemu je dato objašnjenje da je na toj

temperaturi došlo do širenja materijala. S obzirom da do širenja nije došlo u uzorku kom je dodato 20 % gline, uzrok ove pojave je najverovatnije velika količina  $K_2O$  (5,24 %) čime je izazvano topljenje [104].

Brza denzifikacija aglomerisanih sitnih čestica u proizvodima može izazvati pojavu napona u okolnoj masi. Šupljine i pukotine obično imaju tendenciju da se formiraju oko aglomerata kao rezultat brzog i velikog diferencijalnog skupljanja tokom ranih faza sinterovanja. Pošto ovi aglomerati nastaju u procesu oblikovanja, mora se voditi računa u toj fazi da bi se njihova pojava izbegla. Slično tome, krupna zrna nastala preteranim rastom zrna tokom sinterovanja često rezultiraju u smanjenju čvrstoće. Velika zrna se mogu ponašati kao svojevrsne inkluzije u sitnozrnom matriksu, te u osnovi mogu da deluju kao primese u inače homogenoj masi. Veruje se, takođe, i da do pada čvrstoće delom dolazi zbog zaostalih napona na granicama zrna koji proizilaze iz neusklađenosti termičkog širenja između velikih zrna i okolnog matriksa [105].

Na višim temperaturama opada upijanje vode, jer pri pečenju nastaje tečna faza koja popunjava pore, zatvara ih i izoluje susedne pore. Površinski napon tečnosti i kapilarnost potpomažu približavanje manjih pora i ukupno smanjenje poroznosti, čime se objašnjava intenzivan pad upijanja vode. Karbonati nakon razlaganja oslobađaju  $CO_2$  pa nastaje poroznija struktura [6]. Do interesantnih zaključaka se došlo u još jednom istraživanju, mada na osnovu malog broja uzoraka: upijanje vode opada sa porastom temperature sinterovanja ako je sadržaj karbonata u polaznoj sirovini manji od 4,75 %. Upijanje vode ne opada proporcionalno porastu temperature sinterovanja, ako je sadržaj karbonata u polaznoj sirovini veći od 25 % [94]. U još jednom istraživanju, gde su ispitivane sirovine sa velikim udelom glinenih materijala i različitim sadržajem karbonata, došlo je do pojave variranja osobina – upijanje vode blago raste pečenjem na temperaturama od 800 do 900 °C, a zatim naglo opada sve do 1000 °C. Kao razlog, navedeno je razlaganje karbonata koje se odvija do 900 °C, kao i porast zapremine otvorenih pora [106]. Do porasta upijanja vode ( $WA$ ) sa temperaturom pečenja dolazi usled progresivnog zatvaranja malih uz nastanak većih pora, čime se povećava kapilarno upijanje vode. U nekim slučajevima, na višim temperaturama može doći do značajnog opadanja  $WA$ , ukoliko se odigrala potpuna vitrifikacija [103]. Dobro je poznato da upijanje vode zapravo zavisi od postignute denzifikacije i količine kvarca



koja utiče na sadržaj amorfne faze nakon sinterovanja. Kod dobro sinterovanih materijala (najniža vrednost upijanja vode) prisutna je velika količina kvarca [8,74]. Kod opekarskih proizvoda koji su prošli kroz intenzivnu vitrifikaciju očekivana je loša međusobna povezanost pora [107].

Na skupljanje u pečenju (firing shrinkage – *FS*), osim sadržaja glinenih minerala i topitelja, utiče i količina nastale staklaste faze. Takođe, prisustvo krupnijih čestica snižava skupljanje u pečenju [80]. Usled fizičko-hemijskih promena do kojih dolazi tokom pečenja dolazi do promene zapremine proizvoda. Neravnomerno širenje i skupljanje vezano je za hemijsko-strukturne promene koje se mogu manifestovati u vidu endotermnih ili egzotermnih reakcija. Pečenjem na višim temperaturama dobija se opeka znatno manjih dimenzija i poroznosti [108,109].

#### Metode:

Najčešće metode određivanja čvrstoće materijala na bazi glina su statička ispitivanja kod kojih sila postepeno i konstantno raste u jedinici vremena. To mogu biti ispitivanja na pritisak ili na savijanje, ali i na istezanje, smicanje i habanje. U građevinskoj keramici najčešće određivana mehanička karakteristika je čvrstoća pri pritisku koja zavisi od vrste materijala, poroznosti, kao i osobina i dimenzija tela, što je određeno standardima za svaku vrstu keramičkih materijala [71,77]. Za određivanje čvrstoće pri pritisku (*CS*) korišćena je hidraulična presa Alfred Amsler CHD, Švajcarska. Za svaku vrstu oblikovanih tela (blokčić, kockica) i temperature pečenja testirano je po tri uzorka (compressive strength of blocks – *CSB*, compressive strength of cubes – *CSC*). Pre ispitivanja uzorci su izravnati korišćenjem abrazivnog sredstva da bi se obezbedila planparalelnost. *CS* je određivana na uzorcima bez korišćenja maltera, silom prirasta od 0,6 kN/s. *CS* predstavlja prosečne vrednosti čvrstoće pri pritisku za tri ispitivana uzorka koji su imali razliku manju od 10 % [28].

Upijanje vode (water absorption - *WA*) pečenih probnih tela je određeno potapanjem u destilovanoj vodi u trajanju od 24 h, u skladu sa standardom SRPS EN 771-1 [13,28,110]. *WA* je određeno na po dva uzorka sva tri oblika probnih tela (water absorption of tiles – *WAT*, blocks – *WAB*, cubes – *WAC*).

Skupljanje u pečenju (firing shrinkage – *FS*) je određivano kao relativna promena dimenzije pomoću digitalnog pomičnog merila tačnosti 0,01 mm na po pet pločica za svaku temperaturu pečenja.

Gubitak mase žarenjem (weight loss during firing – *WLF*) je meren na svim ispitivanim oblikovanim telima na vagi tačnosti 0,001 g. Vrednosti su izračunate u odnosu na polaznu masu tela (%) i označene na sledeći način: weight loss during firing of tiles – *WLFT*, blocks – *WLFB*, cubes – *WLFC*.

Zapreminska masa kockica (volume mass of cubes – *VMC*) je izmerena na po dva uzorka kao odnos mase pečenih probnih tela i zapremine njima istisnute tečnosti [11].

Rezultati ispitivanja pečenih probnih tela su prikazani deskriptivnom statistikom u Tabeli 2.11.

**Tabela 2.11.** Deskriptivna analiza osobina pečenih laboratorijskih proizvoda

	Srednja vrednost	Standardna devijacija	Minimum	Maksimum	Varijansa
<i>CSB</i> (MPa)	28,94	13,20	4,95	137,18	174,36
<i>CSC</i> (MPa)	54,63	21,13	8,45	180,74	446,48
<i>WAT</i> (%)	17,14	5,57	1,11	30,95	31,06
<i>WAB</i> (%)	17,08	5,67	0,65	31,38	32,24
<i>WAC</i> (%)	13,68	5,58	0,50	27,20	31,21
<i>FS</i> (%)	0,19	1,53	-1,63	17,17	2,35
<i>WLFT</i> (%)	9,14	3,40	3,86	19,55	11,58
<i>WLFB</i> (%)	9,38	3,46	3,98	19,79	11,94
<i>WLFC</i> (%)	9,71	3,46	4,32	19,65	11,99
<i>VMC</i> (g/cm <sup>3</sup> )	1,80	0,15	1,38	2,42	0,02

*CS* probnih tela oblikovanih od iste sirovine je uvek veća kod kockica nego kod blokčića zbog toga što su ovi proizvodi puni (bez šupljina). *WA* vrednosti su najniže kod kockica, zatim slede pločice, i najzad – blokčići, te tim redom raste i količinu otvorenih

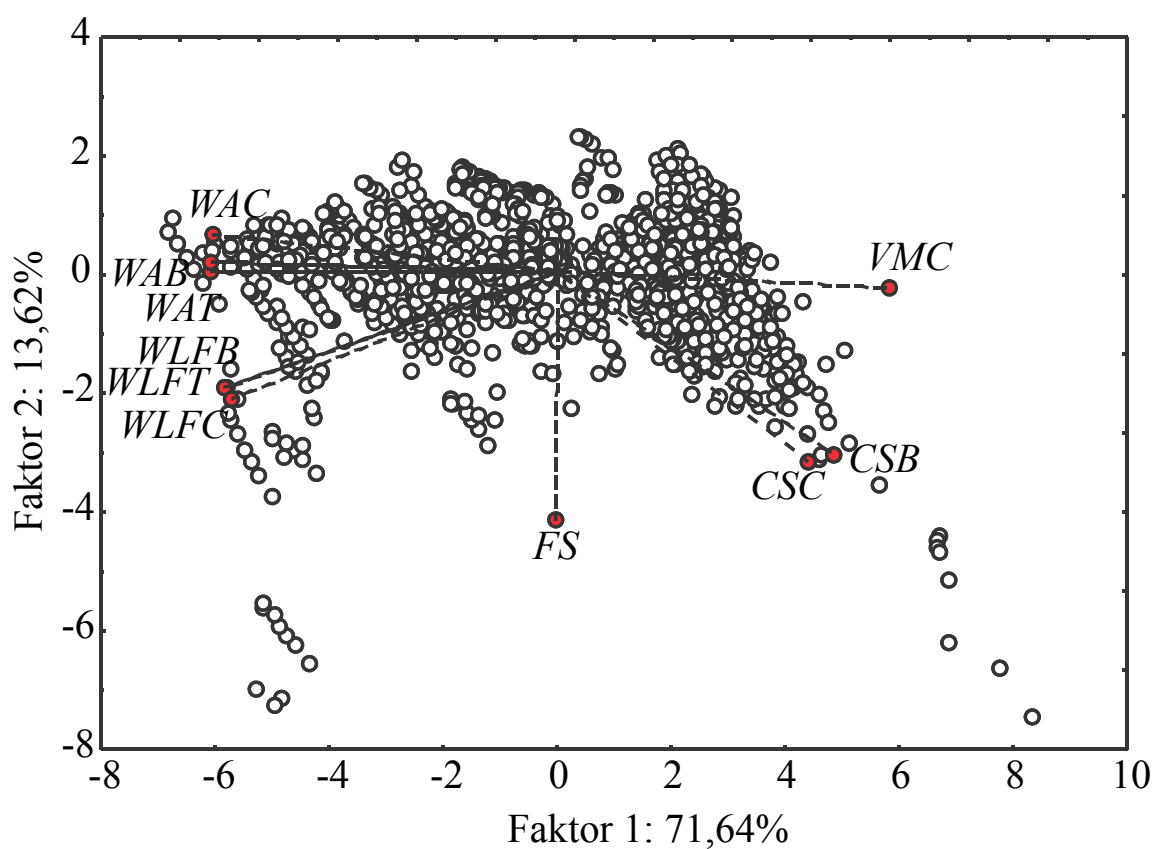
pora. *WLF* parametri su uglavnom najniže vrednosti imali kod pločica, zatim više kod blokčića; a najviše kod kockica. Najniža vrednost *CSB* je ustanovljena kod uzorka oznake NK2 pečenom na 1000 °C, najviša kod SB na 950 °C. Minimalne vrednosti za *CSC* su postignute kod SU3 (930 °C), dok su istovremeno *WAT* i *WAB* bili maksimalni. Najveća vrednost *CSC*, kao i najmanje vrednosti *WAB* i *WAC*, ima uzorak SB pečen na 1100 °C. Ekstremne vrednosti u slučaju parametra *WAC* su utvrđene na 1100 °C kod SB (minimum), i na 900 °C kod KA. Uzorak ID je imao najmanju vrednost *FS* pečenjem na 1100 °C, a ND najveću (na 900 °C). Maksimumi *WLF* parametara su izmereni kod uzorka CE5, pri čemu je kod *WLFT* u pitanju bilo telo pečeno na 1050 °C, kod *WLFB* na 1000 °C, i kod *WLFC* na 1100 °C. Uzorak UB2 je pokazao najmanju vrednost *WLFT* na 1100 °C, a *WLFC* na 800 °C, dok je minimalan *WLFB* utvrđen kod MP2 na 800 °C. Ekstremi u slučaju *VMC* parametra su uočeni u slučaju SU3 na 1100 °C (minimum) i SB na 1100 °C (maksimum), *Tabela 2.11*.

Rezultati prikazani u *Tabeli 2.12*. (kao i na *Slici 6.5, Prilog 1*) pokazuju Faktor 1 sa učešćem od 71,64 % koji obuhvata *WAB*, *WAT*, *WAC*, *WLFB*, *WLFT* i *WLFC*; kao i Faktor 2 koji čine *FS*, *CSC* i *CSB*. Najveći koeficijenti korelacije (*Tabela 6.8, Prilog 2*), osim *WAT*, *WAB* i *WAC*, kao i *WLFT*, *WLFB* i *WLFC*, uočeni su između *WA* i *WLF* parametara. *VMC* je u jakoj vezi sa *WA* (oko -0,85). *FS* od svih osobina najviše ukazuje na vrednost *CS* (oko 0,1).

Sa *Slike 2.7*. se uočava da su korelacije između *WA* i *WLF* parametara velike, i da se *CS* i *WA* ne ponašaju na isti način sa temperaturom pečenja. Vidi se da je *FS* u skoro potpunoj korelaciji sa faktorskom osom 2, dok nije u dobroj korelaciji sa *CS*, *WA* i *WLF*. *CS* i *WA-WLF* formiraju prvu faktorsku osu, a *FS* drugu. Što je *CS* veće, to je *WA-WLF* manje. Na osnovu ove analize uzorci se mogu grubo podeliti u dve grupe: one koje imaju više vrednosti *CS* i one koje imaju veće *WA-WLF* (*Slika 2.7*). Uzorci koji se razlikuju od ostalih u odnosu na proučavane promenljive su oni sa najvišim *CS* (donji desni ugao) i *WLF* (donji levi ugao na dijagramu).

Tabela 2.12. Udeli faktorskih koordinata osobina pečenih probnih tela

	Faktor 1 (71,64 %)	Faktor 2 (13,62 %)
<i>CSB</i>	0,081457	<b>0,189385</b>
<i>CSC</i>	0,067480	<b>0,205943</b>
<i>WAT</i>	<b>0,128631</b>	0,000005
<i>WAB</i>	<b>0,128697</b>	0,000463
<i>WAC</i>	<b>0,127291</b>	0,006949
<i>FS</i>	0,000002	<b>0,351590</b>
<i>WLFT</i>	<b>0,116694</b>	0,075949
<i>WLFB</i>	<b>0,118873</b>	0,076213
<i>WLFC</i>	<b>0,113246</b>	0,091944
<i>VMC</i>	<b>0,117630</b>	0,001558



Slika 2.7. PCA biplot za osobine pečenih laboratorijskih probnih tela

Korelacioni koeficijenti između hemijskog sadržaja i parametara koji karakterišu pečene proizvode su predstavljeni u *Tabeli 6.6, Prilog 2*. Većina koeficijenata su statistički značajni ( $p < 0,01$ ) zbog velikog broja obavljenih eksperimentalnih merenja. Pošto korelacije pretpostavljaju linearne veze promenljivih [39], a dobijeni koeficijenti su uglavnom niskih vrednosti, dobijeni rezultati ukazuju na nelinearnost posmatranih veza. Najviše, i uz to pozitivne, korelacije uočene u slučaju sadržaja CaO sa *WLF* (0,93–0,94) i *WA* (0,86–0,88). Sadržaj MgO utiče na iste parametre, ali manje nego CaO (0,59–0,63). Ovim je potvrđeno da su CaO i MgO prisutni u sirovinama uglavnom u obliku karbonata koji povećavaju *WA* i *WLF*, ali i donekle smanjuju *CS*. Sledeći po redu značajan uticaj je uočen između sadržaja SiO<sub>2</sub> i parametra *WLF* (oko –0,81), kao i *WA* (oko –0,68). Zapravo, SiO<sub>2</sub> se nalazi u okviru glinenih minerala, ali takođe i kao slobodan kvarc koji je uglavnom fine granulacije s obzirom na to da pokazuje pozitivan uticaj na *CS* [6,11,78]. Relativno visoke i negativne korelacije su dobijene između Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – *WA* (-0,62 do –0,64) i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – *WLF* (oko -0,62) uz porast *CS*. Uzimajući sve pomenuto u obzir, na *CS* najviše utiču CaO (negativno) i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pozitivan uticaj).

*Tabela 6.7. (Prilog 2)* prikazuje uticaj mineralnog sadržaja ispitivanih sirovina na osobine pečenih proizvoda. Sve korelacije su niske osim sadržaja kalcita (*C*) sa *WAT*, *WAB* i *WAC* (oko 0,8), što ponovo govori o odnosima posmatranih parametara koji su komplikovaniji od linearnih, i to više nego u slučaju hemijskog sastava.

## 2.5. Reakcije pri pečenju – termalna analiza

Metode termalne analize se veoma često primenjuju za detekciju promene fizičkih parametara u funkciji od temperature u različitim vrstama materijala. U oblasti keramike se početna karakterizacija komponenata, proučavanje procesa pečenja, određivanje mineraloškog sastava i osobina pečenih proizvoda određuju na ovaj način. Termalne analize su gotovo neophodne metode u nauci o glinama, a proizvođači ih koriste u cilju optimizacije procesa proizvodnje [93]. Glavni sastojci opekarskih sirovina, uključujući pesak, karbonate, gline i vlagu, podležu reakcijama u procesu pečenja. Termička stabilnost bilo kog materijala je povezana sa hemijskim sastavom i svojstvima površine. Npr. glinene čestice male veličine imaju tendenciju da se raspadaju lakše nego one krupnijih zrna [78]. Reakcije i temperature na kojima se one odigravaju mogu se odrediti diferencijalnom termičkom analizom (*differential thermal analysis* - DTA) i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (*differential scanning calorimetry* - DSC). Jedan od glavnih problema pri tumačenju dijagrama dobijenih termalnom analizom može nastati ukoliko su egzotermni pikovi preklapljeni endotermnim [112]. Termogravimetrija (*thermogravimetry* - TG) predstavlja pogodnu metodu za praćenje svih fizičko-hemijskih promena u uzorku pri kojima dolazi do promene mase a to su: oksidacija, redukcija, gubitak adsorbovane i strukturne vode, termičko razlaganje, zatim reakcije u kojima nastaju gasovita i tečna jedinjenja, sagorevanje u atmosferi vazduha ili vezivanje gasova iz atmosfere u neisparljiva jedinjenja. Temperature na kojima dolazi do ovih reakcija su karakteristika pojedinih minerala, a koriste se za identifikaciju njihovog prisustva u uzorku. Najčešća primena TG analize je upravo za identifikaciju glinenih minerala i prisustva karbonata. Proces topljenja se ne može detektovati samo uz pomoć TGA, niti DTA. Supstanca koja se topi uz prateće razlaganje se mora proučavati korišćenjem neke uporedne metode, kao što su DTA i DSC [68,113,114].

Do endotermnih reakcija dolazi usled fazne transformacije, disocijacije, dehidratacije, dehidroksilacije, redukcije, isparavanja, sublimacije; a egzotermni efekti su uzrokovani oksidacijom (sagorevanje organskih materija, oksidacija sulfida i oksidacija jona gvožđa). Endotermne ili egzotermne reakcije se mogu javiti tokom topljenja, razlaganja kristalne rešetke ili kristalizacije novog jedinjenja, redoks reakcija i

reakcija u čvrstom stanju [68]. Radi preciznijeg određivanja gubitaka tokom nekog procesa koristi se prvi izvod TG krive (*derivative thermogravimetry* - DTG), jer se na tim dijagramima vidi nekoliko koraka razlaganja jedinjenja više nego kod DTA i DSC. Koristan indikator pojave kompleksnih reakcija su razlike između DSC i DTG dijagrama, kada se dešava da brzina promene entalpije nije direktno proporcionalana brzini gubitka mase. Tačke na kojima dolazi do promene pravca na TG krivi koje su povezane sa završetkom reakcija ili promenom mehanizma tokom reakcija su očiglednije na DTG krivi. DTG kriva pokazuje promene i kada je pad na TG krivoj konstantan. Pošto DTG krive predstavljaju ukupan gubitak mase pri svim (endotermnim i egzotermnim) reakcijama, one omogućavaju detaljnije tumačenje transformacija koje se odigravaju istovremeno iz odgovarajućih pikova [113-115].

Metoda:

Simultana termalna analiza, odnosno DSC-TGA-DTG krive, je urađena na SDT K600 (TA Instruments) uređaju sa platina/platina-rodijum termoparom. Osušeni uzorci su zagrevani od sobne temperature do 920 °C brzinom od 20 °C/min. Masa uzoraka je varirala između 6 -16 mg, jer mala količina uzoraka obezbeđuje bolju rezoluciju pikova na krivama i brže zagrevanje. Analiza je vršena u posudama od platine [68]. Eksperimenti su izvedeni u atmosferi azota.

Za prikaz i tumačenje u ovom istraživanju izabrano je 11 reprezentativnih uzoraka lesnih sirovina, s obzirom na to da su u literaturi one retko i nedovoljno obrađene u smislu primene u opekarskoj industriji [6,11,28]. Analizirani su uzorci iz Vojvodine sa sledećih lokacija: Čelarevo (CE2 i CE3), Debeljača (DB1), Golubinci (GO1), Idoš (ID), Inđija (IN1 i IN2), Senta (SE1), Žitište (ZI), Bačko Petrovo Selo (BP) i Crvenka (CR). Analizirani uzorci lesnih sirovina sadrže značajne količine karbonata, osim uzorka BP. Prisustvo ili odsustvo karbonata utiče na razvoj poroznosti, a stoga i na teksturu opekarskih proizvoda, a time očekivano i na fizičko-mehaničke osobine. Karbonati u sirovini potpomažu nastanak pukotina i pora manjih od 1 mm, pri pečenju u intervalu od 800 do 1000 °C. Odsustvo karbonata utiče na kontinualni pad ukupne poroznosti i porast pora prečnika >1 mm (dolazi do koalescencije manjih pora) sa

porastom temperature pečenja [108,109]. Zrna kalcita veličine  $<1$  mm tokom pečenja reaguju sa silicijumom i aluminijumom, pri čemu nastaju nove faze kao što su gelenit i anortit. Ako je veličina zrna kalcita  $>1$  mm, dolazi do transformacije u kreč (CaO) koji kao takav ostaje unutar pečenog tela [33].

Nekoliko istraživača je proučavalo mineraloške transformacije pri pečenju glina bogatih kalcijumom u poređenju sa onim siromašnim Ca, pri čemu su materijali bili bogatiji glinom nego većina uzoraka iz Srbije [116-121]. Najčešće otkrivene novonastale faze od polaznih materijala sa oko 50 %  $\text{SiO}_2$ , 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 10 % CaO su gelenit, volastonit i anortit. Međutim, istraživanja vezana za gline ekstremno bogate karbonatima su retka, posebno onih sa niskim sadržajem gline kao što je ovde slučaj [6,11,60]. U literaturi se navodi da je kod sirovina sa niskim sadržajem glinenih minerala, uz veće količine karbonata, očekivano da se dobije mnogo kompleksnija mineralogija pri pečenju [60], što je prikazano u ovom poglavlju i po prvi put pokušano da se objasni do kojih reakcija dolazi pri zagrevanju lesnih glina do  $910$  °C.

Na *Slici 2.13.* prikazane su termalne krive ispitvanih lesnih sirovina. Zajedničke osobine uzoraka koje se uočavaju su karakteristični pikovi gubitka vode, razlaganja hidroksida i organske materije, transformacije kvarca i gubitak karbonata. Jedino se uočavaju razlike u intenzitetu pomenutih pikova. TGA krive pokazuju dve faze u testiranom opsegu temperatura, obe sa konstantnim gubicima mase što govori o tome da se reakcije odvijaju neprekidno tokom zagrevanja uzorka [68]. Iz *Tabele 2.13.* se na primeru ukupnog gubitka mase na TG krivi vidi da između ispitivnih uzoraka postoji velika sličnost, gde je najmanje koeficijente korelacije sa ostalim pokazao uzorak BP koji žarenjem gubi najmanju masu.

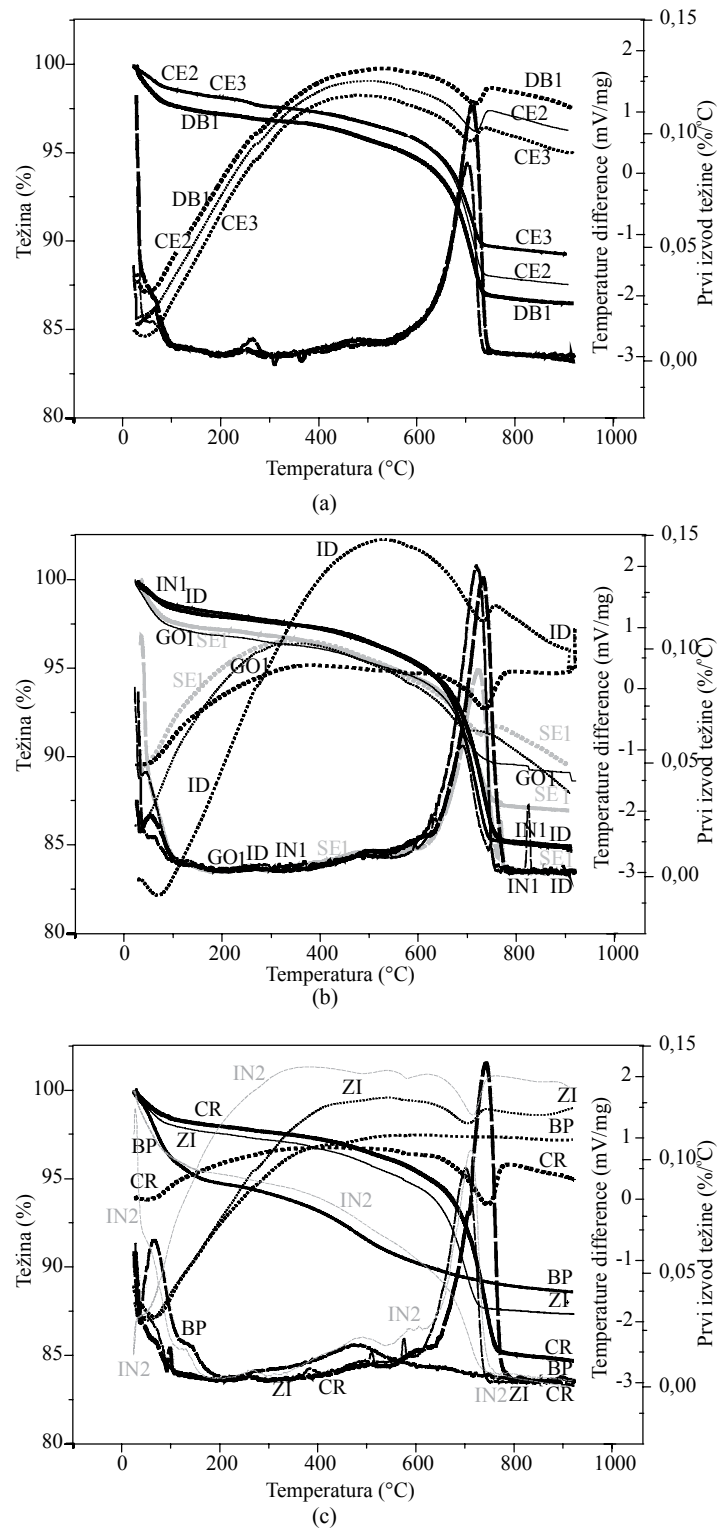
U početnom periodu zagrevanja se kod svih uzoraka uočavaju, a posebno u slučaju ID, CE3 i CE2, intenzivni pikovi na DTG i DSC krivama koji potiču od gubitka apsorbovane vode. Dostavna vlažnost uzoraka je bila u rasponu od 6 - 8%, i kako nisu bili dosušeni pre ispitivanja, otuda i pikovi od uklanjanja apsorbovane vode. Većina ispitivanih uzoraka je gubila vlagu brže u početnom periodu zagrevanja, a pri daljem porastu temperature do oko  $100$  °C dolazi do sporijeg uklanjanja vode usled otežane difuzije kroz materijal na površinu (blaži pad na DTG krivi, *Slika 2.13*). Gubitak apsorbovane vode se završava na  $25 - 30$  °C kod uzoraka CE3, GO1, IN1, ZI, BP; zatim



na 50 °C kod CE2, ID i IN2; i do oko 90 °C u slučaju DB1, SE1 i CR, *Slika 2.13*. Uočene razlike se odnose na različite količine vode koja se nalazi u porama polaznih uzoraka [9,122,123]. Najveći gubici mase do 105 °C na TG krivoj su primećeni kod uzorka BP (3,95 %), zatim kod GO1 (2,72 %), kao i SE1 (2,45 %), usled sadržaja apsorbovane vode i glinenih minerala koji opadaju u navedenom nizu. Sa druge strane, najniži gubitak mase u početku procesa (sušenje do 105 °C) je uočen kod ID i CE3, *Slika 2.13a i b*.

Nakon pada dolazi do povećanja brzine gubitka mase (DTG krive), i to karakteristično najviše u slučaju uzorka BP sa maksimumom na oko 70 °C, koji se poklapa sa minimumom na DSC krivi (endoterman proces). Mali i oštri pikovi koji ukazuju na odigravanje mnoštva reakcija u heterogenom sistemu, poređano po veličini su uočeni kod SE1, GO1, CR i IN2, dok su najsitniji primećeni kod CE2, IN1, CE3, ZI i ID, *Slika 2.13*. Desorpcija fizički adsorbovane vode, koja je vezana slabim Van der Valsovim silama, ima veoma visoku kinetičku energiju. Adsorbovana (higroskopna) voda je obično prisutna u malim količinama, proporcionalno količini (površini čestica) gline. Tako su najmanji pikovi otkriveni kod uzoraka sa sličnim i niskim sadržajem glinenih minerala [52,73,124-126]. Kaolinit pokazuje sasvim neznatan efekat na 150 °C, u poređenju sa montmorilonitom i ilitom [59], pa se ne uočava na DSC dijagramima uzoraka BP i ZI koji ga sadrže *Slika 2.13c*.

Nakon opisanog perioda se nastavljaju egzotermne reakcije uz mali prekid na oko 270 °C, kada je energija sistema konstantna, posmatrano na DSC krivama većine uzoraka (osim GO1, IN1, IN2 i CR). Sudeći po DTG krivama, u tom momentu uglavnom dolazi do pada brzine gubitka mase, osim kod uzorka BP, gde ona raste, *Slika 2.13*. Najveća količina otpuštene energije do posmatranog trenutka uočena je kod SE1 i DB1, respektivno. Jedna od mogućih reakcija do kojih dolazi je egzotermni početak kristalizacije hematita iz getita prema reakciji  $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , na temperaturama od 230 – 300 °C. Iako se hematit može detektovati na XRD dijagramu tek na 500 °C, dobro iskristalisani hematit je značajna komponenta tek nakon 900 °C [60,127]. Kod uzorka BP, koji sadrži najviše glinenih minerala, na oko 270 °C počinje da se odvija gubitak međuslojne vode (*Slika 2.13c*), dok kod ostalih uzoraka do ove reakcije dolazi na nešto nižim temperaturama, a pikovi su manje intenzivni.



**Slika 2.13.** Simultana termalna analiza lesnih opekarskih sirovina: (a) Uzorci CE2, CE3 i DB1; (b) Uzorci GO1, ID, IN1 i SE1; (c) Uzorci ZI, BP, IN2 i CR

**Tabela 2.13.** Korelacije ukupnih gubitaka mase prema TG krivama

	CE3	DB1	GO1	ID	IN1	SE1	ZI	BP	CR
CE2	0,999	0,999	0,989	0,999	0,992	0,998	0,997	0,832	0,986
CE3		0,999	0,995	0,995	0,988	0,998	0,999	0,859	0,980
DB1			0,992	0,998	0,992	0,999	0,998	0,841	0,985
GO1				0,982	0,976	0,994	0,995	0,900	0,968
ID					0,997	0,996	0,992	0,811	0,992
IN1						0,992	0,984	0,805	0,999
SE1							0,997	0,857	0,987
ZI								0,863	0,975
BP									0,791

Svi rezultati su statistički značajni pri  $p < 0,01$  odnosno uz nivo poverenja od 95 %

Pregledom ostataka na situ od 0,063 mm na elektronskom mikroskopu, kod većine uzoraka je uočeno prisustvo ostataka makro flore i faune, kao i polomljenih delova puževa i školjki. Prisustvo organske materije je potvrđeno relativno niskom korelacijom između *CCC* i *LOI* kod 11 testiranih uzoraka (0,51). Oksidacija organskih komponenti u sirovini se, prema literaturturnim podacima, odigrava u periodu od oko 200 do 500 °C [122], ali u ispitivanim uzorcima se na DSC i DTG krivama vidi da sagorevanje može da traje i do oko 600 °C. Kod uzoraka BP, GO1 i SE1, *Slika 2.13b* i *c*, najveći je gubitak mase prema TG krivoj sve do 500 °C, na osnovu čega se zaključuje da je sadržaj organske materije veći nego kod ostalih osam uzoraka. Na DTG krivama se u periodu od 200 do 350 °C uočava početak odigravanja reakcija (porast brzine gubitka mase), do kojih dolazi usled dehidroksilacije hidratiranih gvožđe-oksida [114]. Egzotermne reakcije se nastavljaju do dostizanja maksimuma na DSC krivama, kada energija sistema ostaje konstantna pri dodatnom zagrevanju uzoraka za oko 3 – 15 °C. Najraniji egzotermni maksimumi uočeni su na 345 °C kod uzorka SE1 i na 355 °C kod GO1, kao i kod IN1 i IN2 na oko 380 °C. Kod uzorka CR, *Slika 2.13c*, maksimum se dostiže nešto kasnije, na oko 422 °C, a tek se zatim javlja i kod CE3 i CE2 na 471 i 495 °C respektivno, *Slika 2.13a*. DB1 i ID dostižu maksimalnu vrednost otpuštene energije

na oko 527 °C, ZI na 539 °C, i BP na 601 °C. Različite temperature na kojima se javljaju maksimumi zavise od prisustva minerala i njihovog sadržaja, pri čemu su gubici organske materije vezane sa glinom energetski relativno niži [128]. Kod analiziranih uzoraka širina pikova uglavnom zavisi od intenziteta i temperature na kojoj se javljaju, maksimumi do kojih dolazi na nižim temperaturama su uži. Ponašanje uzorka BP se značajno razlikuje od ostalih: nakon dostizanja maksimuma, energija koja se otpušta ostaje konstantna skoro do kraja analize, uz veliki broj reakcija do kojih dolazi i koje se uočavaju na DTG krivi. Uzorak ID, koji sadrži najmanje količine glinenih minerala, otpušta najviše energije u momentu maksimuma na DSC krivi, te se zaključuje da sadrži najviše organske materije *Slika 2.13b*.

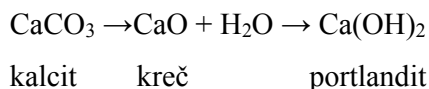
Ispitivani uzorci od glinenih minerala sadrže najviše ilita što se uočava u periodu od 450 – 750 °C, i to najviše kod DB1, GO1 i SE1 [122,129-131]. Kod uzoraka IN1 i IN2 su egzotermni maksimumi prekinuti endotermnim reakcijama na oko 500 °C, što odgovara dehidroksilaciji ilita i smektita, koja se jedino kod ovih uzoraka uočava na DSC krivama zato što je količina maksimalno otpuštene energije najmanja, a sadržaj glinenih minerala nizak. Na DTG krivama većine uzoraka su u periodu 450 – 485 °C uočeni pikovi (koji se sastoje od mnoštva manjih), a među njima najveći je kod BP na 475 °C. Zbog složenosti i brojnosti reakcija koje se odigravaju, one se najčešće ne detektuju DSC analizom jer su preklapljene razlaganjem organske materije [78,122,125], a takođe odgovaraju dehidroksilaciji glinenih minerala. Dehidroksilacija je proces u kom se molekul H<sub>2</sub>O izdvaja iz strukture glinenih minerala prema reakciji:  $\text{OH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$  [130,131]. S obzirom na sadržaj minerala u uzorcima i preklapljenost pikova egzotermnim reakcijama, a takođe znajući da energija aktivacije dehidroksilacije pada u nizu ilit, muskovit, montmorilonit, kaolinit [132], ovaj proces kod drugih minerala nije jasno detektovan. Važno je napomenuti da kod većine uzoraka (osim BP) dolazi do blagog pada temperatura na kojima se razlažu glineni minerali usled visokog sadržaja karbonata [133].

Do transformacije trigonalnog ( $\alpha$ ) u heksagonalni ( $\beta$ ) kvarc dolazi na 573 °C, uz smanjenje zapremine za 0,8 do 1,3 zap.%, što se uočava na DSC krivama u vidu endotermnih pikova [52,78,123]. Sadržaj kvarca bi mogao da se odredi na osnovu promene entalpije na DSC krivi, i promeni standardne entalpije čistog minerala kvarca

(7,5 J/g) [115,122]. Međutim, teško je uporediti količinu kvarca u uzorcima na osnovu DSC krivih zato što su pikovi preklapljeni egzotermnim procesima, te bi do zaključaka možda moglo da se dođe na osnovu nagiba na DTG krivama velikog broja uzoraka za koje se tačno zna sadržaj kvarca. Na 870 °C  $\beta$ -kvarc se transformiše u  $\beta$ -tridimit, uz značajnu promenu zapremine za 14,4 vol.%, ali je kinetika ove reakcije toliko spora da se nikad ne odigrava pre 1250 °C [52,134]. Kod uzorka BP se uočava veoma mali endotermni pik na DSC krivi, odakle se pretpostavlja prisustvo najniže količine kvarca među posmatranim uzorcima. Zaključak je potvrđen na osnovu rezultata za raspodelu veličine čestica kod ovog uzorka.

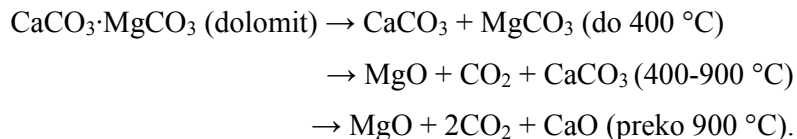
Najintenzivniji gubitak mase svih analiziranih uzoraka je onaj koji potiče od razgradnje kalcita, osim kod uzorka BP koji sadrži samo 1,59 % CaO. Temperature na kojima dolazi do ove pojave donekle variraju u zavisnosti od mineraloškog i hemijskog sadržaja [122,123]. Snižavanje temperature na kojoj se odvija dekarboksilacija (ispod uobičajenih oko 750 °C) je povezana sa prisustvom organskih nečistoća u uzorcima [123]. Kalcit se može raspadati u širokom opsegu temperatura, počevši od ispod 650 °C (dekarbonizacija polikristalnog kalcita) do skoro 850 °C gde se očekuje završetak raspadanja monokristalne forme [133]. Takođe, ukoliko je kalcit fino granulisan odnosno nastao raspadanjem feldspata pod atmosferskim uticajem, do razlaganja dolazi na nižim temperaturama. Kod analiziranih uzoraka opekarskih sirovina, na osnovu pregleda ostatka na situ od 0,063 mm pod svetlosnim mikroskopom, uočeno je jako retko prisustvo karbonatnih fragmenata, te se na osnovu literature očekuje razlaganje na nižim temperaturama. Kod sirovina bogatih karbonatima najintenzivniji pikovi koji potiču od razlaganja karbonata su najčešće na oko 800 °C [60], dok su kod proučavanih sirovina endotermni maksimumi uočeni na 690 do 740 °C. Svi pikovi na DTG krivama ispitivanih uzoraka vezani za kalcit se javljaju na oko 600 °C, a završavaju pre 800 °C. Kod uzorka BP ovaj karakteristični pik se ne uočava zbog male količine karbonata, *Slika 2.13c*. Tokom pečenja, nakon razgradnje karbonata, nastali kalcit se transformiše u kalcijum-oksidi, u vidu veoma poroznih agregata (pore <0,5 mm). Kod gotovih proizvoda u prisustvu vlage dolazi do brze reakcije sa CaO i nastanka portlandita. Ova reakcija je egzotermna i prouzrokuje značajan porast zapremine. Novonastali portlandit značajno povećava pritisak sistema usled kristalizacije u zatvorenom prostoru prethodno

zauzetom kalcijum-oksidom, prouzrokujući radijalne lomove u okolini početnih zrna karbonata. Ovo je glavni problem pri korišćenju sirovina bogatih karbonatima (pogotovo ako je veličina zrna  $>1$  mm), što je poznato kao „kokičanje“ (u stranoj literaturi *lime blowing*) [107].

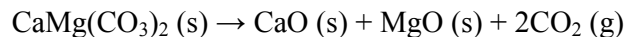


Pored izraženih endotermnih pikova koji odgovaraju kalcitu, mogu se javiti pikovi usled raspadanja dolomita. Temperature na kojima do ove reakcije dolazi zavise od veličine zrna dolomita i atmosfere u kojoj se izvodi eksperiment. U nekim istraživanjima je pik koji potiče od razgradnje dolomita detektovan pre kalcita [135], što je uočeno kod uzorka CR na oko  $700$  °C, *Slika 2.13c*. U nekim sistemima je moguće da se dolomit razlaže u dva stadijuma, što se uočava na pikovima – jednom pre i drugom posle pika kalcita, što je zapaženo kod uzorka GO1 (DTG kriva), *Slika 2.13b*, na  $600$  i  $640$  °C [136,137]. Kod uzorka SE1 na DTG krivi se vidi „rame“ sa desne strane pika koji potiče od kalcita na oko  $770$  °C. Generalno se očekuje da se raspadanje dolomita završi do  $800$  °C [73].

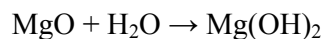
Dolomit se tokom pečenja razlaže prema sledećim jednačinama [108,138]:



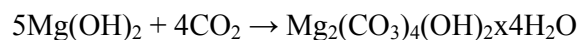
Nakon razgradnje dolomita, nastali oksidi reaguju sa aluminijumom i silicijumom iz gline, kada dolazi do značajnog širenja u opsegu od oko  $850 - 1000$  °C. Sirovine koje sadrže dolomit se moraju zagrevati postepeno radi sprečavanja pojave pukotina [93]. Kao i ostali karbonati, pri zagrevanju iznad  $900$  °C dolomit se potpuno razlaže na mešavinu kalcijum i magnezijum oksida, uz izdvajanje ugljen-dioksida prema jednačini [52]:



Dolomit reaguje sa kvarcom na visokim temperaturama (oko 900 °C), gradeći diopsid,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ . Diopsid daje žućkastu boju uzorcima, jer gvožđe prisutno u matriksu biva uklopljeno u strukturu kalcijum-silikata, pa se tako sprečava nastanak hematita. Ako u sirovini nema puno karbonata olakšan je nastanak oksida gvožđa koji daje crvenu pigmentaciju [107]. U prisustvu vode, MgO podleže sporij transformaciji u brucit, i eventualno hidro-magnezit, prema sledećim jednačinama:



brucit



hidro-magnezit

Efekti povećanja zapremine sistema su manje izraženi u slučaju MgO, u odnosu na CaO [108].

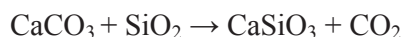
Kaolinit karakterišu značajni endotermni efekti na oko 500 – 570 °C praćeni razaranjem strukture rešetke ovog minerala i nastajanja metakaolinita, uz oslobađanje vode, prema reakciji  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$  [52,60,78,139]. Od ispitivanih uzoraka, male količine kaolinita sadržali su samo BP i ZI (rezultati nisu prikazani zbog velikog broja uzoraka), ali se dehidroksilacija ovog minerala ne uočava na krivama. Razaranje rešetke montmorilonita počinje na oko 600 °C, a razlaganje je brzo na 700 °C [78]. Ovaj efekat je preklapljen razlaganjem karbonata kod većine uzoraka, ali nije veliki ni kod BP, čime je potvrđeno prisustvo male količine ovog minerala određeno rendgenskom analizom. Hloriti su stabilni do 700 °C, ali se zbog niske količine ovih minerala, kao i preklapanja sa pikovima koji potiču od razgradnje karbonata ovi pikovi ne vide na dijagramima [123]. U nekim istraživanjima [122] je zaključeno da na oko 750 °C dolazi do endotermalnog razaranja strukture kaolinita a zatim ponovne rekristalizacije, nakon čega nastaje viskozna faza i kalcijum silikati, što je moguće objašnjenje pojave pika na DTG krivi uzorka BP, *Slika 2.13c*.

Kod sirovina bogatih karbonatima, nastanak  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  iz Fe(III)-hidroksida je ubrzan razlaganjem karbonata i procesom vitrifikacije. Prva nukleacija hematita se smatra mogućom nakon  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Što se tiče dimenzije pora, one u ovom trenutku mogu da počnu da nestaju kao posledica pojave mikropukotina i progresivnog nastanka staklaste faze koja popunjava kanale koje povezuju pore. Simultano dolazi do rasta pora sa povišenjem temperature usled povećanja pritisaka gasa unutar njih [140].

Pri istraživanju sirovina bogatih karbonatnih i njihovog ponašanja pri pečenju, u periodu od  $500$  do  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , reakcije razlaganja doprinose nastanku viskozne faze, a osim hematita ne nastaje ni jedna nova kristalna faza. U ovom momentu, uzorak je amorfan materijal, sa zaostalim zrnima kalcita i kvarca, i novoformiranim hematitom [60]. Na temperaturama od  $850$ – $1000\text{ }^\circ\text{C}$  u opekarskim sirovinama dolazi do parcijalnog topljenja materijala i ubrzanog razlaganja karbonata, a kod sirovina sa povišenim sadržajem karbonata proces topljenja može početi i na nižim temperaturama zato što se Mg i Ca ponašaju kao topitelji [60,141]. Tako nastaje staklasta Al-Si struktura na granicama karbonatnih zrna koja su u dodiru sa glinenim mineralima. Istovremeno rastu i zrna kalcijum-silikata dostizanjem temperature potrebne za razlaganje postojećih, i nastajanje novih minerala [124,141]. Takođe, Ca može da reaguje sa slobodnim  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nastalim nakon razaranja ilita prema jednačini [116]:



Takođe se može formirati i volastonit prema reakciji [60]:



Kod glina bogatih karbonatima između  $800$  i  $900\text{ }^\circ\text{C}$  nastaju i gelenit i volastonit, koji su nestabilni u prisustvu  $\text{SiO}_2$  sa kojim daju anortit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) [118,121].

S obzirom na slabo definisane pikove na krivama proučavanih opekarskih sirovina, gotovo je nemoguće objasniti šta se tačno dešava iznad  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Dakle, reakcije u ovom periodu mogu odgovarati topljenju, destrukciji, kristalizaciji, redoks reakcijama,



i reakcijama u čvrstoj fazi [68]. Takođe, egzotermne reakcije vezane za rekristalizaciju na visokim temperaturama mogu biti preklapljene dehidratacijom i topljenjem [115]. Prema XRD analizama nekih od pečenih uzoraka [20], očekuje se da većina ispitivanih pečenih tela sadrži nešto manju količinu kvarca nego polazna sirovina, takođe i nešto manje feldspata nego u početku, a zatim hematit i liskune u tragovima, a da je ostatak materijala u obliku amorfne materije.

**3. MATEMATIČKO MODELOVANJE I DISKUSIJA REZULTATA****3.1. Uticaj hemijskog i mineraloškog sastava sirovina na osobine pečenih proizvoda**

U ovom poglavlju je prikazana veza između hemijskog i mineraloškog sastava korišćenih sirovina i temperature pečenja ( $T$ ) kao nezavisne promenljive sa čvrstoćom na pritisak ( $CS$ ), upijanjem vode ( $WA$ ), gubitkom mase pri žarenju ( $WLF$ ), skupljanjem u pečenju ( $FS$ ) i zapreminskom masom ( $VMC$ ) pečenih probnih tela. Na osnovu početnih ispitivanja, utvrđeno je da su veze nelinearne za velike raspone procesnih parametara, a pripremnim ispitivanjima je otkriveno da ih najbolje opisuju SOP i ANN modeli jer su dobijene najviše vrednosti koeficijenta determinacije modela,  $r^2$ . Svi dobijeni modeli su upoređeni sa eksperimentalnim rezultatima, pri čemu je utvrđeno da oni predstavljaju efikasan alat za analizu osetljivosti izlaznih promenljivih na promene ulaznih parametara modela, kao i optimizaciju procesnih parametara. Modeli omogućavaju adekvatno predviđanje pogodnog hemijskog i mineraloškog sastava sirovina, a takođe i osobina pečenih probnih tela [27,29,31,142].

Za ispitivanje ponašanja velikog broja promenljivih najčešće se u statistici primenjuje ANOVA, koja testira međusobni odnos varijansi promenljivih i varijansi svake promenljive posebno. ANOVA se primenjuje za analizu podataka radi određivanja varijanse svake promenljive na osnovu sume kvadrata (*sum of squares* – SOS) i za poređenje srednjih vrednosti SOS zajedno sa F-testom. Ova analiza je pogodna za primenu u industriji jer omogućava poređenje velikog broja uzoraka, a uz to je adaptirana za testiranje varijanse eksperimentalnog dizajna. Unutrašnji varijabilitet svake promenljive je zbir kvadrata odstupanja svake njene pojedinačne vrednosti od aritmetičke sredine. Sabiranjem varijansi svih promenljivih dobija se ukupni unutrašnji varijabilitet. Varijabilitet između različitih parametara predstavlja zbir kvadrata odstupanja aritmetičkih sredina promenljivih od zajedničke aritmetičke sredine pomnoženih brojem članova u grupi. Varijanse unutar promenljive i između više promenljivih se izračunavaju preko broja stepena slobode. Za varijabilitet između više promenljivih stepen slobode iznosi  $k-1$ , gde je  $k$  - broj promenljivih. Za varijabilitet

jedne promenljive stepen slobode iznosi  $n-k$ , gde je  $n$  - ukupan broj jedinica posmatranja. Varijansa međusobnog varijabiliteta posmatranih promenljivih se izračunava kao količnik varijabiliteta između promenljivih i stepena slobode ( $k-1$ ), dok se varijansa jedne promenljive određuje kao odnos ukupnog varijabiliteta i stepena slobode ( $n-k$ ). Količnik dvaju varijansi daje F-vrednost, nazvanu po statističaru Fišeru (*Fisher*). Ukoliko je F-vrednost statistički značajna to znači da se ispitivane grupe ne ponašaju kao da pripadaju istom skupu ili populaciji [37].

SOP modeli su formirani na osnovu podataka prikupljenih eksperimentalnim merenjima, pri čemu je za svaki od izlaza ( $Y_k$ ) razvijena jednačina na osnovu ulaznih promenljivih ( $X_k$ ) kojih ima 10, pa iteracija ( $i$ ) ide od 1 - 10:

$$Y_k = \beta_{k0} + \sum_{i=1}^{10} \beta_{ki} X_i + \sum_{i=1}^{10} \beta_{kii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{10} \sum_{j=i+1}^{10} \beta_{kij} X_i X_j \quad (3.1)$$

pri čemu su:  $\beta_{kn}$  regresione konstante ( $\beta_{kn} = \beta_{ko}, \beta_{ki}, \beta_{kii}, \beta_{kij}$ );  $Y_k$ , izlazne promenljive (*CSB, CSC, WAT, WAB, WAC, FS, WLFT, WLFB, WLFC* i *VMC*); dok  $X_k$  predstavljaju sadržaj oksida ili minerala (u mas. %), i temperaturu pečenja ( $X_k = X_i, X_j$ ). Regresioni matematički modeli su dobijeni posebno za svaku zavisnu promenljivu, pri čemu su uzimani u obzir samo statistički značajni članovi SOP modela, na nivou  $p < 0,05$ , na granici poverenja od 95 %. Analiza varijanse SOP modela ukazuje na značajnost i nivo uticaja ulaznih promenljivih na izlazne vrednosti tehnoloških parametara procesa, određuje međusobne odnose ulaznih veličina i predstavlja njihov kombinovani efekat na izlaze, time omogućujući detaljnije istraživanje parametara od interesa.

Pri razvijanju ANN modela se, prema preporuci tvoraca programa StatSoft Statistica, baza podataka nasumično deli na podatke za: učenje (60 %), proveru (20 %) i testiranje neuronske mreže (20 %). Deo podataka koji služe za proveru koristi se za testiranje performanse mreže u toku procesa učenja, kao indikatora nivoa generalizacije i momenta kada je taj proces završen. Podaci za testiranje služe za ispitivanje sposobnosti generalizacije mreže. Neuronske mreže su sistemi sastavljeni od više jednostavnih elemenata (neurona) koji istovremeno obrađuju podatke. Funkcije koje su

ANN u stanju da obrađuju zavise od strukture mreže, a obrada podataka se izvodi u neuronima. Veštačke mreže “uče” iz setova podataka na osnovu kojih se formira algoritam metodom proba-greška, pri čemu se podešavaju propusni (tzv. težinski) koeficijenti između neurona. Obučavanje neuronskih mreža se svodi na učenje iz primera, kojih bi trebalo da bude što više kako bi ANN bila preciznija. Podaci iz skupa za učenje se periodično propuštaju kroz mreže, a kasnije se dobijene vrednosti upoređuju sa očekivanim i poboljšavaju menjanjem težinskih koeficijenata.

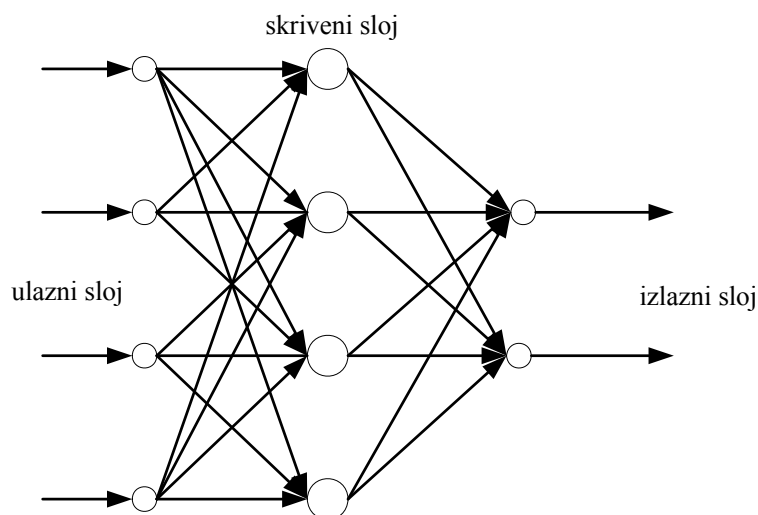
Zbog zahteva algoritma koji se koristi u proračunu ANN, ulazni i izlazni podaci se uobičajeno normalizuju korišćenjem jednačine 3.2 u kojoj je  $q_i$   $i$ -ti član koji predstavlja izmerene vrednosti  $CSB$ ,  $CSC$ ,  $WAT$ ,  $WAB$ ,  $WAC$ ,  $FS$ ,  $WLFT$ ,  $WLFB$ ,  $WLFC$  i  $VMC$ .

$$q_{i\,norm.} = \frac{q_i - \min(q_i)}{\max(q_i) - \min(q_i)} \quad (3.2)$$

Normalizovane promenljive imaju vrednosti između 0 i 1, i nemaju nikakvo fizičko značenje. Svrha ovih transformacija je promena raspodele ulaznih promenljivih kako bi se bolje uklopila u raspodelu previđenih izlaza. Na ovaj način se ubrzava faza učenja mreže [143].

Radi razvijanja adekvatne ANN neophodno je na početku izabrati broj skrivenih slojeva i broja neurona u njima. Više skrivenih slojeva može izazvati pojavu problema lokalnih minimuma i sporije konvergencije u toku faze učenja mreže, tako da se savetuje korišćenje samo jednog sloja [144]. U ovom istraživanju su korišćeni višeslojni perceptron modeli (*Multi-Layer Perceptron* - MLP) koji se sastoje od ukupno tri sloja (ulaznog, skrivenog i izlaznog), a predstavljaju najuobičajeniju i najfleksibilniju, odnosno mrežu sa mogućnošću primene na širokom dijapazonu problema (*Slika 3.1*). Dokazano je da su ovakvi modeli pogodni za aproksimaciju nelinearnih zavisnosti, zbog čega su i korišćeni u ovom istraživanju [14,28,145,146]. Informacija se prenosi između slojeva uz pomoć prenosnih i aktivacionih funkcija. Ove funkcije su uobičajeno linearne za ulazne i izlazne slojeve, a nelinearne u skrivenom sloju. Najčešće nelinearne aktivacione funkcije koje se koriste pri računanju ANN u StatSoft Statistica program su: logaritamske, sigmoidalne, hiperboličke i tangentne funkcije; a takođe se koriste i

eksponencijalne, sinusne, softmax i Gausove funkcije. U većini primena, hiperboličke tangentne funkcije se ponašaju bolje od ostalih [14].



Slika 3.1. Šematski prikaz neuronske mreže sa tri sloja [147]

MLP neuronske mreže „uče“ korišćenjem *backpropagation* algoritma (*Levenberg–Marquardt*), odnosno algoritma povratnog prostiranja. Ova arhitektura ANN je jedna od najčešće korišćenih i proučavanih za različite inženjerske primene. Srednja kvadratna greška u izračunatoj vrednosti nekog izlaza se šalje unazad kroz sistem neurona, pri čemu dolazi do proporcionalnih promena vrednosti težinskih koeficijenata (*weights*) i netačnosti računanja (*biases*), koje se povećavaju ili smanjuju u zavisnosti od pravca greške u predviđanju izlaza u odnosu na eksperimentalnu vrednost, sa ciljem njenog minimiziranja. Kada su ove vrednosti izmenjene, ulazni podatak vezan za drugi uzorak ulazi u sistem i proces se ponavlja. Cilj je da se procesira što veći broj uzoraka u fazi učenja, kako bi se obezbedio najviši kvalitet izlaza u odnosu na ulaze kada je model razvijen, sa najnižim vrednostima SOS, čime se vrši optimizacija [14,28,143,145,147-149]. Radi izbegavanja prekomerne specijalizacije modela, primenjuje se postupak ranog zaustavljanja učenja mreže, koji je inkorporiran u postupak učenja, u trenutku kada se dobiju najmanje vrednosti SOS. Ovako dobijeni modeli tipično imaju veliku prediktivnu tačnost na skupu primera za učenje, a značajno nižu na novom nepoznatom, ili testnom skupu podataka [150].

Prvobitna procena potrebnog broja neurona se vrši na osnovu jednačine u kojoj  $x$  i  $y$  predstavljaju broj ulaznih i izlaznih neurona respektivno, dok je  $n$  broj neurona u skrivenom sloju, a  $m$  broj težinskih koeficijenata odnosno veza između slojeva u neuronskoj mreži [151,152]:

$$m = n \cdot (x + 1) + y \cdot (n + 1) \quad (3.3)$$

$m$  se okvirno može smatrati brojem uzoraka korišćenih za učenje mreže podeljenim sa 10. Preporuke su da broj skrivenih neurona bude između broja ulaza i izlaza, ili 2/3 veličine ulaznog sloja plus veličina izlaznog sloja, ili manje od duplog broja ulaznih podataka [152]. Utvrđivanje odgovarajućeg broja skrivenih slojeva i neurona je jedan od najvažnijih zadataka pri dizajniranju ANN. Ovi brojevi zavise od kompleksnosti veza između ulaza i izlaza [14].

Osim vrednosti SOS, kao parametar za proveru performanse mreža korišćen je korelacioni koeficijent,  $r$ . Nakon odabira najbolje mreže, model se može implementirati korišćenjem algebarskog sistema jednačina radi predviđanja vrednosti  $CS$ ,  $WA$ ,  $FS$ ,  $WLF$  i  $VMC$ , zamenom odgovarajućih težinskih koeficijenata i koeficijenata u matricama u jednačini 3.4. Proračune je moguće izvesti u *Microsoft Office Excel*-u. Težinski koeficijenti vezani za skriveni sloj, kao i računске greške odnosno ostaci pri računanju, su grupisani u matricama  $W_1$  i  $B_1$ . Slično tome, koeficijenti koji se odnose na izlazni sloj su grupisani u matricama  $W_2$  i  $B_2$ . Ako je  $Y$  matriks izlaznih promenljivih,  $f_1$  i  $f_2$  prenosne funkcije u skrivenom i izlaznom sloju respektivno, a  $X$  matriks ulaznih promenljivih, ANN se može predstaviti na sledeći način [150]:

$$Y = f_1(W_2 \cdot f_2(W_1 \cdot X + B_1) + B_2) \quad (3.4)$$

Težinski koeficijenti prenosnih funkcija neurona u matricama  $W_1$  i  $W_2$  se određuju tokom obučavanja mreže korišćenjem optimizacije radi minimizovanja grešaka između izlaza predviđenih mrežom i eksperimentalnih podataka [151,152]. Greške se računaju na osnovu SOS i BFGS (*Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno*) algoritma, da bi se konvergencija ubrzala i stabilizovala [153].

ANN mreže predstavljaju univerzalne modele koji mogu da koriste bilo koje linearne ili nelinearne funkcije. Zbog fleksibilnosti u aproksimaciji funkcija, to su moćne metode u zadacima koji uključuju klasifikaciju modela, kao i procenu i predviđanje kontinualnih promenljivih. Međutim, glavni nedostatak ANN je teškoća u interpretaciji stečenog znanja na osnovu modela. Ukratko, ANN model funkcioniše kao „crna kutija“, odnosno ne govori o tome kako su dobijeni izlazi u modelu niti na koji način ulazi utiču na izlaze [154]. Pošto verodostojnost nekog programa često zavisi od mogućnosti da se zaključci do kojih se dođe protumače, neophodno je dodatno uraditi i takvu analizu kod ANN [143,155]. *Sensitivity* analiza se sprovodi radi proučavanja uticaja posmatranih ulaznih promenljivih, nesigurnosti dobijenih modela i opšteg ponašanja ANN [14,156]. Ona je takođe korisna da se utvrdi koliko su modeli „osetljivi“ na promene vrednosti parametara modela i na promene u strukturi modela. Ova analiza predstavlja jednostavan i koristan alat za procenu ponašanja sistema, te ima široku primenu u nauci i inženjerstvu. Velika osetljivost na malu promenu nekog parametra sugerise da će se izlaz drastično promeniti [143]. Modeli dobijeni u ovom istraživanju su testirani pomoću *sensitivity* analize da bi se utvrdilo da li će i pod kojim uslovima doći do grešaka u predviđanju izlaznih promenljivih. Osim pomenutog, ova analiza je omogućila utvrđivanje uticaja sadržaja makro oksida i minerala na posmatrane izlaze.

### **3.1.1. Uticaj sadržaja makro oksida**

#### **3.1.1.1. SOP model**

U *Tabeli 3.1.* prikazane su izlazne (zavisne) promenljive u funkciji nezavisnih promenljivih dobijene regresionom analizom. ANOVA je urađena da pokaže značaj uticaja ulaznih na izlazne promenljive. Uticaj promenljivih je kvantifikovan uz pomoć SOS, dok je pouzdanost modela određivana pomoću koeficijenta determinacije,  $r^2$ . Sve promenljive koje su ušle u analizu su pokazale značajan uticaj na izlaze, bilo u vidu lineranih ili kvadratnih članova, ili u obliku

proizvoda dve promenljive. SOP modeli su pokazali visoke vrednosti  $r^2$  (0,897 – 0,913 za *CS*, 0,942 – 0,962 za *WA*, 0,928 za *FS*, 0,988 – 0,991 za *WLF* i 0,941 u slučaju *VMC*). Od svih posmatranih parametara koji karakterišu finalni proizvod, najveću osetljivost na hemijski sastav pokazali su *CS* i *WA*, Prilog 3 [27,29].

Čvrstoća na pritisak je značajno uslovljena većinom ispitivanih procesnih parametara: sadržajem makro oksida ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$  i  $\text{TiO}_2$ ), i temperaturom pečenja, kao što se vidi iz ANOVA tabele (Tabela 3.1), a najuticajniji su kvadratni članovi jednačine, kao i članovi proizvoda (kombinovani uticaj) [11]. Parametri koji najviše utiču na čvrstoću, koji su statistički značajni na nivou  $p < 0,05$  (nivo poverenja od 95 %), su kvadratni članovi temperature i sadržaja  $\text{CaO}$ , pri čemu na *CSB* najviše utiče sadržaj kalcita, a na *CSC* temperatura pečenja. Treći član po uticajnosti na *CS* je u oba slučaja  $\text{SiO}_2 \times \text{CaO}$ . Kod *CSC* je ANOVA analiza za većinu posmatranih parametara pokazala veće vrednosti nego kod *CSB*, potvrđujući time već poznatu činjenicu da se čvrstoća na pritisak kod kockica drastičnije menja nego kod blokčića, i to posebno sa temperaturom pečenja. Kod svih izlaznih parametara temperatura pečenja ima značaj uticaj (kvadratni član), ali daleko manji nego kod *CS*. Kvadratni član  $\text{SiO}_2$  je takođe značajan za čvrstoću na pritisak. Kao što je već zaključeno, u sirovinama iz Srbije se veći deo silicijuma nalazi u slobodnoj formi, u obliku kvarca, a manji deo u okviru glinenih minerala (Poglavlje 2). Kvarc u većoj količini snižava čvrstoću keramičkog tela, i čak može uzrokovati topljenje proizvoda [18,102]. Sa porastom temperature nastaje sve veća količina tečne faze, a dolazi i do pada viskoznosti. Poroznost se smanjuje, skupljanje je sve veće, a raste i gustina matriksa. Takođe, manje pore se spajaju i grade veće. Ove pojave su povezane i sa razgradnjom ilita i hlorita [11,17]. Istovremeno, u tečnoj fazi dolazi do stvaranja gasa, čiji jedan deo ostaje zarobljen u materijalu stvarajući zatvorenu poroznost, čime se smanjuje gustina [78]. Važno je napomenuti da krupne čestice kvarca, posebno zbog alotropske modifikacije na oko 573 °C, tokom hlađenja negativno utiču na čvrstoću na pritisak usled velikog skupljanja i odvajanja od okolnog matriksa [17]. Takođe, u slučaju gustog, dobro sinterovanog materijala, do destrukcije uglavnom dolazi u staklastoj fazi, ili na granicama zrna [157].



Tabela 3.1. Analiza varijanse (ANOVA) za izlazne promenljive – SOP modeli

	Član	dF	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
Linearni članovi	SiO <sub>2</sub>	1	107,7*	370,0*	0,08 <sup>nz</sup>	4,77 <sup>nz</sup>	0,24 <sup>nz</sup>	8,60*	6,21*	20,42*	33,14*	0,07*
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1344,4*	959,2*	127,71*	196,67*	162,78*	87,00*	11,03*	18,85*	21,47*	0,00 <sup>nz</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	319,2*	963,4*	0,00 <sup>nz</sup>	5,65**	1,76 <sup>nz</sup>	10,63*	5,80*	14,13*	20,36*	0,03*
	CaO	1	607,8*	2420,4*	1,57 <sup>nz</sup>	16,24*	3,68**	0,99*	0,57*	6,28*	7,51*	0,02*
	MgO	1	1961,9*	5673,1*	104,97*	151,74*	177,81*	0,16 <sup>nz</sup>	2,24*	6,65*	30,90*	0,01*
	Na <sub>2</sub> O	1	2713,6*	1322,6*	554,93*	425,50*	560,41*	0,01 <sup>nz</sup>	68,22*	100,60*	39,91*	0,01*
	K <sub>2</sub> O	1	964,5*	3389,1*	4,83 <sup>nz</sup>	0,04 <sup>nz</sup>	4,68**	13,82*	1,34*	1,22*	4,11*	0,00 <sup>nz</sup>
	MnO	1	47,7**	1240,5*	0,64 <sup>nz</sup>	3,49 <sup>nz</sup>	2,96 <sup>nz</sup>	0,09 <sup>nz</sup>	14,98*	16,04*	6,00*	0,00 <sup>nz</sup>
	TiO <sub>2</sub>	1	599,9*	1963,9*	7,25 <sup>nz</sup>	4,73 <sup>nz</sup>	9,82*	81,21*	7,96*	10,39*	0,00 <sup>nz</sup>	0,00 <sup>nz</sup>
	T	1	1053,7*	1365,1*	104,46*	193,02*	346,40*	0,06 <sup>nz</sup>	14,29*	16,37*	8,97*	0,03*
Kvadratni članovi	SiO <sub>2</sub>	1	1575,0*	8854,3*	236,99*	262,18*	301,25*	25,05*	4,90*	8,91*	9,50*	0,04*
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	4,0 <sup>nz</sup>	331,2*	44,69*	67,11*	55,42*	13,85*	5,58*	3,05*	1,18*	0,00 <sup>nz</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	243,6*	827,4*	7,42*	24,65*	14,71*	52,81*	0,68*	0,41**	3,70*	0,02*
	CaO	1	6701,3*	20617,9*	679,53*	670,11*	776,17*	0,30 <sup>nz</sup>	2,09*	5,85*	1,63*	0,20*
	MgO	1	1443,0*	3274,7*	128,96*	131,65*	196,09*	4,73*	3,15*	4,26*	24,52*	0,01*
	Na <sub>2</sub> O	1	0,8 <sup>nz</sup>	15,4 <sup>nz</sup>	27,05*	37,55*	25,39*	17,80*	0,98*	10,07*	1,90*	0,01*
	K <sub>2</sub> O	1	115,4*	1090,6*	108,08*	145,44*	113,89*	0,72*	0,02 <sup>nz</sup>	4,50*	5,31*	0,13*
	MnO	1	185,6*	476,7*	99,89*	102,67*	75,85*	0,97*	13,35*	32,29*	18,95*	0,02*
	TiO <sub>2</sub>	1	522,2*	121,9 <sup>nz</sup>	47,77*	63,13*	66,33*	2,18*	0,63*	0,12 <sup>nz</sup>	0,02 <sup>nz</sup>	0,13*
	T	1	6502,1*	41969,3*	30,58*	89,21*	594,43*	3,31*	20,48*	11,27*	3,92*	0,00 <sup>nz</sup>

Tabela 3.1. Analiza varijanse (ANOVA) za izlazne promenljive – SOP modeli (nastavak)

	Član	dF	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
Članovi proizvoda	$\text{SiO}_2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$	1	90,9*	214,5*	173,88*	228,55*	221,84*	14,67*	10,61*	7,73*	3,04*	0,00 <sup>nz</sup>
	$\text{SiO}_2 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$	1	192,1*	1342,3*	5,75**	22,12*	9,72*	32,79*	2,89*	0,04 <sup>nz</sup>	2,14*	0,02*
	$\text{SiO}_2 \times \text{CaO}$	1	3981,3*	13525,2*	554,21*	563,24*	656,92*	14,01*	3,43*	9,28*	7,23*	0,14*
	$\text{SiO}_2 \times \text{MgO}$	1	1899,2*	2078,0*	163,09*	144,48*	201,11*	4,52*	3,69*	2,67*	15,99*	0,01*
	$\text{SiO}_2 \times \text{Na}_2\text{O}$	1	3600,5*	1588,5*	439,24*	352,31*	688,85*	20,76*	2,86*	19,91*	0,51*	0,00 <sup>nz</sup>
	$\text{SiO}_2 \times \text{K}_2\text{O}$	1	1567,7*	6780,7*	281,70*	322,26*	346,25*	12,54*	10,46*	2,58*	5,65*	0,10*
	$\text{SiO}_2 \times \text{MnO}$	1	165,5*	979,4*	47,10*	64,42*	43,96*	0,00 <sup>nz</sup>	6,59*	2,99*	0,29**	0,04*
	$\text{SiO}_2 \times \text{TiO}_2$	1	455,2*	28,6 <sup>nz</sup>	203,38*	262,30*	294,12*	0,60**	13,06*	12,08*	0,00 <sup>nz</sup>	0,01*
	$\text{SiO}_2 \times \text{T}$	1	1164,4*	561,3*	76,16*	109,99*	72,92*	1,15*	8,20*	13,68*	6,37*	0,25*
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$	1	821,1*	100,4	152,02*	244,38*	179,95*	116,80*	0,47**	0,2 <sup>nz</sup>	0,26 <sup>nz</sup>	0,03*
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{CaO}$	1	57,2**	44,3 <sup>nz</sup>	159,61*	206,54*	188,33*	30,24*	11,16*	6,75*	1,21*	0,00 <sup>nz</sup>
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{MgO}$	1	439,5*	1670,0*	31,57*	18,36*	30,20*	0,39 <sup>nz</sup>	2,64*	0,61*	8,81*	0,01*
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Na}_2\text{O}$	1	80,0*	3,8 <sup>nz</sup>	68,23*	32,92*	100,27*	15,74*	0,93*	13,60*	1,95*	0,22*
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{K}_2\text{O}$	1	601,5*	1156,8*	258,44*	369,50*	331,16*	24,40*	3,13*	0,39**	0,05 <sup>nz</sup>	0,07*
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{MnO}$	1	26,1 <sup>nz</sup>	428,3*	50,65*	59,81*	53,79*	0,06 <sup>nz</sup>	0,32 <sup>nz</sup>	1,05*	3,42*	0,03*
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{TiO}_2$	1	2,9 <sup>nz</sup>	977,0*	53,85*	77,99*	87,72*	14,28*	4,88*	4,49*	0,04 <sup>nz</sup>	0,02*
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{T}$	1	1658,6*	4646,5*	21,13*	43,46*	42,90*	4,02*	16,30*	9,92*	5,85*	0,31*

**Nastavak: Tabela 3.1. Analiza varijanse (ANOVA) za izlazne promenljive – SOP modeli (nastavak)**

	Član	dF	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
Članovi proizvoda	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{CaO}$	1	843,7*	3732,3*	1,46 <sup>nz</sup>	15,37*	2,98 <sup>nz</sup>	1,81*	1,76*	0,13 <sup>nz</sup>	1,24*	0,01*
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{MgO}$	1	2235,7*	5517,1*	109,19*	135,16*	166,29*	0,49**	0,08 <sup>nz</sup>	1,33*	10,34*	0,00 <sup>nz</sup>
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{Na}_2\text{O}$	1	3510,8*	1980,1*	476,42*	398,16*	508,37*	0,66**	32,73*	45,21*	10,85*	0,00 <sup>nz</sup>
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{K}_2\text{O}$	1	647,3*	3980,4*	1,79 <sup>nz</sup>	3,02 <sup>nz</sup>	0,03 <sup>nz</sup>	60,02*	1,95*	1,78*	0,59*	0,01*
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{MnO}$	1	181,9*	4402,0*	3,59 <sup>nz</sup>	1,52 <sup>nz</sup>	1,85 <sup>nz</sup>	9,33*	22,36*	14,20*	3,79*	0,00 <sup>nz</sup>
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{TiO}_2$	1	352,1*	858,2*	1,05 <sup>nz</sup>	0,41 <sup>nz</sup>	2,48 <sup>nz</sup>	110,42*	3,88*	5,15*	0,83*	0,03*
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{T}$	1	19,9 <sup>nz</sup>	56,7 <sup>nz</sup>	24,27*	72,33*	102,00*	20,12*	0,30 <sup>nz</sup>	0,71*	0,01 <sup>nz</sup>	0,00 <sup>nz</sup>
	$\text{CaO} \times \text{MgO}$	1	1771,1*	4731,5*	94,79*	97,16*	129,04*	12,42*	2,51*	1,72*	14,85*	0,00 <sup>nz</sup>
	$\text{CaO} \times \text{Na}_2\text{O}$	1	3113,0*	2339,5*	590,18*	491,55*	690,27*	6,12*	28,94*	67,17*	16,79*	0,00 <sup>nz</sup>
	$\text{CaO} \times \text{K}_2\text{O}$	1	1732,0*	5438,9*	321,47*	368,11*	372,26*	0,87*	1,13*	0,03 <sup>nz</sup>	0,27 <sup>nz</sup>	0,09*
	$\text{CaO} \times \text{MnO}$	1	230,6*	12,0 <sup>nz</sup>	83,61*	106,94*	75,94*	1,22*	3,72*	0,76*	3,10*	0,02*
	$\text{CaO} \times \text{TiO}_2$	1	94,7*	81,7 <sup>nz</sup>	185,62*	263,94*	303,39*	3,77*	15,79*	13,98*	0,64*	0,01*
	$\text{CaO} \times \text{T}$	1	236,1*	74,4 <sup>nz</sup>	68,05*	86,94*	40,04*	4,44*	13,48*	13,96*	3,24*	0,38*
	$\text{MgO} \times \text{Na}_2\text{O}$	1	844,8*	54,2 <sup>nz</sup>	8,95*	0,21 <sup>nz</sup>	61,29*	9,95*	25,30*	7,97*	7,19*	0,02*
	$\text{MgO} \times \text{K}_2\text{O}$	1	105,4*	371,2*	15,49*	23,16*	16,69*	15,56*	4,31*	1,28*	0,39*	0,03*
	$\text{MgO} \times \text{MnO}$	1	38,5 <sup>nz</sup>	1651,2*	9,12*	0,71 <sup>nz</sup>	0,84 <sup>nz</sup>	0,19 <sup>nz</sup>	0,10 <sup>nz</sup>	5,63*	8,83*	0,01*
	$\text{MgO} \times \text{TiO}_2$	1	12,4 <sup>nz</sup>	31,5 <sup>nz</sup>	5,84**	11,47*	18,78*	4,60*	0,41**	0,41**	2,19*	0,00 <sup>nz</sup>
	$\text{MgO} \times \text{T}$	1	587,8*	1256,0*	23,88*	64,26*	16,94*	0,03 <sup>nz</sup>	6,06*	2,99*	11,62*	0,06*

Nastavak: Tabela 3.1. Analiza varijanse (ANOVA) za izlazne promenljive – SOP modeli (nastavak)

	Član	dF	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
Članovi proizvoda	Na <sub>2</sub> O × K <sub>2</sub> O	1	143,7*	38,1 <sup>nz</sup>	25,17*	10,82*	68,12*	13,30*	0,65*	1,01*	0,19 <sup>nz</sup>	0,04*
	Na <sub>2</sub> O × MnO	1	1589,8*	2058,6*	75,44*	38,28*	75,19*	0,23 <sup>nz</sup>	7,38*	7,16*	8,82*	0,01*
	Na <sub>2</sub> O × TiO <sub>2</sub>	1	140,7*	332,3*	5,62**	15,72*	3,87**	3,81*	2,26*	8,67*	2,08*	0,00 <sup>nz</sup>
	Na <sub>2</sub> O × T	1	186,7*	3341,2*	30,74*	103,36*	5,74*	43,69*	0,81*	2,15*	0,00 <sup>nz</sup>	0,01*
	K <sub>2</sub> O × MnO	1	171,1*	321,8*	248,95*	294,12*	189,57*	2,71*	1,84*	0,04 <sup>nz</sup>	15,15*	0,06*
	K <sub>2</sub> O × TiO <sub>2</sub>	1	1037,4*	0,2 <sup>nz</sup>	259,79*	351,85*	414,10*	70,20*	16,34*	20,65*	0,26 <sup>nz</sup>	0,00 <sup>nz</sup>
	K <sub>2</sub> O × T	1	546,4*	3555,5*	0,65 <sup>nz</sup>	13,94*	5,46*	3,93*	2,29*	4,75*	0,23*	0,17*
	MnO × TiO <sub>2</sub>	1	26,1 <sup>nz</sup>	85,7 <sup>nz</sup>	7,26**	24,18*	14,99*	27,73*	1,49*	2,00*	7,50*	0,03*
	MnO × T	1	384,3*	19,8 <sup>nz</sup>	7,59*	7,36*	5,77*	2,59*	1,11*	1,41*	3,86*	0,06*
	TiO <sub>2</sub> × T	1	966,9*	108,1 <sup>nz</sup>	17,29*	19,51*	18,09*	42,51*	12,34*	9,10*	10,40*	0,01*
Greška modela	1310	20236,9 <sup>nz</sup>	62525,3 <sup>nz</sup>	2486,25 <sup>nz</sup>	2417,52 <sup>nz</sup>	1651,41 <sup>nz</sup>	231,57 <sup>nz</sup>	191,20 <sup>nz</sup>	143,47 <sup>nz</sup>	140,47 <sup>nz</sup>	1,89 <sup>nz</sup>	
<i>r</i> <sup>2</sup>		0,913	0,897	0,942	0,945	0,962	0,928	0,988	0,991	0,991	0,941	

\*Značaj pri nivou poverenja od 95 %, \*\* Značaj pri nivou poverenja od 90 %, <sup>nz</sup>Nema značaja.

Najveći efekat na  $WA$  parametre pokazao je sadržaj  $CaO$  (kvadratni član u jednačini), mada 10 - 30 puta manje nego što je to kod  $CS$ . Uticaj temperature pečenja na  $WA$  je takođe statistički značajan, ali dosta manje nego u slučaju  $CS$  [27]. Značajan uticaj kako  $CaO$ , tako i  $MgO$ , se ogleda u činjenici da njihovo prisustvo potiče iz kalcita i dolomita, koji se razlažu tokom procesa pečenja na oksid i  $CO_2$ , nakon čega ostaju pore u sistemu. Osim toga, postoji mogućnost istovremenog povećanja poroznosti i  $WA$  pečenih uzoraka, ali i čvrstoće na pritisak. Zapravo,  $CaO$  na granici zrna kalcita može da reaguje sa  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$  nastalim dehidroksilacijom glinenih minerala, i tako formira kalcijum-alumosilikate koji povećavaju čvrstoću na pritisak [17,158,159]. Prema ANOVA analizi može se zaključiti da kalcit prvenstveno reaguje sa  $SiO_2$ , s obzirom na uticaj člana  $SiO_2 \times CaO$  u SOP polinomima. Do ove pojave dolazi kod sirovina koje su bogate glinenim mineralima, što nije slučaj za većinu ispitivanih uzoraka iz Srbije. Materijali istraživani u ovoj disertaciji prosečno sadrže 22,24 % čestica veličine gline, pri čemu sadržaj varira od 0,69 % do 49,31 % (Tabela 2.7). Kod sirovina sa nižim i prosečnim sadržajem gline, kalcijum iz kalcita može delimično reagovati i nagraditi silikate, a ostatak će nakon pečenja ostati u obliku oksida, posebno ukoliko su zrna prisutna pre pečenja krupnija od 1 mm [11].  $MgO$  pokazuje slično ponašanje, prema literaturi, ali pozitivno utiče na mehaničke osobine u manjoj meri nego  $CaO$  usled slabije reaktivnosti [17], što je i potvrđeno značajnijim uticajem  $CaO$  (kvadratni članovi) na  $CS$  i  $WA$ .

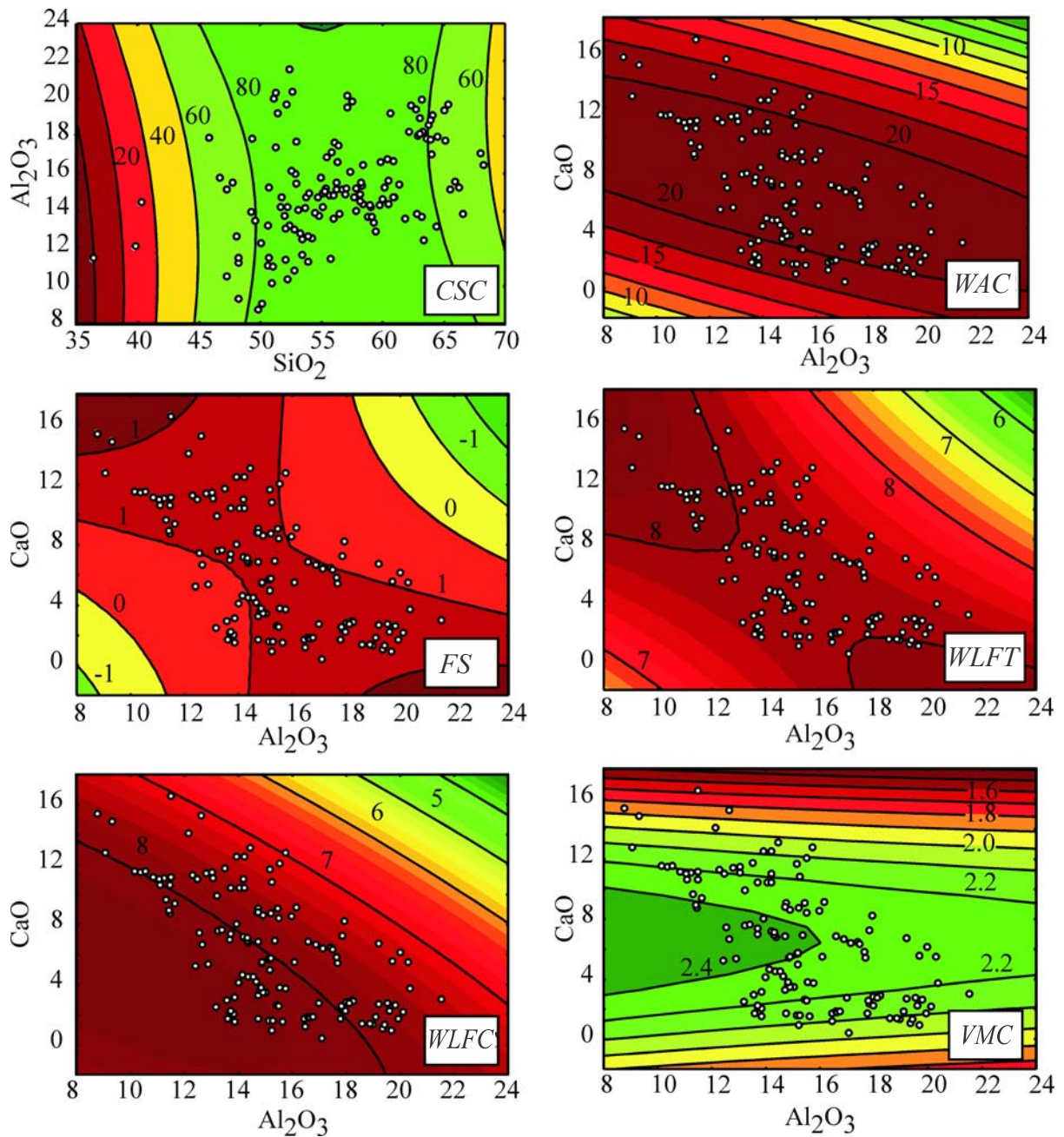
Za razliku od  $CS$  i  $WA$ , na većinu ostalih izlaznih parametara drugi makro oksidi su imali veći uticaj, dok je temperatura pečenja pokazala slabiji efekat. Najveće dejstvo su pokazali članovi  $Al_2O_3 \times Fe_2O_3$  i  $Fe_2O_3 \times TiO_2$  u slučaju  $FS$ , odnosno sadržaj glinenih minerala. Sledeći po jačini značajan uticaj na  $FS$  uočen je kod linearnih članova  $Al_2O_3$  i  $TiO_2$ . Stoga se zaključuje da je parametar  $FS$  najosetljiviji na sadržaj ilita i hlorita (čamozita), ali takođe i na prisustvo hematita/rutila. Prisustvo smektita je detektovano u većini uzoraka, a kaolinit samo u 48 njih, u malim količinama. Značajan uticaj sadržaja ovih glinenih minerala se ogleda u članu  $SiO_2 \times Al_2O_3$ . Uticaj  $CaO$ , prema ANOVA analizi, je najizraženiji u proizvodima članova, i to  $Al_2O_3 \times CaO$ ,  $SiO_2 \times CaO$  i  $CaO \times MgO$ , čime je pokazana zavisnost  $FS$  od sadržaja anortita, montmorilonita i dolomita. Na osnovu analize varijansi SOP modela, može se zaključiti da je fino

granulisani kalcit kod većine uzoraka reagovao sa  $\text{SiO}_2$ , s obzirom na značajan uticaj članova  $\text{SiO}_2\text{xCaO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{xCaO}$ . Reakcija kalcita sa kvarcom i/ili  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , i nastankom kalcijum-silikata ili kalcijum-aluminosilikata, dovodi do porasta  $FS$  [17,27,158,159]. Temperatura pečenja je pokazala dejstvo na  $FS$  u proizvodima članova sa  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Topitelji potpomažu denzifikaciju, tako što snižavaju tačku topljenja i ubrzavaju reakciju sa silicijumom i aluminijumom [71], međutim titan je u literaturi uglavnom označen kao indiferentan [50].

Najveći uticaj na parametre  $WLF$  je pokazao sadržaj  $\text{Na}_2\text{O}$  u obliku linearnog člana, i to posebno na  $WLFB$ .  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$  značajno utiču na  $FS$ ,  $WLFT$  i  $WLFB$  u članovima koji sadrže  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , koji je takođe topitelj [17,71]. Još jedan od mogućih razloga je prisustvo getita  $\text{FeO}(\text{OH})$ , koji se razlaže na oko  $300\text{ }^\circ\text{C}$  na hematit i vodu, čime dolazi do gubitka mase [60]. Kod  $WLF$  grupe parametara,  $\text{CaO}$  je uticajniji u kombinaciji sa  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $T$  i  $\text{SiO}_2$ , nego kao linearni ili kvadratni član. Takođe je  $\text{SiO}_2$  iz kvarca i/ili glinenih minerala pokazao jako dejstvo na  $WLF$ , čime se potvrđuje nastanak kalcijum-(alumino)silikata. Zapravo, svi značajniji proizvodi u SOP polinomima ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ ) su topitelji koji, što ih je veći broj prisutan i u što većoj količini, snižavaju temperaturu na kojoj dolazi do vitifikacije [60,78].

Kod  $WLFC$  je situacija drugačija nego kod drugih  $WLF$  parametara: najznačajniji uticaj imaju kvadratni članovi koji se odnose na sadržaj  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , što ukazuje na to da najveći gubitak mase izaziva  $\text{Na}_2\text{O}$ , a zatim kvarc i glineni minerali.

Temperatura pečenja ( $T$ ) je pokazala opadajući uticaj na  $WLFT$  u nizu: kvadranti član  $T$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{xT}$  i linearni član  $T$ . Proizvodi oblikovani u vidu pločica su najosetljiviji na temperaturu pečenja, vezano za gubitak mase u pečenju, a razlog za to je najveća površina koja je izložena uslovima u peći. Opadajući uticaj  $T$  na  $WLFB$  je u sledećem nizu:  $T$  (linearni član),  $\text{CaOxT}$  i  $\text{SiO}_2\text{xT}$ . Parametri vezani za gubitak mase u pečenju su pokazali kombinovane efekte primenjene temperature i sadržaja  $\text{CaO/SiO}_2$ , sa čijim porastom i sami blago rastu. Šuplji blokčići su pokazali osetljivost na  $T$ , ali manju nego pločice, a uticaj je takođe kombinovan sa sadržajem kalcita i kvarca. Uticaj  $T$  na  $WLFC$  opada u nizu:  $\text{MgOxT}$ ,  $\text{TiO}_2\text{xT}$  i  $T$  (linearni član), *Slika 3.2*.



**Slika 3.2.** Neki od najuticajnijih ulaznih parametara u SOP modelima

Uticaj proučavanih ulaznih parametara na izlaze je najmanji u slučaju *VMC* (vrednosti ispod 0,5), a opada u nizu:  $\text{CaO}_x\text{T}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{xT}$ ,  $\text{SiO}_2\text{xT}$  i  $\text{CaO}$  (linearni član). Na gustinu pečenog materijala najviše utiče sadržaj karbonata i primenjena temperatura, ali takođe i sadržaj glinenih minerala i mogućnost denzifikacije. Najvažniji uticaji sadržaja makro oksida na proučavane izlaze su prikazani na *Slici 3.2*.

Rezidualna varijansa je u *Tabeli 3.1.* označena kao greška modela, a predstavlja meru neslaganja sa eksperimentalnim merenjima, odnosno doprinose drugih članova koji nisu uključeni u SOP model. Stastički značajna razlika između rezultata dobijenim matematički i eksperimentalno bi pokazala neadekvatnost dobijenog modela. U tabeli se vidi da su svi modeli pokazali devijacije koje nemaju statistički značaj, čime je dokazano da su oni adekvatni i tačni. Koeficijenti determinacije,  $r^2$  pokazuju udeo varijabilnosti testiranih izlaza, a izračunati su na osnovu regresione analize. Visoke vrednosti ovog koeficijenta takođe ukazuju da se eksperimentalni podaci zadovoljavajuće i statistički značajno poklapaju sa matematičkim modelima. Dobijene  $r^2$  vrednosti za *CSB* (0,927), *CSC* (0,926), *WAT* (0,948), *WAB* (0,951) i *WAC* (0,967), *FS* (0,928), *WLFT* (0,988), *WLFB* (0,991), *WLFC* (0,991) i *VMC* (0,941) su veoma zadovoljavajuće jer dokazuju dobro uklapanje modela i eksperimentalnih rezultata. Na *Slici 3.2.* pokazana je zavisnost posmatranih izlaza od izabranih, najuticajnijih, ulaza [142]. Regresioni koeficijenti za SOP modele dobijeni na osnovu *jednačine 3.1*, koji se mogu koristiti za predviđanje vrednosti izlaza ako je poznat sadržaj makro oksida u opekarskim sirovinama, prikazani su u *Tabeli 6.9.* (*Prilog 2*).

### 3.1.1.2. Veštačke neuronske mreže

U ovom istraživanju broj skrivenih neurona je varirao od  $n = 5 - 13$ , što je predloženo korišćenim programom (StatSoft Statistica). Bilo je  $x = 10$  ulaza,  $y = 10$  izlaza, i  $m = 115 - 283$  težinskih koeficijenata (u zavisnosti od broja  $n$ ). Za modelovanje ANN korišćen je BFGS algoritam, koji je ugrađen u korišćeni program. Rezultati za *CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB*, *WAC*, *FS*, *WLFT*, *WLFB*, *WLFC* i *VMC* tokom testiranja sa pet do trinaest neurona u skrivenom sloju su prikazani u *Tabeli 3.2.* Identična funkcija (*Tabela 3.2.*) je prenosna funkcija koja je jednaka jedinici, što znači da je vrednost ulaza jednaka izlazu.



**Tabela 3.2.** ANN modeli razvijeni na osnovu sadržaja makro oksida u ispitivanim opekarskim siovinama

Br.	Ime mreže	$r^2$			SOS (greška)			Aktivaciona funkcija	
		Uč.*	Test.	Valid.	Uč.	Test.	Valid.	Skrivena	Izlazna
1.	MLP 10-5-10	0.896	0.890	0.892	0.019	0.020	0.020	Tangens	Logaritamska
2.	MLP 10-13-10	0.946	0.942	0.944	0.010	0.012	0.012	Tangens	Eksponecijalna
3.	MLP 10-6-10	0.901	0.899	0.902	0.016	0.017	0.017	Eksponecijalna	Logaritamska
4.	MLP 10-13-10	0.949	0.939	0.943	0.010	0.011	0.011	Tangens	Tangens
5.	MLP 10-13-10	0.949	0.939	0.944	0.010	0.012	0.011	Logaritamska	Tangens
6.	MLP 10-9-10	0.943	0.938	0.938	0.011	0.012	0.013	Eksponecijalna	Identična
7.	MLP 10-10-10	0.942	0.936	0.939	0.011	0.013	0.012	Tangens	Identična
8.	MLP 10-11-10	0.939	0.936	0.930	0.012	0.013	0.014	Eksponecijalna	Tangens
9.	MLP 10-7-10	0.923	0.912	0.913	0.015	0.017	0.018	Logaritamska	Eksponecijalna
10.	MLP 10-13-10	0.946	0.941	0.941	0.011	0.012	0.012	Tangens	Eksponecijalna

\* Uč. – učenje mreže, Test. – testiranje, Valid. - validacija

Tabela 3.3. prikazuje  $r^2$  vrednosti za svaku od proučavanih promenljivih tokom faza učenja, testiranja i validacije. Korišćeni MLP su označeni u StatSoft Statistica programu na sledeći način: nakon oznake MLP sledi broj ulaza, broj neurona u skrivenom sloju, a zatim broj izlaza. Optimalni broj skrivenih neurona je izabran minimiziranjem razlika između vrednosti predviđenih mrežom i onih eksperimentalno dobijenih. Kao indikatori performanse mreža korišćene su sume koeficijena determinacije,  $r^2$ , kao i sume SOS između merenih i izračunatih izlaza za svaku dobijenu ANN, tokom faza učenja, testiranja i validacije. Utvrđeno je da je optimalni broj skrivenih neurona 13 (mreža br. 4, oznake MLP 10-13-10).

SOS vrednosti su korišćene i kao kriterijum za terminaciju iteracije mreže, što je podrazumevano u korišćenom programu. Čim SOS počne da raste, zaustavlja se faza „učenja“ mreže, a ako do toga ne dođe ova faza se završava nakon fiksnog broja ciklusa [14]. Primećeno je da veći broj neurona povećava kompleksnost ANN strukture, ali značajno ne poboljšava ponašanje mreže [153], jer je u fazi testiranja mreža br. 4 (MLP 10-13-10) imala  $r^2=0,949$  i  $SOS=0,010$ , dok je mreža br. 6 (MLP 10-9-10) pokazala  $r^2=0,943$  i  $SOS=0,011$ , Tabela 3.2.

**Tabela 3.3.** Koeficijenti determinacije,  $r^2$ , između eksperimentalno dobijenih i izračunatih izlaza tokom faza učenja, testiranja i validacije

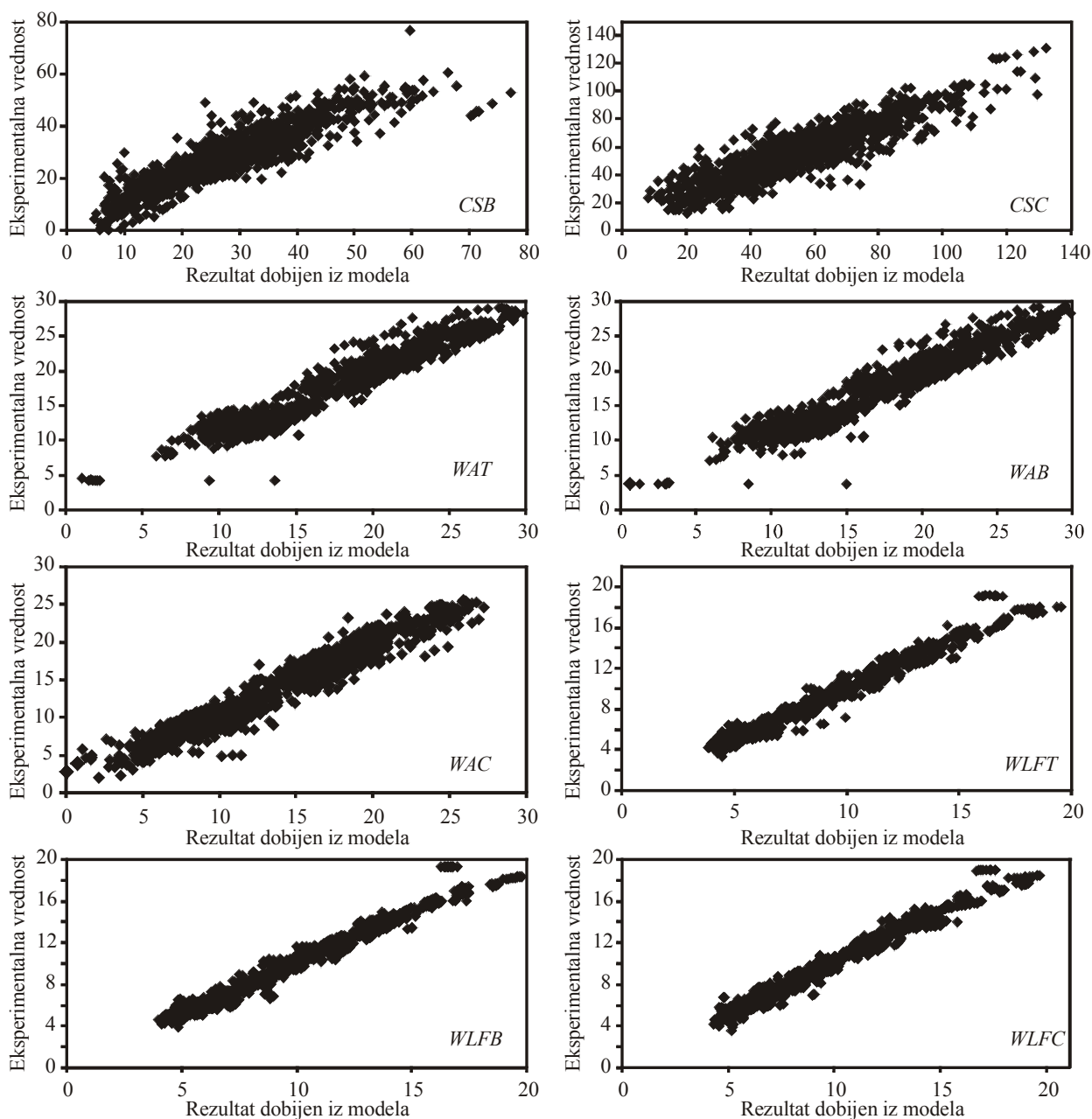
		Učenje									
	Ime mreže	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
1.	MLP 10-5-10	0,822	0,768	0,925	0,921	0,920	0,774	0,979	0,982	0,976	0,895
2.	MLP 10-13-10	0,913	0,895	0,959	0,960	0,965	0,882	0,986	0,988	0,987	0,919
3.	MLP 10-6-10	0,884	0,827	0,937	0,938	0,945	0,630	0,982	0,981	0,979	0,903
4.	MLP 10-13-10	0,912	0,906	0,962	0,962	0,972	0,881	0,987	0,989	0,989	0,925
5.	MLP 10-13-10	0,915	0,909	0,959	0,959	0,965	0,897	0,989	0,991	0,990	0,914
6.	MLP 10-9-10	0,909	0,889	0,952	0,953	0,962	0,900	0,983	0,987	0,985	0,912
7.	MLP 10-10-10	0,906	0,878	0,950	0,951	0,959	0,898	0,987	0,989	0,986	0,921
8.	MLP 10-11-10	0,894	0,882	0,947	0,949	0,954	0,880	0,987	0,990	0,989	0,917
9.	MLP 10-7-10	0,870	0,851	0,931	0,935	0,930	0,863	0,981	0,982	0,981	0,906
10.	MLP 10-13-10	0,913	0,914	0,955	0,955	0,958	0,876	0,985	0,988	0,987	0,926
		Testiranje									
	Ime mreže	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
1.	MLP 10-5-10	0,858	0,748	0,928	0,923	0,927	0,697	0,979	0,984	0,980	0,880
2.	MLP 10-13-10	0,929	0,866	0,958	0,961	0,974	0,868	0,983	0,987	0,984	0,914
3.	MLP 10-6-10	0,913	0,778	0,944	0,945	0,955	0,620	0,980	0,980	0,975	0,897
4.	MLP 10-13-10	0,902	0,879	0,963	0,962	0,973	0,839	0,984	0,987	0,987	0,913
5.	MLP 10-13-10	0,906	0,880	0,954	0,953	0,968	0,865	0,986	0,989	0,987	0,906
6.	MLP 10-9-10	0,912	0,873	0,959	0,960	0,970	0,846	0,982	0,987	0,983	0,913
7.	MLP 10-10-10	0,915	0,850	0,947	0,946	0,966	0,872	0,984	0,986	0,983	0,914
8.	MLP 10-11-10	0,890	0,861	0,952	0,952	0,961	0,869	0,984	0,990	0,988	0,914
9.	MLP 10-7-10	0,893	0,808	0,926	0,932	0,931	0,789	0,978	0,982	0,979	0,901
10.	MLP 10-13-10	0,927	0,890	0,957	0,959	0,965	0,833	0,981	0,987	0,986	0,923
		Validacija									
	Ime mreže	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
1.	MLP 10-5-10	0,855	0,783	0,925	0,924	0,915	0,710	0,973	0,978	0,971	0,885
2.	MLP 10-13-10	0,939	0,889	0,954	0,958	0,965	0,864	0,983	0,986	0,982	0,916
3.	MLP 10-6-10	0,880	0,800	0,933	0,936	0,941	0,688	0,981	0,981	0,976	0,903
4.	MLP 10-13-10	0,906	0,904	0,967	0,968	0,971	0,847	0,985	0,988	0,987	0,910
5.	MLP 10-13-10	0,909	0,916	0,957	0,958	0,962	0,863	0,988	0,990	0,988	0,907
6.	MLP 10-9-10	0,915	0,888	0,954	0,957	0,959	0,855	0,979	0,984	0,980	0,909
7.	MLP 10-10-10	0,921	0,878	0,947	0,950	0,962	0,865	0,985	0,987	0,984	0,910
8.	MLP 10-11-10	0,882	0,880	0,948	0,949	0,945	0,836	0,984	0,989	0,986	0,903
9.	MLP 10-7-10	0,877	0,823	0,927	0,932	0,921	0,808	0,979	0,980	0,977	0,901
10.	MLP 10-13-10	0,931	0,917	0,946	0,948	0,953	0,837	0,982	0,986	0,983	0,926

### 3.1.1.2.1. Simulacija ANN

Osobine pečenih proizvoda, odnosno izlazi (*CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB*, *WAC*, *FS*, *WLFT*, *WLFB*, *WLFC* i *VMC*) mogu se izračunati korišćenjem jednačine 3.4., na osnovu matrica  $W_1$  i  $B_1$ , kao i matrica  $W_2$  i  $B_2$ , koje predstavljaju težinske koeficijente i greške računanja vezane za skriveni sloj. Takođe, izlazi se mogu izračunati primenom prenosnih funkcija  $f_1$  i  $f_2$  (iz Tabele 3.2) u skrivenom i izlaznom sloju respektivno, na matriks ulaznih promenljivih  $X$ , korišćenjem iste jednačine. Algebarski sistem jednačina se može jednostavno koristiti u *Microsoft Excel* programu za predviđanje izlaza. Članovi matriksa  $W_1$  i vektora  $B_1$  (predstavljani u "bias" koloni), kao i članovi  $W_2$  i vektora  $B_2$  ("bias" red) za skriveni sloj prikazani su u Tabelama 6.10. i 6.11. (Prilog 2), respektivno.

Na Slici 3.3. prikazane su simulirane krive na kojima se porede eksperimentalne i vrednosti izračunate na osnovu najbolje mreže br. 4 (MLP 10-13-10). Sa Slike 3.3, kao i iz Tabela 3.2. i 3.3. se vidi da ANN modeli mogu da se koriste za predviđanje izlaza za širok opseg vrednosti ulaza. U većini slučajeva su predviđeni rezultati bliski eksperimentalnim, mada se *CSB*, *CSC*, *FS* i *VMC* predviđaju sa manjom tačnošću nego *WAT*, *WAB*, *WAC*, *FS*, *WLFT*, *WLFB* i *WLFC*, sudeći prema  $r^2$  vrednosti, što je slučaj i kod SOP i kod ANN modela. Očigledno je problem u greškama pri merenju.

Srednja vrednost i standardna devijacija rezidualnih vrednosti izlaza su takođe analizirane. Srednje rezidualne vrednosti su: 0,257 za *CSB*; 0,206 za *CSC*; 0,024 za *WAT*; 0,015 za *WAB*; 0,005 za *WAC*; 0,004 za *FS*; 0,015 za *WLFT*; 0,012 za *WLFB*; 0,002 za *WLFC*; i 0,001 za *VMC*. Ovi rezultati su pokazali dobru aproksimaciju normalne raspodele oko nule, odnosno odnosi SD i srednjih vrednosti su niske, sa verovatnoćom od 95 % ( $2 \cdot SD$ ), što znači da ANN modeli imaju dobru sposobnost generalizacije za opsege eksperimentalnih vrednosti *CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB*, *WAC*, *FS*, *WLFT*, *WLFB*, *WLFC* i *VMC* prikazane u Tabeli 2.11. (Poglavlje 2).



**Slika 3.3.** Performansa mreže br. 4 (MLP 10-13-10) u predviđanju CSB, CSC, WAT, WAB, WAC, WLFT, WLFB i WLFC na osnovu hemijskog sadržaja

Poređenjem  $r^2$  vrednosti kod dobijenih SOP (Tabele 3.1.i 6.8) i ANN modela (Tabele 3.2 i 3.3) vidi se da su one blago niže u prvom slučaju. S obzirom na to da se kod ANN eksperimentalni podaci dele (podaci za učenje – 60 %, testiranje – 20 % i validaciju – 20 %), ukupna vrednost  $r^2$  i SOS, odnosno ocena kvaliteta mreže, određuje

se kao  $0,6 \cdot u_{\text{č.}} + 0,2 \cdot \text{test} + 0,2 \cdot \text{valid}$ , pri čemu je važnija ocena za fazu učenja (najveći deo podataka), a obraća se pažnja i na to da SOS ima što nižu vrednost. Svakako, dokazano je da se obe vrste modela mogu koristiti za predviđanje izlaza. Ovaj rezultat je u skladu sa zaključcima drugih istraživanja [151-153]. Iako su ANN kompleksniji od SOP modela (115-283 *weights-biases* za *CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB*, *WAC*, *FS*, *WLFT*, *WLFB*, *WLFC* i *VMC* modele, kod deset različitih mreža), mreže su pokazale bolje performanse usled visoke nelinearnosti razvijenih sistema [153].

### 3.1.1.2.2. Sensitivity analiza

Sa ciljem da bi se odredio odziv vrednosti ulaza na određenu promenu izlaza, urađena je *sensitivity* analiza. Veća promena u vrednosti izlaza pokazuje veću osetljivost nekog parametra u odnosu na taj ulaz [160]. Signali tzv. *belog šuma* su unošeni dodavanjem i oduzimanjem  $\pm 1\%$  od dobijenih eksperimentalnih vrednosti ulaza [161]. Beli šum ima normalnu raspodelu, uz konstantan intenzitet i frekvenciju, a upotrebljen je da bi se testirala osetljivost modela na promene ulaza, kao i greške merenja [28,161]. S obzirom na to da postoji veliki broj kombinacija (10 ulaza i 10 izlaza), primenjen je tzv. *screening* eksperimentalni dizajn sa 10 faktora [156] za testiranje mreže br. 4 (MLP 10-13-10), *Tabela 3.2*, pri čemu su ulazi posmatrani kao nezavisne promenljive. Za postojeći broj ulaza, neophodno je formirati 21 test [162]. Umesto eksperimentalno određenih vrednosti ulaza korišćene su kodirane vrednosti ( $-1$  i  $+1\%$  od ulaza), dok su nulom obeležene nepromenjene eksperimentalne vrednosti. *Tabela 3.4* prikazuje dobijeni eksperimentalni dizajn sa 21 kombinacijom, u dijagonalnoj formi. Prvi dizajn (test) sadrži kodirane vrednosti koje su zamenile prave, one koje su dobijene eksperimentalno, i predstavlja osnovni slučaj. Svaka sledeća dva modela predstavljaju uticaj po jednog ulaznog parametra na koji je primenjen šum u intervalu  $\pm 1\%$ . Na ovaj način je testiran svaki od ulaza da bi se video njihov uticaj na izlaze. Ispitana je kompletna baza podataka (1390 tačaka), na osnovu koje je dobijeno  $1390 \times 21 = 29.190$  slučajeva.

**Tabela 3.4.** Eksperimentalni dizajn za sensitivity analizu

Test br.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	....	TiO <sub>2</sub>	T
1.	0	0	0	0	....	0	0
2.-3.	±1	0	0	0	....	0	0
4.-5.	0	±1	0	0	....	0	0
6.-7.	0	0	±1	0	....	0	0
...	...	...	...	....	....	...	...
18.-19.	0	0	0	0	....	0	0
19.-20.	0	0	0	0	....	±1	0
20.-21.	0	0	0	0	....	0	±1

Uticaj promene ulaza na vrednosti izlaza je prikazan u *Tabeli 3.5.* na osnovu SOS vrednosti izračunatih poređenjem vrednosti predviđenih modelom sa ili bez primene belog šuma, za 21 dobijenu kombinaciju. SOS vrednosti, izračunate iz kvadrata razlike izlaza kada je ulazima dodavan šum i bez šuma, se nalaze u nivou eksperimentalne greške. Većina osobina proizvoda je pokazala da je osetljiva na temperaturu pečenja, što je i očekivano s obzirom na korišćeni raspon ove promenljive. *CSB* i *CSC* su pod najvećim uticajem sadržaja SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CaO, odnosno glinenih minerala, kvarca i kalcita. U oba slučaja je otkriven i značajan uticaj sadržaja Na<sub>2</sub>O, MgO i K<sub>2</sub>O.

Osim temperature pečenja, najveći uticaj na parametre *WAT*, *WAB* i *WAC* je primećen od strane sadržaja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> i CaO. Veliko dejstvo K<sub>2</sub>O je takođe uočeno kod *WAC*, a zatim i kod *WAT*. *FS* je parametar najosetljiviji na sadržaje Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> i CaO, dok je takođe značajno veliki uticaj primećen u slučaju MgO, K<sub>2</sub>O i Na<sub>2</sub>O. *WLF* parametri su pod najvećim dejstvom sadržaja SiO<sub>2</sub>, a zatim i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uključujući i CaO kao veoma uticajan, a zatim i MgO, Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O. *VMC* je najosetljiviji na promene sadržaja najpre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a zatim i SiO<sub>2</sub>, uz takođe veliko dejstvo sadržaja CaO, i na kraju MgO, Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O. Odavde se vidi da su testirane izlazne promenljive (*WLF* i *VMC*) pod dejstvom iste grupe ulaza, ali uz različitu važnost, i to najmanju u slučaju MnO i TiO<sub>2</sub>.

**Tabela 3.5.** Sensitivity analiza za CSB, CSC, WAT, WAB, WAC, FS, WLFT, WLFB, WLFC i VMC na osnovu hemijskog sadržaja

	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
+SiO <sub>2</sub>	0,638	0,627	1,101	0,133	0,134	1,200	4,069	4,146	0,111	0,427
-SiO <sub>2</sub>	2,053	2,027	0,990	1,426	1,423	1,079	6,885	6,801	0,900	0,382
+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,582	0,578	1,483	0,452	0,448	10,117	5,829	5,938	0,091	0,601
-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,503	0,499	1,528	0,512	0,503	9,671	4,930	4,943	0,087	0,526
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,010	0,010	0,001	0,001	0,001	0,002	0,008	0,008	0,001	0,000
-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,009	0,009	0,001	0,001	0,001	0,002	0,007	0,007	0,001	0,000
+CaO	0,122	0,123	0,309	0,019	0,019	0,362	1,027	1,045	0,007	0,109
-CaO	0,132	0,131	0,299	0,017	0,017	0,380	1,195	1,205	0,006	0,125
+MgO	0,024	0,024	0,011	0,001	0,001	0,016	0,046	0,046	0,001	0,005
-MgO	0,025	0,025	0,011	0,001	0,001	0,017	0,046	0,047	0,001	0,005
+Na <sub>2</sub> O	0,052	0,053	0,005	0,000	0,000	0,007	0,018	0,018	0,001	0,002
-Na <sub>2</sub> O	0,053	0,052	0,005	0,000	0,000	0,007	0,017	0,017	0,001	0,002
+K <sub>2</sub> O	0,039	0,040	0,014	0,012	0,012	0,022	0,085	0,084	0,011	0,007
-K <sub>2</sub> O	0,078	0,077	0,013	0,025	0,025	0,021	0,203	0,201	0,020	0,006
+MnO	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000
-MnO	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000
+TiO <sub>2</sub>	0,003	0,003	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,002	0,000	0,000
-TiO <sub>2</sub>	0,003	0,003	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,002	0,000	0,000
+T	8,179	8,328	18,561	2,044	2,008	11,858	65,515	65,874	1,005	6,757
-T	7,980	7,863	19,39	0,714	0,711	12,503	72,153	72,23	0,234	7,589

### 3.1.2. Uticaj mineraloškog sastava

Sadržaji minerala, izračunati korišćenjem LPNORM programa, takođe su korišćeni kao ulazi radi izračunavanja osobina pečenih proizvoda (izlaza). U ovom slučaju SOP model nije dao zadovoljavajuće rešenje, jer je prema ANOVA analizi dobijeno da statistički značajan uticaj na izlaze ima samo temperatura pečenja (linearni i/ili kvadratni član) kod svih parametara osim kod VMC gde je jedino uočeno značajno dejstvo sadržaja pojedinih minerala. Osim toga, dobijene vrednosti

koeficijenta determinacije su nezadovoljavajuće (oko 0,7), a sami SOP modeli imaju veliki broj koeficijenta koji nisu statistički značajni. ANN modeli dali su mnogo bolje rezultate, te će samo oni i biti prikazani. U *Tabeli 3.6.* su dati rezultate razvijenih ANN mreža i njihove performanse na osnovu vrednosti  $r^2$  i SOS, izračunatih kao srednje vrednosti za svih 10 izlaza u fazi validacije mreže. ANN model najboljih performansi je mreža br. 3 (MLP 13-15-10), *Slika 3.4.* S obzirom na veći broj ulaza nego u slučaju hemijskog sastava, ovaj model ima više skrivenih neurona i komplikovanija je, ali sa druge strane pokazuje malo nižu, ali dobru preciznost, i zanemarljivo veće greške.

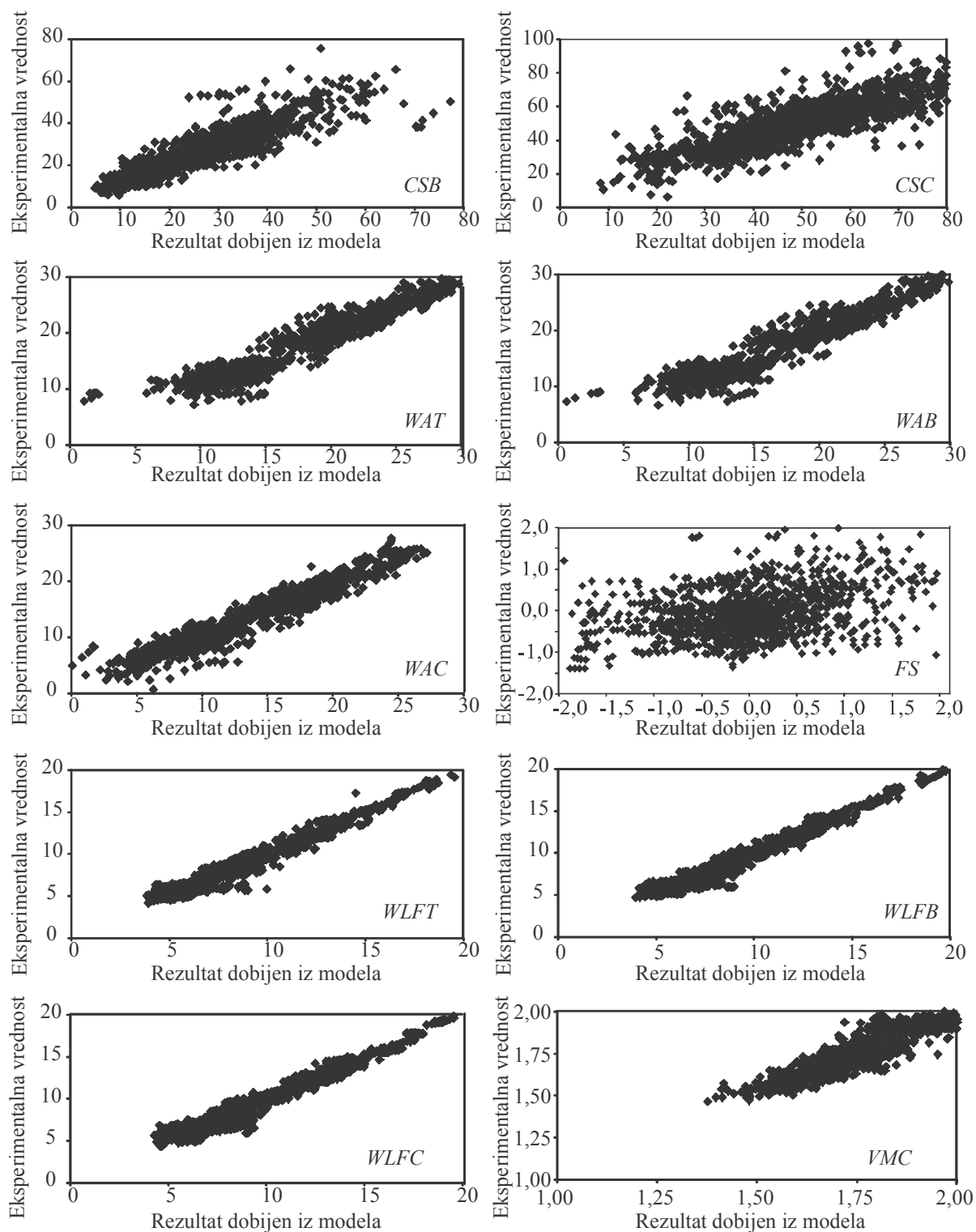
**Tabela 3.6.** ANN modeli razvijeni na osnovu mineraloškog sadržaja u opekarskim sirovinama

Br.	Ime mreže	$r^2$			SOS (greška)			Aktivaciona funkcija	
		Uč.*	Test.	Valid.	Uč.	Test.	Valid.	Skrivena	Izlazna
1.	MLP 13-7-10	0,906	0,875	0,891	0,020	0,025	0,023	Eksponecijalna	Identična
2.	MLP 13-12-10	0,922	0,898	0,910	0,015	0,019	0,018	Logaritamska	Identična
3.	MLP 13-15-10	0,935	0,910	0,921	0,013	0,017	0,016	Eksponecijalna	Identična
4.	MLP 13-15-10	0,934	0,901	0,916	0,013	0,019	0,017	Eksponecijalna	Logaritamska
5.	MLP 13-15-10	0,925	0,897	0,906	0,016	0,021	0,020	Logaritamska	Logaritamska
6.	MLP 13-9-10	0,918	0,886	0,903	0,015	0,021	0,019	Logaritamska	Eksponecijalna
7.	MLP 13-13-10	0,931	0,905	0,920	0,013	0,017	0,016	Logaritamska	Tangens
8.	MLP 13-13-10	0,931	0,902	0,914	0,014	0,018	0,017	Logaritamska	Logaritamska
9.	MLP 13-9-10	0,909	0,879	0,890	0,019	0,023	0,023	Logaritamska	Logaritamska
10.	MLP 13-12-10	0,932	0,900	0,919	0,013	0,018	0,017	Logaritamska	Eksponecijalna

\* Uč. – učenje mreže, Test. – testiranje, Valid. – validacija

Na osnovu rezultata prikazanih u *Tabeli 3.7.* uočava se da su modeli za predviđanje  $WA$  i  $WLF$  parametara i u ovom slučaju precizniji od onih za  $CS$ ,  $FS$  i  $VMC$  u sve tri faze (učenje, testiranje i učenje mreže). *Tabele 6.12.* i *6.13.* u *Prilogu 2.* prikazani su članovi matrica  $W_1$  i  $W_2$ , kao i vektora  $B_1$  i  $B_2$  za najbolju dobijenu mrežu.





**Slika 3.4.** Performansa mreže br. 3 u predviđanju CSB, CSC, WAT, WAB, WAC, WLFT, WLFB i WLFC (MLP 13-15-10) na osnovu mineraloškog sadržaja

**Tabela 3.7.** Koeficijenti determinacije,  $r^2$ , između eksperimentalno dobijenih i izračunatih izlaza tokom faza učenja, testiranja i validacije na osnovu mineraloškog sadržaja

		Učenje									
	Ime mreže	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
1.	MLP 13-7-10	0,813	0,816	0,927	0,929	0,930	0,869	0,967	0,972	0,959	0,874
2.	MLP 13-12-10	0,865	0,868	0,945	0,950	0,948	0,817	0,977	0,983	0,976	0,896
3.	MLP 13-15-10	0,880	0,884	0,954	0,956	0,960	0,869	0,979	0,984	0,979	0,907
4.	MLP 13-15-10	0,877	0,868	0,950	0,951	0,952	0,885	0,983	0,986	0,982	0,903
5.	MLP 13-15-10	0,859	0,854	0,945	0,947	0,950	0,888	0,968	0,974	0,967	0,898
6.	MLP 13-9-10	0,851	0,819	0,951	0,954	0,948	0,835	0,975	0,981	0,973	0,893
7.	MLP 13-13-10	0,877	0,878	0,953	0,953	0,959	0,843	0,983	0,986	0,980	0,897
8.	MLP 13-13-10	0,874	0,871	0,952	0,953	0,958	0,866	0,977	0,982	0,977	0,900
9.	MLP 13-9-10	0,829	0,808	0,934	0,935	0,939	0,864	0,967	0,973	0,965	0,879
10.	MLP 13-12-10	0,860	0,866	0,953	0,957	0,957	0,884	0,979	0,984	0,978	0,901
		Testiranje									
	Ime mreže	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
1.	MLP 13-7-10	0,691	0,739	0,923	0,922	0,926	0,812	0,962	0,970	0,958	0,849
2.	MLP 13-12-10	0,780	0,814	0,933	0,934	0,950	0,778	0,974	0,981	0,972	0,863
3.	MLP 13-15-10	0,800	0,825	0,946	0,947	0,957	0,820	0,975	0,981	0,975	0,877
4.	MLP 13-15-10	0,805	0,776	0,936	0,935	0,949	0,791	0,975	0,982	0,978	0,880
5.	MLP 13-15-10	0,793	0,793	0,930	0,928	0,948	0,807	0,964	0,973	0,963	0,873
6.	MLP 13-9-10	0,785	0,756	0,938	0,938	0,947	0,723	0,967	0,977	0,969	0,865
7.	MLP 13-13-10	0,796	0,810	0,941	0,941	0,956	0,790	0,977	0,983	0,978	0,877
8.	MLP 13-13-10	0,803	0,799	0,943	0,942	0,954	0,785	0,974	0,981	0,975	0,868
9.	MLP 13-9-10	0,734	0,746	0,928	0,926	0,936	0,773	0,960	0,970	0,962	0,855
10.	MLP 13-12-10	0,769	0,784	0,943	0,944	0,961	0,793	0,976	0,983	0,977	0,870
		Validacija									
	Ime mreže	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
1.	MLP 13-7-10	0,774	0,815	0,920	0,921	0,916	0,812	0,962	0,969	0,954	0,865
2.	MLP 13-12-10	0,835	0,857	0,936	0,938	0,935	0,810	0,970	0,977	0,967	0,876
3.	MLP 13-15-10	0,848	0,871	0,949	0,951	0,952	0,829	0,969	0,978	0,969	0,892
4.	MLP 13-15-10	0,845	0,843	0,941	0,942	0,939	0,841	0,971	0,980	0,975	0,883
5.	MLP 13-15-10	0,820	0,843	0,938	0,937	0,926	0,828	0,961	0,969	0,959	0,878
6.	MLP 13-9-10	0,830	0,790	0,945	0,948	0,943	0,789	0,965	0,974	0,963	0,878
7.	MLP 13-13-10	0,849	0,876	0,950	0,951	0,948	0,814	0,976	0,982	0,975	0,879
8.	MLP 13-13-10	0,835	0,868	0,945	0,946	0,939	0,815	0,970	0,976	0,969	0,876
9.	MLP 13-9-10	0,781	0,794	0,929	0,927	0,918	0,810	0,958	0,968	0,958	0,857
10.	MLP 13-12-10	0,848	0,876	0,944	0,947	0,943	0,828	0,973	0,980	0,972	0,880

U Tabeli 3.8. prikazani su rezultati *sensitivity* analize izlaza na promenu sadržaja minerala za  $\pm 1$  %, kao kvadrat razlike izračunatog izlaza za izmenjenu vrednost ulaza i eksperimentalno dobijenog izlaza. Pokazalo se da su na pomenute promene najosetljiviji *CS* parametri, pri čemu je najveći uticaj pokazala promena temperature pečenja i sadržaja kvarca na *CSB*, a zatim i *CSC*, slično kao i kod analize promena hemijskog sadržaja. Ovako veliki uticaj je uzrokovan time što dodatak peska smanjuje pojavu pukotina tokom sušenja plastičnih masa, a takođe potpomaže i nastanak poroznijih proizvoda [71]. Sledeći uticaj po važnosti je sadržaj hlorita čamozita, a zatim i ilita na *CSB*. Ovaj rezultat je i očekivan s obzirom na to da je za oblikovanje šupljih proizvoda bitniji sadržaj glinenih minerala nego kod punih kocki. Uticaj anortita je veći nego albita, što je u skladu sa *sensitivity* analizom ANN dobijenih na osnovu hemijskog sadržaja (veći uticaj CaO nego Na<sub>2</sub>O). Feldspati (*Alb* i *An*) imaju nisku temperaturu topljenja. Pri pečenju keramičke mešavine stvaraju staklastu fazu i predstavljaju topitelje, omogućujući dodatnu denzifikaciju tokom pečenja [71,82].

Među *WA* parametrima, najveća osetljivost je uočena kod *WAT*, isto kao i na osnovu *sensitivity* analize hemijskog sadržaja, *Tabela 3.5*, i to najviše u zavisnosti od sadržaja kvarca, kao i glinenih minerala (prvenstveno ilita i hlorita). Na promenu sadržaja kvarca, a zatim ilita, hlorita i anortita, su najosetljiviji *WLFT*, *WLFTB* i *WLFC*, respektivno. Osetljivost osobina probnih tela u obliku pločica je veća nego kod drugih, s obzirom na to da je za njih potrebna najveća plastičnost i najviši sadržaj glinenih minerala. S obzirom na niske vrednosti *VMC* i male računski uvedene promene sadržaja minerala, ovaj parametar nije pokazao osetljivost pri datoj analizi. Niska osetljivost posmatranih izlaza na promene sadržaja glinenih minerala može se za proučavane sisteme objasniti relativno niskim polaznim sadržajem. Sadržaj smektita najviše utiče na *CSB*, a zatim i *CSC*, dok je dejstvo na druge osobine zanemarljivo. Sadržaj rutila, i onako nizak u polaznom materijalu, ne utiče na izlaze.

**Tabela 3.8.** Sensitivity analiza za CSB, CSC, WAT, WAB, WAC, FS, WLFT, WLFB, WLFC i VMC na osnovu mineraloškog sadržaja

	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
+Q	6,992	1,117	0,070	0,041	0,021	0,045	0,059	0,033	0,026	0,000
-Q	6,487	1,045	0,066	0,039	0,021	0,043	0,054	0,031	0,024	0,000
+I	0,766	0,159	0,008	0,005	0,004	0,006	0,009	0,006	0,005	0,000
-I	0,796	0,161	0,008	0,005	0,004	0,007	0,009	0,006	0,005	0,000
+Clino	0,107	0,022	0,001	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000
-Clino	0,106	0,022	0,001	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000
+Chamo	0,820	0,095	0,007	0,005	0,003	0,007	0,007	0,004	0,003	0,000
-Chamo	0,800	0,095	0,007	0,005	0,003	0,007	0,007	0,004	0,003	0,000
+Sm	0,067	0,013	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
-Sm	0,067	0,012	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
+K	0,056	0,012	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
-K	0,056	0,012	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
+C	0,253	0,075	0,001	0,001	0,001	0,005	0,003	0,002	0,002	0,000
-C	0,251	0,075	0,001	0,001	0,001	0,005	0,003	0,002	0,002	0,000
+M	0,019	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
-M	0,019	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
+Alb	0,367	0,056	0,004	0,003	0,002	0,004	0,003	0,002	0,002	0,000
-Alb	0,364	0,056	0,004	0,002	0,002	0,004	0,003	0,002	0,002	0,000
+An	0,682	0,125	0,007	0,004	0,002	0,006	0,006	0,004	0,003	0,000
-An	0,687	0,123	0,007	0,004	0,002	0,006	0,006	0,004	0,003	0,000
+Orth	0,342	0,019	0,002	0,002	0,001	0,004	0,002	0,001	0,001	0,000
-Orth	0,341	0,019	0,002	0,002	0,001	0,004	0,002	0,001	0,001	0,000
+Rut	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
-Rut	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
+T	7,022	1,204	0,080	0,050	0,031	0,056	0,061	0,045	0,033	0,000
-T	7,020	1,204	0,080	0,050	0,032	0,055	0,063	0,044	0,035	0,000

### 3.2. Fuzzy optimizacija

Postizanje održivosti u industrijskoj proizvodnji zahteva optimizaciju, ne samo proizvoda, već i proizvodnog procesa. Potrebno je korišćenje poboljšanih modela i metoda optimizacije da bi se došlo do tehnoloških unapređenja i planiranja procesa radi smanjenja potrošnje energije i prirodnih resursa (sirovina). Pošto opekarska industrija troši velike količine energije u procesima sušenja i pečenja, *fuzzy* vrednovanje može značajno smanjiti zagađenje životne sredine. Poznato je npr. da je upijanje vode, zajedno sa otvorenom poroznošću i linearnim skupljanjem, parametar koji se može koristiti za optimizaciju proizvodnje keramičkih materijala [46].

Cilj pečenja opekarskih proizvoda je postizanje optimalnih karakteristika koje zavise od namene i vrste proizvoda. Nije neophodno npr. dobiti savršeno sinterovan materijal za koji bi se potrošila ogromna količina energije. Odabir najboljih procesnih parametara (npr. temperature pečenja) za konkretnu raspoloživu sirovinu, okarakterisanu u ovom istraživanju na osnovu hemijskog sastava (sadržaja makro oksida), zavisi od namene određenog planiranog proizvoda. Takođe, ako znamo primenu krajnjeg proizvoda i optimalne vrednosti *CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB*, *WAC*, *FS*, *WLFT*, *WLFB*, *WLFC* i *VMC*, moguće je pronaći i optimalni hemijski sastav i temperature pečenja [11,27,30].

Modeli vrednovanja se dele na jednokriterijumske i višekriterijumske. Zajednička osobina jednokriterijumskih modela jeste što se rešenja vrednuju po jednom kriterijumu, što je njihov nedostatak, ali ujedno i prednost, jer se postupak pojednostavljuje. Osnovni cilj višekriterijumskih metoda je određivanje prioriteta između više promenljivih ili kriterijuma. Rešavanje problema višekriterijumskog odlučivanja primenom *fuzzy* logike pruža mogućnost da iz skupa ponuđenih varijanti izaberemo onu koja je dominantna po više kriterijuma, te se najčešće koristi za modelovanje složenih sistema u kojima je primenom drugih metoda teško utvrditi međuzavisnosti koje postoje između pojedinih promenljivih. U ovom istraživanju, nelinearni problemi optimizacije se rešavaju pomoću *fuzzy synthetic evaluation* (FSE) metode [157]. FSE obrađuje sve parametre na osnovu unapred definisanih težinskih

koeficijenata (*weights*) i smanjuje rasipanje pomoću tzv. funkcije pripadnosti (*membership function*), dajući prilično visoku osetljivost u poređenju sa drugim tehnikama vrednovanja [163]. Za optimizaciju je korišćen Microsoft Excel 2007 program na osnovu predloženih SOP i ANN modela. Optimizacija nekih od testiranih parametara (*CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB* i *WAC*) na osnovu SOP modela je prikazana u literaturi, *Prilog 3* [27], dok ovo poglavlje predstavlja rezultate za parametre *FS*, *WLFT*, *WLFB*, *WLFC* i *VMC*. Takođe, ovde je predstavljena optimizacija svih 10 izlaza na osnovu modela razvijenih pomoću ANN.

Pri dizajniranju *fuzzy* skupova prvo pitanje je kako izabrati određenu funkciju pripadnosti  $A(x)$ . Ova funkcija pokazuje koliko  $x$  iz skupa  $X$  ispunjava uslov pripadnosti skupu  $A$ . U klasičnoj teoriji logike ona može da ima jednu od dve vrednosti, 1 i 0, tj. element pripada ili ne pripada skupu  $A$ .

U teoriji *fuzzy* skupova funkcija pripadnosti može da ima bilo koju vrednost između 0 i 1. Ukoliko je  $A(x)$  veće, utoliko ima više istine u tvrdnji da element  $x$  pripada skupu  $A$ , odnosno element  $x$  u većem stepenu ispunjava uslove pripadnosti skupu  $A$  [164]. Svaki *fuzzy* skup je kompletno i jedinstveno određen svojom funkcijom pripadnosti. Prema *fuzzy* teoriji izbor funkcije pripadnosti, odnosno oblika funkcije i širine intervala poverenja, najčešće se vrši na osnovu subjektivne procene ili iskustva. Funkcije pripadnosti *fuzzy* skupu mogu biti trapezoidnog i trouglastog oblika. *Fuzzy* broj  $A$  dobijen iz trapezoidne funkcije obično se određuje na osnovu četiri tipične tačke rogljeva trapezoida na  $X$  i  $Y$  osi. Trapezoidna funkcija pripadnosti se može predstaviti na sledeći način:

$$A(x, a, m, n, b) = \begin{cases} a \leq x < m, & \frac{x-a}{m-a} \\ m \leq x < n, & 1 \\ n \leq x < b, & 1 - \frac{x-n}{b-n} \end{cases} \quad (3.5.)$$

gde  $x$  predstavlja zavisne promenljive, a vrednosti  $a$ ,  $b$ ,  $m$  i  $n$  su parametri funkcije. Interval  $a - b$  predstavlja opseg u kom se kreću izmerene vrednosti izlazne

promenljive, dok je  $m - n$  očekivani optimalni interval promenljivih, izabran za određene grupe opekarskih proizvoda. Rezultat optimizacije se dobija tako što se trapezne funkcije sabiraju i dele brojem promenljivih.

U *Tabeli 3.9.* su prikazani intervali izlaznih promenljivih dobijeni eksperimentalno, sa optimalnim vrednostima zadatim na osnovu iskustva, znajući da svaki opekarski proizvod zahteva glinu određenih odgovarajućih karakteristika [11,72].

Vrste proizvoda su grubo podeljene u tri grupe na osnovu karakteristika sirovina:

1. Grupa I su sirovine pogodne za proizvodnju pune cigle, s obzirom na nizak sadržaj glinenih minerala i najčešće lesnu prirodu materijala, sa visokim sadržajem karbonata i niske plastičnosti. Da bi se unapredio kvalitet proizvoda, potrebno je dodati plastičniju glinu u primarnu sirovinu tako da je moguće oblikovati šuplje blokove.
2. Grupa II su opekarske gline koje se mogu koristiti za proizvodnju šupjih blokova, kao i elemenata za međuspratne konstrukcije. Takođe, moguća je upotreba kao primarnih sirovina za proizvodnju olakšanih blokova [20].
3. Sirovine koje pripadaju Grupi III su pogodne za proizvodnju crepova i fasadnih elemenata. Primarna prerada podrazumeva mlevenje gline ispod 0,5 mm radi izbegavanja pojave "kokica" kreča. I ove opekarske gline se mogu koristiti za olakšane blokove uz dodatak porozirajućih materijala (sekundarne sirovine).

Tabela 3.9. Eksperimentalni i optimalni intervali odziva za različite grupe proizvoda

Grupa	Param.	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
-	<i>a</i>	4,95	8,45	4,48	4,44	4,00	-2,64	3,86	3,98	4,32	1,38
	<i>b</i>	137,18	144,74	30,95	31,38	27,20	2,17	19,55	19,79	19,65	2,42
<i>I</i>	<i>m</i>	13,00	25,00	21,00	21,00	21,00	-0,54	10,20	10,20	10,20	1,62
	<i>n</i>	17,00	35,00	25,00	25,00	25,00	0,11	14,30	14,30	14,30	1,81
<i>II</i>	<i>m</i>	24,00	45,00	16,00	16,00	16,00	0,34	8,20	8,20	8,20	1,76
	<i>n</i>	28,00	55,00	20,00	20,00	20,00	0,53	11,50	11,50	11,50	2,00
<i>III</i>	<i>m</i>	50,00	65,00	8,00	8,00	8,00	0,73	7,50	7,50	7,50	1,85
	<i>n</i>	70,00	75,00	14,00	14,00	14,00	1,11	9,00	9,00	9,00	2,10



Objektivna funkcija ( $F$ ) je matematička funkcija čiji se maksimum određuje sumiranjem rezultata FSE za ANN modele, prema *jednačini 3.4*. Svaka grupa izlaznih parametara ( $CS$ ,  $WA$ ,  $FS$ ,  $WLF$  i  $VMC$ ) ima podjednak uticaj na funkciju  $F$ :

$$F(\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{MnO}, \text{TiO}_2, T) = 0.10 \cdot (\overline{CSB} + \overline{CSC} + \overline{WAT} + \overline{WAB} + \overline{FS} + \overline{WAC} + \overline{WLFT} + \overline{WLFB} + \overline{WLFC} + \overline{VMC}) \quad (3.6)$$

Maksimum funkcije  $F$  predstavlja optimalni hemijski sastav i temperature pečenja, a takođe i optimalne vrednosti zavisnih promenljivih  $CSB$ ,  $CSC$ ,  $WAT$ ,  $WAB$ ,  $WAC$ ,  $FS$ ,  $WLFT$ ,  $WLFB$ ,  $WLFC$  i  $VMC$ , a određuje se na osnovu *jednačine 3.6*. Vrednosti funkcije pripadnosti bliže 1 pokazuju visoku optimalnost procesnih parametara. Značajni uticaji deluju na zavisne promenljive su određeni uz pomoć objektivne funkcije da bi se odredili optimalni uslovi proizvodnje. Optimizacioni grafici su prikazani na *Slici 3.5*.

Optimizovani procesni parametri (ulazi i izlazi) za definisane grupe opekarskih proizvoda su prikazane u *Tabeli 3.10*. Tako je dokazano da se pune cigle (Grupa I) mogu proizvesti iz opekarskih glina niskog kvaliteta, i to onih koje sadrže najviše kvarca i karbonata, kao i najmanje  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [27]. Sirovine iz Grupe II za optimalnu proizvodnju šupljih blokova imaju najviši sadržaj  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ , i predstavljaju visoko sinterabilne gline [16]. Grupa III sadrži najviše  $\text{SiO}_2$  i najniži sadržaj karbonata. Optimalne temperature pečenja za pune cigle su 950 – 1000 °C, a za ostale proizvode 900 °C. Viši sadržaj glinenih minerala može se smatrati uzrokom niže potrebne temperature pečenja. Poređenjem izlaznih parametara za grupe proizvoda zaključeno je da se najviše vrednosti  $CS$  i  $VMC$ , kao i najniži  $WA$  i  $WLF$  sreću kod crepova od gline optimalnih karakteristika.

Na *Slici 3.5* je prikazana objektivna funkcija u zavisnosti od sadržaja  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ , za sirovine koje pripadaju Grupi I. Objektivna funkcija ima vrednosti između 0,6 i 0,7 što se vidi sa dijagrama. Dobijene površine su u zavisnosti od promenljivih varirale od oblika pika (za grafike  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), oblika sedla (za  $\text{SiO}_2/$

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), i oblika rastućeg grebena (kod SiO<sub>2</sub> / CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / CaO i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / CaO).

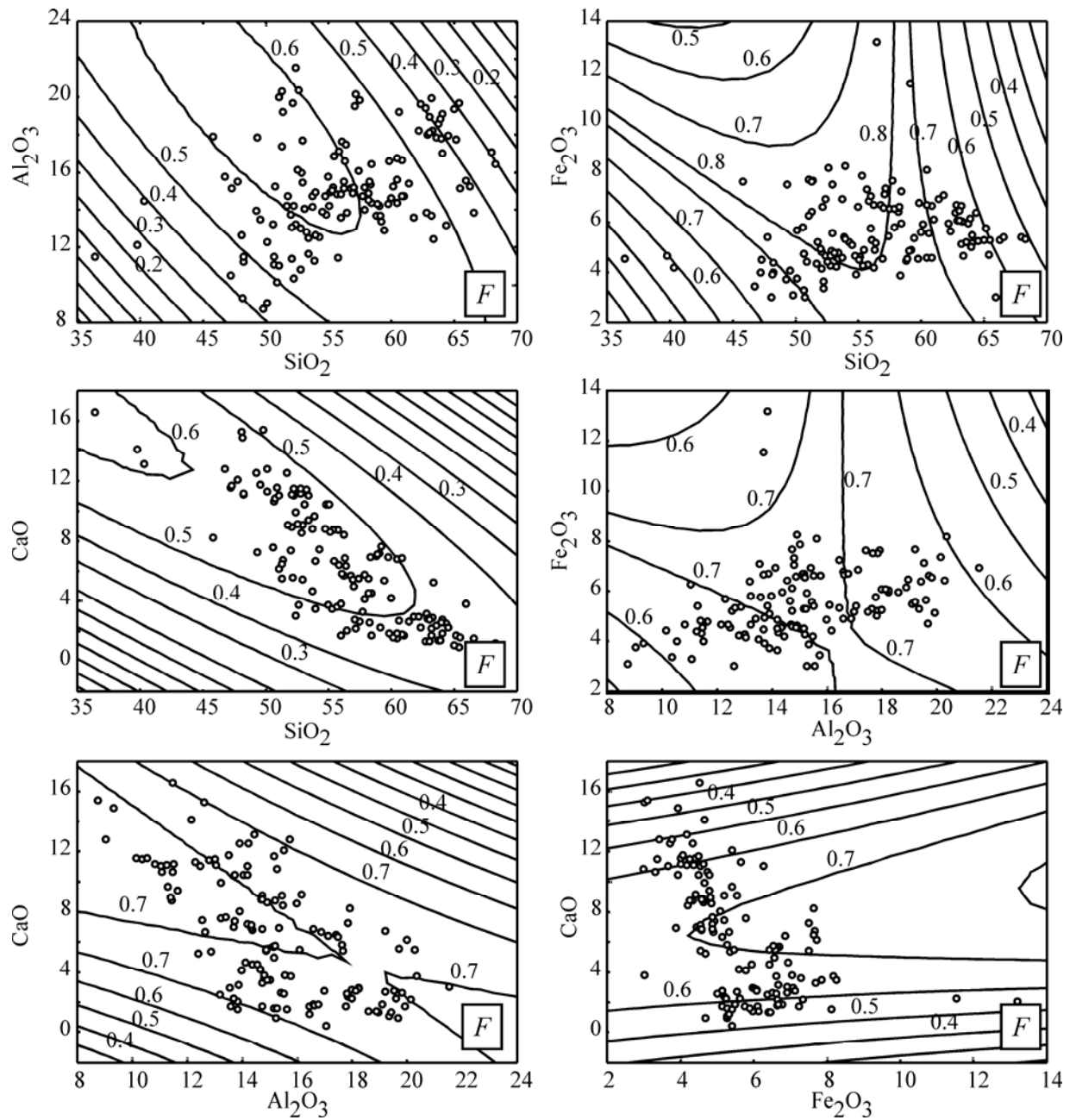
**Tabela 3.10.** Parametri za optimizaciju

Optimalni ulazi										
Grupa	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	T
I	50.67	11.47	4.73	10.63	3.58	1.26	2.24	0.08	1.08	950
	52.08	13.04	4.16	11.13	1.65	1.16	1.64	0.20	0.39	950
	54.49	13.91	5.09	8.05	3.7	1.14	1.7	0.08	0.46	1000
II	57.07	19.54	7.13	2.78	1.87	1.65	2.59	0.12	0.38	900
III	67.99	17.07	5.41	0.43	1.53	0.70	1.57	0.01	0.78	900
Optimalni izlazi										
Grupa	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
I	16.91	33.33	20.14	20.18	19.47	0.31	12.60	12.95	13.09	1.687
	16.58	32.39	21.44	21.63	20.96	-0.21	12.88	12.91	12.74	1.702
	15.00	29.56	19.79	19.85	19.26	-0.09	10.44	10.53	10.58	1.728
II	27.72	53.02	15.13	15.46	14.95	0.35	6.62	6.85	6.64	1.780
III	50.60	79.21	10.40	11.15	10.69	-0.18	5.58	5.31	6.11	1.790

U *Prilogu 3.* su prikazani neki od objavljenih radova u vezi sa istraživanjem prikazanim u ovoj doktorskoj disertaciji. FSE optimizacija za CS i WA je urađena pomoću trapezoidne funkcije [27]. Ista vrsta optimizacije je korišćena za određivanje najpogodnije mešavine tri opekarske sirovine za proizvodnju šupljih blokova na osnovu hemijskog sadržaja, pri čemu je korišćena *response surface method* [11]. *Sensitivity* analiza korišćena je za proveru uticaja sadržaja makro oksida na osobine pečenih proizvoda prema SOP modelima, uz dodatak izvoda mase prema DTG krivi [29].

Određivanje optimalnog hemijskog i/ili mineralnog sastava sirovine i temperature pečenja, u zavisnosti od krajnjeg proizvoda u ciglarskoj industriji je od velikog značaja za vođenje i poboljšanje proizvodnog procesa, očuvanje prirodnih

resursa, smanjivanje industrijskog otpada, očuvanje životne sredine i smanjenje potrošnje energije.



Slika 3.5. Objektivne funkcije pri optimizaciji pune cigle

#### 4. ZAKLJUČAK

U ovom radu su prikazane osobine opekarskih sirovina iz Srbije sa ciljem smanjenja potrebnog broja analiza i eksperimenata za utvrđivanje primenljivosti za različite vrste proizvoda i optimizaciju procesa i proizvoda. Prikazane su najprimenljivije matematičke metode za testiranje osobina opekarskih sirovina i predviđanje parametara koji karakterišu opekarske proizvode.

Analizom eksperimentalnih rezultata i poređenjem matematičkih modela i alata, može se zaključiti:

- Matematičkom obradom velikog broja podataka zaključeno je da su modeli koji najbolje povezuju sadržaj makro oksida i osobine pečenih proizvoda SOP i ANN, dok su visoke vrednosti koeficijenta determinacije ( $r^2$ ) za vezu sadržaj minerala – pečeni proizvodi dobijeni samo kod ANN modela. Na ovaj način je uticaj makro oksida i minerala kvantifikovan kod opekarskih sirovina i laboratorijskih proizvoda.
- Analizom varijanse SOP modela dobijenog na osnovu hemijskog sadržaja i temperature pečenja utvrđeno je da čvrstoća na pritisak najviše zavisi od temperature, upijanje vode od sadržaja CaO, kao i da sadržaj Na<sub>2</sub>O utiče na gubitak mase pri žarenju i skupljanje u pečenju. ANOVA analiza je pokazala da svi ulazi statistički značajno utiču na izlaze.
- Nelinearno variranje osobina proizvoda sa temperaturom pečenja primećeno je kod svih uzorka. Ovakvo ponašanje je testirano *sensitivity* analizom SOP modela dobijenih na osnovu sadržaja makro oksida i temperature pečenja kao ulaza, pri čemu su određeni statistički najznačajniji uticaji na izlaze (izvod TGA krive - derivative weight, pritisnu čvrstoću i upijanje vode) na svakoj temperaturi posebno. Zaključeno je da povećanje ili smanjenje sadržaja oksida može različito da utiče na osobine pečenih laboratorijskih proizvoda (izlaze) u zavisnosti od posmatrane temperature pečenja. Uočeno je da se osobine pečenih

proizvoda ne menjaju prema istim pravilima, ali da najveći uticaj imaju kvarc, feldspati i ilit.

- ANN modeli, u kojima su ulazi sadržaji makro oksida, su pokazali neznatno bolje poklapanje sa eksperimentalnim rezultatima nego SOP, na osnovu  $r^2$  i SOS vrednosti.
- Iako su ANN kompleksniji od SOP modela, mreže su pokazale bolje performance usled visoke nelinearnosti razvijenih sistema.
- *Sensitivity* analiza ANN modela je pokazala da su osobine pečenih laboratorijskih proizvoda (izlazi) najosetljiviji na promenu temperature pečenja. Takođe primetno dejstvo imaju sadržaji  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{CaO}$ , odnosno glineni minerali, kvarc i kalcit.
- ANN modeli na osnovu mineraloškog sadržaja su kompleksniji od onih dobijenih korišćenjem sadržaja makro oksida kao ulaza, što se uočava poređenjem broja neurona. *Sensitivity* analizom je utvrđeno da su na promene ulaza najosetljivija čvrstoća pri pritisku. Najveći uticaj je ponovo pokazala promena temperature pečenja. Osim toga primetan uticaj na čvrstoću pri pritisku, upijanje vode i gubitak mase žarenjem ima promena sadržaja kvarca. Relativno slaba osetljivost posmatranih izlaza na promene sadržaja glinenih minerala može se za proučavane sisteme objasniti relativno niskim polaznim sadržajem glinenih minerala.
- U radu je prikazan način za optimizaciju procesa i različitih vrsta opekarskih proizvoda na osnovu hemijskog sadržaja pomoću *fuzzy* logike. Ovakav pristup omogućava skraćivanje ispitivanja sirovina sa novootvorenih ležišta predviđanjem osobina proizvoda.
- Adekvatna mešavina tri sirovine i temperatura pečenja se takođe mogu optimizovati pomoću metode odzivne površine (RSM), eksperimentalnog dizajna i *fuzzy* logike, u zavisnosti od krajnje primene.
- Praktični značaj ovog rada ogleda se u tome da je na osnovu hemijskog ili mineraloškog sastava na određenoj temperaturi pečenja moguće je predvideti osobine i kvalitet proizvoda, čime se skraćuje broj potrebnih analiza za određivanje upotrebljivosti opekarskih sirovina.

Uzimajući u obzir veliki broj prikupljenih eksperimentalnih podataka korišćenih za dobijanje matematičkih modela i dokaze da se oni mogu koristiti za predviđanje osobina opekarskih proizvoda, smatra se da će oni biti veoma korisni u praksi za dizajniranje i kontrolu proizvodnog procesa. Rezultati prikazanih istraživanja će poslužiti kao osnova za proširenje baze podataka, a samim tim i moguće dalje usavršavanje dobijenih matematičkih modela. Praktična primena dobijenih SOP i ANN modela, kao i optimizacija procesa i opekarskih proizvoda, odrazila bi se na smanjenje potrošnje prirodnih sirovina, uštedu energije, kao i na minimiziranje količine industrijskog otpada (škarta), za sada u laboratorijskim uslovima, a ispitivanja su planirena da se prošire i na industrijski nivo. Očekuje se da će navedena istraživanja dati značajan doprinos razvoju i održivosti ciglarske industrije.

Rezultati modelovanja i matematičke analize mogu biti primenljivi na sve opekarske gline u Srbiji, kao i u svetu, uz odgovarajuće eksperimentalne podatke, a sama metodologija može biti primenjena i na druge vrste materijala.

**5. LITERATURA**

- [1] Čarolija pune opeke, članak u dnevnom listu Politika, objavljeno: 07.10.2006.
- [2] Domaćem tržištu potrebno 25 modernih ciglana, članak dostupan preko linka: [http://www.gradjevinarstvo.rs/TekstDetaljiURL/Doma%C4%87em\\_tr%C5%BEi%C5%A1tu\\_potrebno\\_25\\_modernih\\_ciglana.aspx?ban=820&tekstid=760](http://www.gradjevinarstvo.rs/TekstDetaljiURL/Doma%C4%87em_tr%C5%BEi%C5%A1tu_potrebno_25_modernih_ciglana.aspx?ban=820&tekstid=760)
- [3] A.T. Green, C.H. Stewart, Ceramics, a symposium arranged and edited by Green and Stewart, British Ceramic Society, Stoke-on-Trent, (1953) 755.
- [4] Istorija opštine Zvezdara, dostupno preko linka: <http://www.zvezdara.com/o-zvezdari/istorija.html?pismo=lat>
- [5] Prve fabrike crepa u Srbiji osnovane u XIX veku, dostupno preko linka: [http://www.vibilia.rs/srpski/izvestaj/0409/istorijat-crepa\\_gradjevina04\\_051005.pdf](http://www.vibilia.rs/srpski/izvestaj/0409/istorijat-crepa_gradjevina04_051005.pdf)
- [6] Z. Radojević, Ž. Lalić, R. Vasić, A. Mitrović, Kvalitet opekarskih sirovina u Srbiji i uticaj na kvalitet proizvoda i tehnologiju proizvodnje. Lesni sedimenti, Izgradnja 59 (2005) 45-49.
- [7] Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry, European Commission, (2007)
- [8] M. Arsenović, Opekarski proizvodi na bazi primarnih i sekundarnih sirovina: određivanje sastava, mikrostrukture i osobina, završni ispit na doktorskim studijama, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu (2010)
- [9] Ž. Lalić, Proučavanje operacije sušenja glina u opekarskoj industriji, magistarski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu (2006)
- [10] A.A. Niesper, Über das trocken von Ziegeltonen, doktorska disertacija, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich (1958)
- [11] M. Arsenović, S. Stanković, L. Pezo, L. Mančić, Z. Radojević, Optimization of the production process through response surface method: Bricks made of loess, Ceramics International 39 (2013) 3065-3075.

- [12] S. Knežević, V. Simić, D. Nenadić, D. Jovanović, Lesne naslage Srema i njihov značaj u opekarskoj industriji, Treće međunarodno savetovanje o površinskoj eksploataciji i preradi glina, Ruma, 16-18.05.2001, str. 70-74.
- [13] N. Koukourzas, C. Ketikidis, G. Itskos, X. Spiliotis, V. Karayannis, G. Papapolymerou, Synthesis of CFB-coal fly ash clay bricks and their characterization, *Waste and Biomass Valorization* 2 (2011) 87–94.
- [14] B.J. Taylor, *Methods and Procedures for the Verification and Validation of Artificial Neural Networks*, Springer Science+Business Media, Inc., USA (2006)
- [15] K. Petrick, R. Diedel, M. Peuker, M. Dieterle, P. Kuch, R. Kaden, P. Krolla-Sidenstein, R. Schumann, K. Emmerich, Character and amount of I-S mixed-layer minerals and physical chemical parameters of two ceramic clays from Westerwald, Germany: Implications for processing properties, *Clays and clay minerals* 59(1) (2011) 58-74.
- [16] V. Kornilov, Reasons for the different effects of calcareous clays on strength properties of ceramics, *Glass and Ceramics* 62 (2005) UDC:663.3:666.3.325.4:539.4.
- [17] J. García-Ten, M.J. Orts, A. Saburit, G. Silva, Thermal conductivity of traditional ceramics. Part II: Influence of mineralogical composition, *Ceramics International* 36 (2010) 2017–2024.
- [18] S. Meseguer, T. Sanfeliu, M.M. Jordan, Classification and statistical analysis of mine spoils chemical composition from Oliete basin (Teruel, NE Spain), *Environmental Geology* 56 (2009) 1461–1466.
- [19] S.M. Awadh, H.H. Abudllah, Mineralogical, geochemical, and geotechnical evaluation of Al-Sowera soil for the building brick industry in Iraq, *Arabian Journal of Geosciences* 4 (2011) 413–419.
- [20] M. Arsenović, Z. Radojević, S. Stanković, Removal of toxic metals from industrial sludge by fixing in brick structure, *Construction and Building Materials* 37 (2012) 7-14.
- [21] M. Arsenović, L. Pezo, Z. Radojević, S. Stanković, Serbian heavy clays behavior: application in rough ceramics, *Hemijska industrija* (2013), DOI:10.2298/HEMIND121123006A



- [22] M.L. Gualtieri, A.F. Gualtieri, S. Gagliardi, P. Ruffini, R. Ferrari, M. Hanuskova, Thermal conductivity of fired clays: effects of mineralogical and physical properties of the raw materials, *Applied Clay Science* 49 (2010) 269–275.
- [23] M. Dondi, P. Principi, A. Raimondo, G. Zanarini, Water vapour permeability of clay bricks, *Construction and Building Materials* 17 (2003) 253–258.
- [24] <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/prc/section4/prc471.htm>
- [25] L. Sidjanin, J. Ranogajec, D. Rajnovic, E. Molnar, Influence of firing temperature on mechanical properties on roofing tiles, *Materials and Design* 28 (2007) 941–947.
- [26] V. Ducman, A.S. Škapin, M. Radeka, J. Ranogajec, Frost resistance of clay roofing tiles: case study, *Ceramics International* 37 (2011) 85–91.
- [27] M. Arsenović, S. Stanković, Z. Radojević, L. Pezo, Prediction and fuzzy synthetic optimization of process parameters in heavy clay brick production, *Ceramics International* 39(2) (2013) 2013-2022.
- [28] M. Arsenović, Z. Radojević, S. Stanković, Ž. Lalić, L. Pezo, What to expect from heavy clay?, *Ceramics International* 39 (2013) 1667-1675.
- [29] M. Arsenović, L. Pezo, S. Stanković, Z. Radojević, Sensitivity analysis of mathematical models for final product properties: Link to DTG curve, *Ceramics International* 39 (2013) 6277-6285.
- [30] M. Arsenović, L. Pezo, Z. Radojević, Response surface method as a tool for heavy clay firing process optimization: Roofing tiles, *Processing and Application of Ceramics* 6 (4) (2012) 209–214.
- [31] C. Manoharan, P. Sutharsan, S. Dhanapandian, R. Venkatachalapathy, R.M. Asanulla, Analysis of temperature effect on ceramic brick production from alluvial deposits, Tamilnadu, India, *Applied Clay Science* 54 (2011) 20–25.
- [32] G. Görhan, O. Şimşek, Porous clay bricks manufactured with rice husks, *Construction and Building Materials* 40 (2013) 390–396.
- [33] M. Samara, Z. Lafhaj, C. Chapiseau, Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: factory scale experiment, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 701-710.

- [34] K. Elert, G. Cultrone, C.R. Navarro, E.S. Pardo, Durability of bricks used in the conservation of historic buildings - influence of composition and microstructure, *Journal of Cultural Heritage* 4 (2003) 91-99.
- [35] H. Abdi, L.J. Williams, Principal component analysis, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* 2 (2010) 433–459.
- [36] <http://www.cabnr.unr.edu/saito/classes/ers701/pca2.pdf>
- [37] Z. Milošević, Predavanja na predmetu Medicinska statistika i informatika, Medicinski fakultet, Univerzitet u Nišu, dostupno preko linka <http://www.medfak.ni.ac.rs/PREDAVANJA/1.%20MEDICINA/PredavanjaME.htm>
- [38] [http://en.wikipedia.org/wiki/Pearson\\_product-moment\\_correlation\\_coefficient](http://en.wikipedia.org/wiki/Pearson_product-moment_correlation_coefficient)
- [39] D.L. Fuks, A.E. Kiv, Correlation between the composition and the rate of ionic transport in perovskites, *Advanced Materials Letters* 4(5) (2013) 328-331.
- [40] L. Da-wei, Q. Yuan-feng, Y. Qin-yan, X. Fei, G. Bao-yu, Properties and mechanism of red mud in preparation of ultra-lightweight sludge-red mud ceramics, *Journal of Central South University* 19 (2012) 231–237.
- [41] J. Malaiskiene, R. Maciulaitis, A. Kicaite, Dependence of ceramics physical–mechanical properties on chemical and mineralogical composition, *Construction and Building Materials* 25 (2011) 3168–3174.
- [42] L. Mota, R. Toledo, R.T. Faria Jr., E.C. da Silva, H. Vargas, I. Delgadillo-Holtfort, Thermally treated soil clays as ceramic raw materials: Characterization by X-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron spin resonance, *Applied Clay Science* 43 (2009) 243–247.
- [43] S.L. Rettig, J.W. Marinenko, H.N. Khoury, B.F. Jones, Comparison of rapid methods for chemical analysis of milligram samples of ultrafine clays, *Clays and Clay Minerals* 31 (1983) 440–446.
- [44] <http://facstaff.unca.edu/tlbrown/RM2/TukeyHSDDocSp11.pdf>
- [45] M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, C. Zanelli, D.D. Fabbriche, A. Agostini, Recycling the insoluble residue from titania slag dissolution (tionite) in clay bricks, *Ceramics International* 36 (2010) 2461–2467.

- [46] E. Furlani, G. Tonello, E. Aneggi, S. Maschio, Preparation and characterization of sintered ceramics made with spent foundry olivine sand and clay, *Ceramics International* 38 (2012) 2619–2625.
- [47] L.C.S. Herek, C.E. Hori, M.H.M. Reis, N.D. Mora, C.R.G. Tavares, R. Bergamasco, Characterization of ceramic bricks incorporated with textile laundry sludge, *Ceramics International* 38 (2012) 951–959.
- [48] <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>
- [49] [http://en.wikipedia.org/wiki/Pearson\\_product-moment\\_correlation\\_coefficient](http://en.wikipedia.org/wiki/Pearson_product-moment_correlation_coefficient)
- [50] <http://www.mine-engineer.com/mining/mineral/mineralindx.htm>
- [51] F. Bergaya, G. Lagaly, Chapter 1: General introduction: Clays, clay minerals, and clay science, In: *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam (2006)
- [52] F. Cardarelli, *Materials Handbook: A concise desktop reference*, Springer-Verlag London Limited (2008)
- [53] A. Terzić, D.B. Izvonar, Lj. Pavlović, Ispitivanje nemetalnih mineralnih komponenti za primenu u konstrukcionim materijalima, monografija, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Institut za Tehnologiju Nuklearnih i drugih Mineralnih Sirovina, Beograd (2007)
- [54] A. Terzić, Uticaj mikrostrukture na svojstva vatrostalnih betona, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu (2009)
- [55] D. Izvonar, Instrumentalne metode u keramici, Viša tehnološka škola za nemetale, Arandjelovac (2000)
- [56] D.M. Moore, R.C. Reynolds Jr., Sample preparation techniques for clay minerals. Preparing the oriented clay mineral aggregate. In: *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford University Press, USA, 1997, p. 214 (Chapter 6).
- [57] W. Cross, J.P. Iddings, L.V. Pirsson, H.S. Washington, A quantitative chemico-mineralogical classification and nomenclature of igneous rocks, *Journal of Geology* 10(6) (1902) 555-690.

- [58] P. De Caritat, J. Bloch, I. Hutcheon, LPNORM: A linear programming normative analysis code, *Computers & Geosciences* 20(3) (1994) 313-347.
- [59] <http://webmineral.com/>
- [60] M.J. Trindade, M.I. Dias, J. Coroado, F. Rocha, Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal, *Applied Clay Science* 42 (2009) 345–355.
- [61] H.G.F. Winkler, Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse, *Berichte der DKG* 31 (1954) 337–343.
- [62] M.L. Diko, G.E. Ekosse, S.N. Ayonghe, E.B. Ntasin, Physical characterization of clayey materials from tertiary volcanic cones in Limbe (Cameroon) for ceramic applications, *Applied Clay Science* 51 (2011) 380–384.
- [63] M. Arsenović, O. Vušović, Z. Radojević, I. Delić-Nikolić, Ispitivanje uzoraka gline: ostaci na situ, VII međunarodna konferencija „Nemetali 2006“, Banja Vrujci, 25-28. oktobar 2006, *Zbornik radova* (2006) 16.
- [64] É.A. du Châtelet, V. Bout-Roumazelles, A. Riboulleau, A. Trentesaux, Sediment (grain size and clay mineralogy) and organic matter quality control on living benthic foraminifera, *Revue de micropaléontologie* 52 (2009) 75–84.
- [65] M. Kairyte, R.L. Stevens, E. Trimonis, Provenance of silt and clay within sandy deposits of the Lithuanian coastal zone (Baltic Sea), *Marine Geology* 218 (2005) 97–112.
- [66] G.W.A. Nyakairu, C. Koeberl, Variation of mineral, chemical, and rare earth element composition in size fractions of clay-rich sediments from the Kajjansi and Ntawo clay deposits, Central Uganda, *Chemie der Erde* 62 (2002), 73–86.
- [67] I. González, E. Galán, A. Miras, M.A. Vázquez, CO<sub>2</sub> emissions derived from raw materials used in brick factories. Applications to Andalusia (Southern Spain), *Applied Clay Science* 52 (2011) 193–198.
- [68] M. Pansu, J. Gauthiezrou, *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*, Springer Berlin Heidelberg New York (2003)

- [69] M.L. Jackson, *Soil Chemical Analysis*, Prentice-Hall Inc., New York, USA (1958)
- [70] A. Schicker, S. Gier, Optimizing the mechanical strength of adobe bricks, *Clays and Clay Minerals* 57(4) (2009) 494–501.
- [71] P. Bormans, *Ceramics are more than clay alone*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, UK. (2004)
- [72] M. Tecilazić – Stevanović, *Osnovi tehnologije keramike*, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu (1990)
- [73] A.V. Bleininger, *Technologic Papers of the Bureau of Standards - The effect of preliminary heat treatment upon the drying of clays*, Washington government printing office (1910)
- [74] H. Baccour, M. Medhioub, F. Jamoussi, T. Mhiri, Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia, *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2009) 2812–2817.
- [75] P. Aungatichart, S. Wada, Correlation between Bigot and Ratzenberger drying sensitivity indices of red clay from Ratchaburi province (Thailand), *Applied Clay Science* 43 (2009) 182–185.
- [76] J.A. de la Casa, M. Lorite, J. Jiménez, E. Castro, Valorisation of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 271–278.
- [77] K. Koseoglu, M. Polat, H. Polat, Encapsulating fly ash and acidic process waste water in brick structure, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 957–964.
- [78] F.H. Clews, *Heavy clay technology*, The British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent (1955) 152–159.
- [79] W. Russ, H. Mortel, R. Meyer-Pittroff, Application of spent grains to increase porosity in bricks, *Construction and Building Materials* 19 (2005) 117–126.
- [80] A. Mezencevova, N.N. Yeboah, S.E. Burns, L.F. Kahn, K.E. Kurtis, Utilization of Savannah Harbor river sediment as the primary raw material in production of fired brick, *Journal of Environmental Management* 113 (2012) 128-136.

- [81] D.A. Brosnan, G.C. Robinson, Introduction to drying of ceramics with laboratory exercises, The American Ceramic Society, Ohio (2003)
- [82] W.D. Callister, Fundamentals of Materials Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York (2001)
- [83] R.M. German, G.L. Messing, R. G. Cornwall, Sintering theory and practice, John Wiley & Sons, Inc., (1996)
- [84] E. Lovejoy, Drying clay wares, University of California, Los Angeles (1916)
- [85] K. Jeridi, M. Hachani, W. Hajjaji, B. Moussi, M. Medhioub, A. López-Galindo, F. Kooli, F. Zargouni, J. Labrincha, F. Jamoussi, Technological behaviour of some Tunisian clays prepared by dry ceramic processing, *Clay Minerals* 43 (2008) 339–350.
- [86] K.-Y. Chiang, P.-H. Chou, C.-R. Hua, K.-L. Chien, C. Cheeseman, Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 76–82.
- [87] M. Sutcu, S. Akkurt, The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity, *Ceramics International* 35 (2009) 2625–2631.
- [88] V.-G. Lee, T.-H. Yeh, Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics, *Materials Science and Engineering A* 485 (2008) 5–13.
- [89] R. Toledo, D.R. dos Santos, R.T. Faria Jr., J.G. Carrio, L.T. Auler, H. Vargas, Gas release during clay firing and evolution of ceramic properties, *Applied Clay Science* 27 (2004) 151–157.
- [90] I. Demir, An investigation on the production of construction brick with processed waste tea, *Building and Environment* 41 (2006) 1274–1278.
- [91] J.-G. Song, F. Wang, X.-B. Bai, D.-M. Du, Y.-Y. Ju, M.-H. Xu, G.-C. Ji, Effect of the sintering technology on the properties of fired brick from quartz sands, *Journal of Ceramic Processing Research* 12(4) (2011) 357-360.

- [92] J. Perold, Ceramic parameters in the financial evaluation of brick clay deposits, with reference to two South African examples, Master thesis, Faculty of Natural and Agricultural Sciences, University of Pretoria (2006)
- [93] V.S. Ramachandran, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin, A.H. Delgado, Handbook of thermal analysis of construction materials, Noyes Publications, Norwich, New York, U.S.A. (2002) ISBN: 0-8155-1487-5
- [94] I. Aladić, Diplomski rad, Tehnološki fakultet Novi Sad (1979)
- [95] L. Gredmaier, C.J. Banks, R.B. Pearce, Calcium and sulphur distribution in fired clay brick in the presence of a black reduction core using micro X-ray fluorescence mapping, *Construction and building materials* 25 (2011) 4477-4486.
- [96] I. Demir, M. Orhan, Reuse of waste bricks in the production line, *Building and Environment* 38 (2003) 1451–1455.
- [97] S. Krdas, K. Dana, N. Singh, R. Sarkar, Shrinkage and strength behavior of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions, *Applied Clay Science* 29(2) (2005) 137–143.
- [98] S.J.G. Sousa, J.N.F. Holanda, Sintering behavior of porous wall tile bodies during fast single-firing process, *Materials Research* 8(2) (2005) 197–200.
- [99] A. Jonker, J.H. Potgieter, An evaluation of selected waste resources for utilization in ceramic materials applications, *Journal of European Ceramic Society* 25(13) (2005) 3145–3149.
- [100] S.N. Monteiro, C.M.F. Vieira, Effect of oily waste addition to clay ceramic, *Ceramics International* 31(2) (2005) 353–358.
- [101] V. Balkyavichus, Ch. Valyukyavichus, A. Shpokauskas, A. Laukaitis, F. Pyatrikaitis, Sinterability of low-melting illite-bearing clays, *Glass and Ceramics* 6 (2003) 18–21.
- [102] M.J. Trindade, M.I. Dias, F. Rocha, M.I. Prudêncio, J. Coroado, Bromine volatilization during firing of calcareous and non-calcareous clays: Archaeometric implications, *Applied Clay Science* 53 (2011) 489–499.

- [103] K.-E. Atcholi, E. Padayodi, J.-C. Sagot, T. Beda, O. Samah, J. Vantomme, Thermo-mechanical behaviour of the structures of tropical clays from Togo (West Africa) fired at 500 °C, 850 °C and 1060 °C, *Construction and Building Materials* 27 (2012) 141–148.
- [104] K.-Y. Chiang, K.-L. Chien, S.-J. Hwang, Study on the characteristics of building bricks produced from reservoir sediment, *Journal of Hazardous Materials* 159 (2008) 499–504.
- [105] M.W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*, Institute of Physics Publishing Ltd, Bristol and Philadelphia (2003)
- [106] M. Hajjaji, H. Mezouari, A calcareous clay from Tamesloht (Al Haouz, Morocco): Properties and thermal transformations, *Applied Clay Science* 51 (2011) 507–510.
- [107] G. Cultrone, I. Sidraba, E. Sebastian, Mineralogical and physical characterization of the bricks used in the construction of the “Triangul Bastion”, Riga (Latvia), *Applied Clay Science* 28 (2005) 297–308.
- [108] G. Cultrone, E. Sebastián, K. Elert, M.J. de la Torre, O. Cazalla, C. Rodriguez-Navarro, Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 547–564.
- [109] M. Raimondo, C. Ceroni, M. Dondi, G. Guarini, M. Marsigli, I. Venturi, C. Zanelli, Durability of clay roofing tiles: the influence of microstructural and compositional variables, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 3121–3128.
- [110] SRPS EN 771-1:2012 Specifikacija elemenata za zidanje
- [111] H.A.A. Gibbs, L.W. O'Garro, A.M. Newton, Differential thermal analysis: a means of identifying soil samples from Barbados, Trinidad, Tobago, St. Vincent, Jamaica and Guyana, *Thermochimica Acta* 363 (2000) 71-79.
- [112] M.E. Brown, *Introduction to thermal analysis*, Kluwer academic publishers, New York Boston Dordrecht London Moscow (2001)



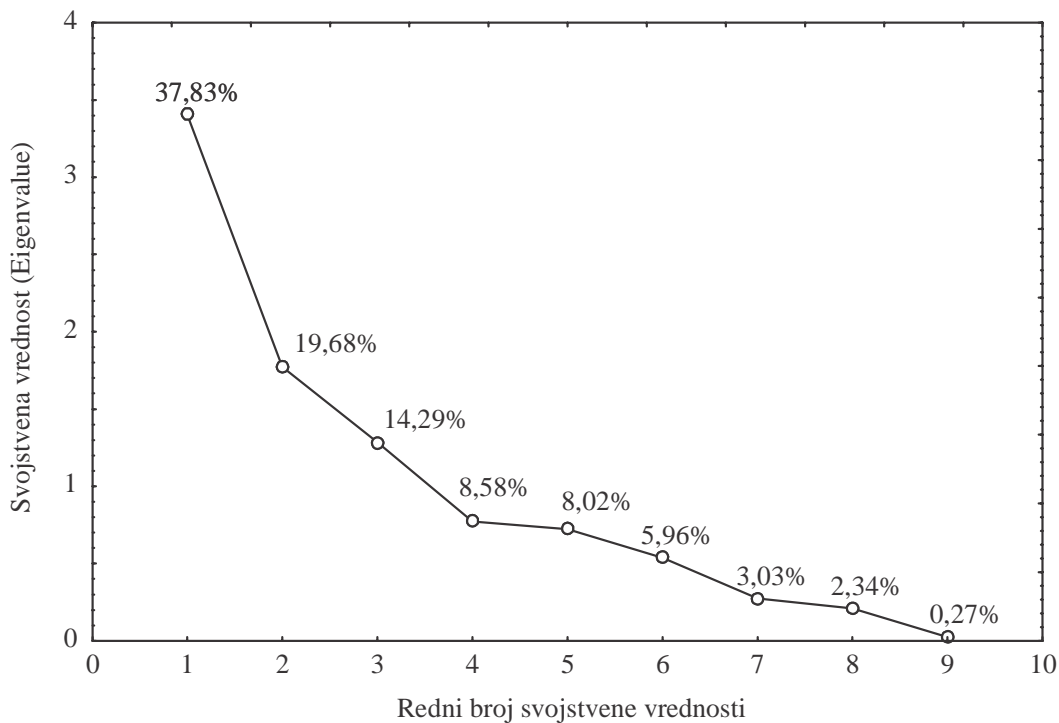
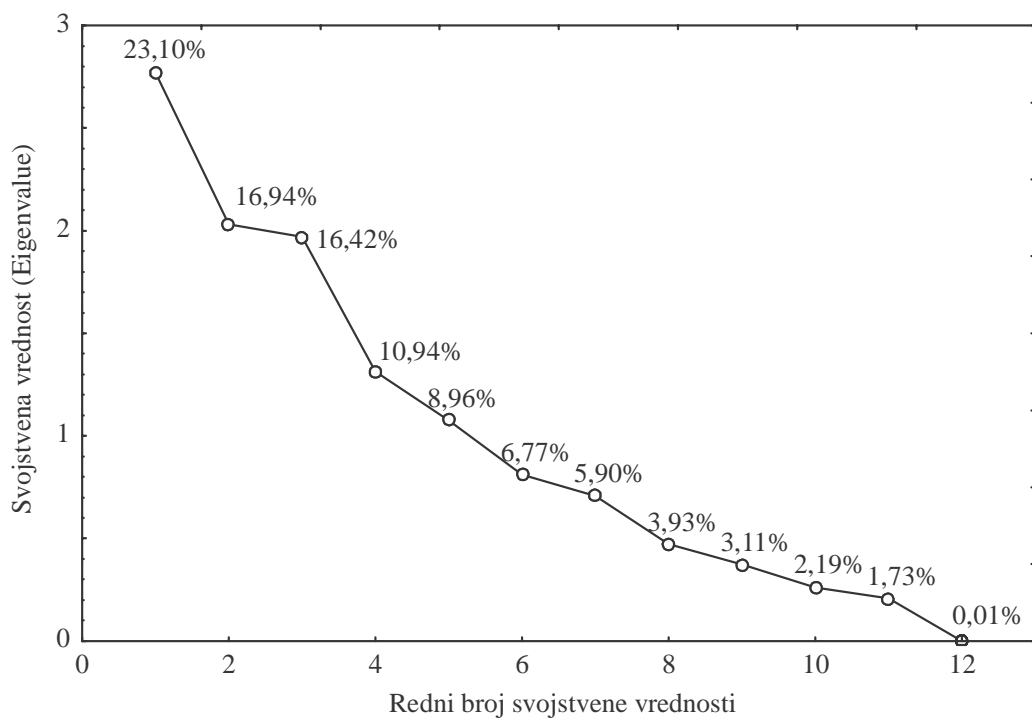
- [113] W. Hemminger, S.M. Sarge, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Principles and practice, Elsevier 1 (1998)
- [114] J. Dweck, Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 92 (2008) 129-135.
- [115] S. Guggenheim, A.F.K. van Groos, Baseline studies of the clay minerals society source clays: thermal analysis, Clays and Clay Minerals 49 (2001) 433-443.
- [116] T. Peters, R. Iberg, Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays, Ceramic Bulletin 57 (1978) 503–509.
- [117] P. Duminuco, B. Messiga, M.P. Riccardi, Firing process of natural clays. Some microtextures and related phase compositions, Thermochemica Acta 321 (1998) 185–190.
- [118] M.P. Riccardi, B. Messiga, P. Duminuco, An approach to the dynamics of clay firing, Applied Clay Science 15 (1999) 393–409.
- [119] G. Cultrone, C. Rodriguez-Navarro, E. Sebastian, O. Cazalla, M.J. De La Torre, Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing, European Journal of Mineralogy 13 (2001) 621–634.
- [120] M.M. Jordán, T. Sanfeliu, C. de la Fuente, Firing transformations of Tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies, Applied Clay Science 20 (2001) 87–95.
- [121] K. Traoré, T.S. Kabré, P. Blanchart, Gehlenite and anorthite crystallization from kaolinite and calcite mix, Ceramics International 29 (2003) 377–383.
- [122] Q. Wang, M. Odlyha, N.S. Cohen, Thermal analysis of selected soil samples from the thombs at the Tianma-Qucun site, Shanxi, China, Thermochemica Acta 365 (2000) 189-195.
- [123] D.N. Papadopoulou, M. Lalia-Kantouri, N. Kantiranis, J.A. Stratis, Thermal and mineralogical contribution to the ancient ceramics and natural clays characterization, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 84 (2006) 39-45.

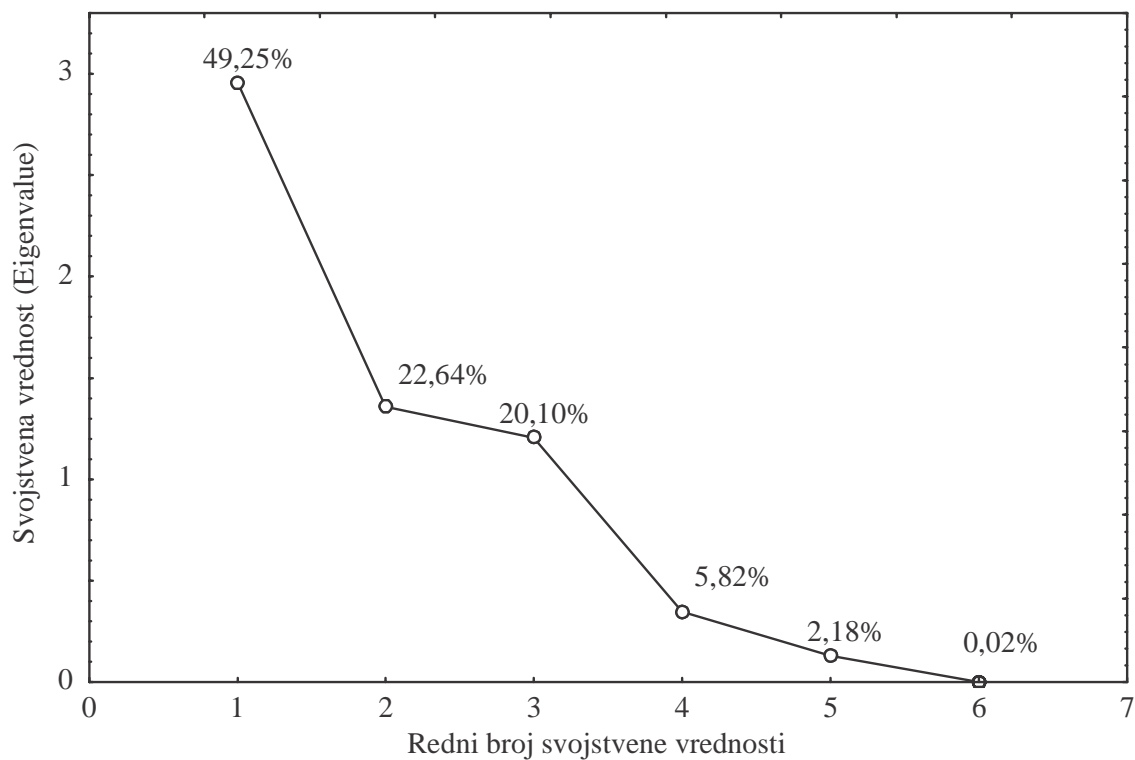
- [124] O.M. Sadek, W.K. Mekhamer, Ca-montmorillonite clay as thermal energy storage materia, *Thermochimica Acta* 363 (2000) 47-54.
- [125] A. Plante, J.M. Fernández, J. Leifeld, Application of thermal analysis techniques in soil science, *Geoderma* 153 (2009) 1-10.
- [126] H. Baccour, M. Medhioub, F. Jamoussi, T. Mhiri, A. Daoud, Mineralogical evaluation and industrial applications of the Triassic clay deposits, Southern Tunisia, *Materials Characterization* 59 (2008) 1613-1620.
- [127] W.R. Fischer, U. Schwertmann, The formation of hematite from amorphous iron(III)hydroxide, *Clays and clay minerals* 23 (1975) 33-37.
- [128] A.F. Plante, M. Pernes, C. Chenu, Changes in clay-associated organic matter quality in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses, *Geoderma* 129 (2005) 186–199.
- [129] S. Kam, L. Zerbo, J. Bathiebo, J. Soro, S. Naba, U. Wenmenga, et al., Permeability to water of sintered clay ceramics, *Applied Clay Science* 46 (2009) 351–357.
- [130] E. Murad, U. Wagner, The thermal behavior od an Fe-rich illite, *Clay Minerals* 31 (1996) 45-52.
- [131] G. W. Brindley, M. Nakahira, The role of water vapour in the dehydroxylation of clay minerals, *Clay Minerals* 3 (1957) 114-119.
- [132] A.F. Gualtieri, S. Ferrari, Kinetics of illite dehydroxylation, *Physics and Chemistry of Minerals* 33 (2006) 490-501.
- [133] V. Reyes-Zamudio, C. Angeles-Chávez, J. Cervantes, Clay minerals in historic buildings, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 104 (2011) 405-413.
- [134] [http://www.quartzpage.de/gen\\_mod.html](http://www.quartzpage.de/gen_mod.html)
- [135] M.A. Serry, M.B. El-Kholi, M.S. Elmaghravy, R. Telle, Characterization of Egyptian dolomitic magnesite deposits for the refractories industry, *Ceramics International* 28 (2002) 575-583.

- [136] A. Moropoulou, A. Bakolas, K. Bisbikou, Characterization of ancient, Byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques, *Thermochimica Acta* 269/270 (1995) 779-795.
- [137] M. Samtani, D. Dollimore, F.W. Wilburn, K. Alexander, Isolation and identification of the intermediate and final products in the thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide, *Thermochimica Acta* 367/368 (2001) 285-295.
- [138] P. Singla, Organic Modification of Clay, Master thesis, Chemistry School of Chemistry and Biochemistry, Thapar University, Patiala 147004 (2009)
- [139] M. Sakizci, B.E. Alver, E. Yörükoğullari, Thermal behaviour and immersion heats of selected clays from Turkey, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 98 (2009) 429-436.
- [140] C. Terenzi, C. Casieri, F. De Luca, Two-dimensional nuclear magnetic resonance correlation maps as a signature of firing in iron-rich ceramics made from carbonatic raw clays, *Applied Clay Science* 53 (2011) 517–524.
- [141] C. Tschegg, T. Ntaflos, I. Hein, Thermally triggered two-stage reaction of carbonates and clay during ceramic firing - A case study on Bronze Age Cypriot ceramics, *Applied Clay Science* 43 (2009) 69–78.
- [142] M. Arsenović, L. Pezo, L. Mančić, Z. Radojević, Prediction and optimization of heavy clay products quality, Chapter in: *Advanced Materials Book*, VBRI press (2013) (in print, correcting proofs)
- [143] V. Nourani, M.S. Fard, Sensitivity analysis of the artificial neural network outputs in simulation of the evaporation process at different climatologic regimes, *Advances in Engineering Software* 47 (2012) 127-146.
- [144] S. Grieu, A. Traoré, M. Polit, J. Colprim, Prediction of parameters characterizing the state of a pollution removal biologic process, *Engineering Applications of Artificial Intelligence* 18(5) (2005) 559–573.

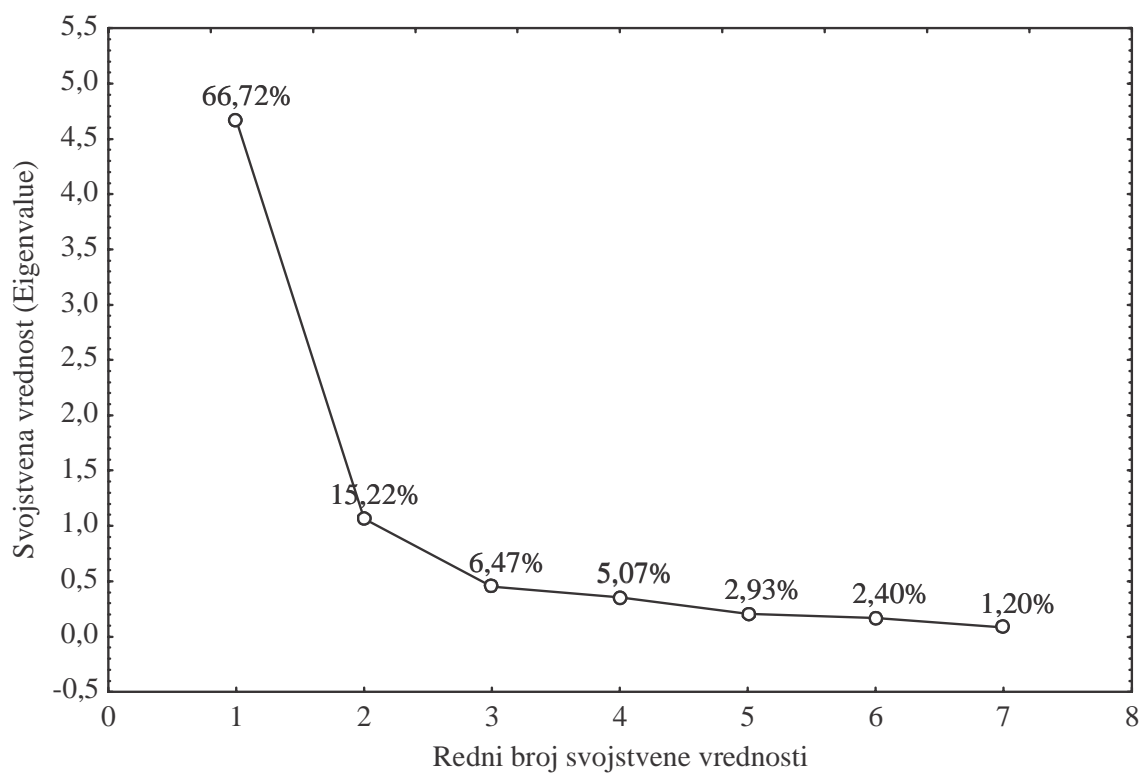
- [145] S. Grieu, O. Faugeron, A. Traoré, B. Claudet, J.-L. Bodnar, Artificial intelligence tools and inverse methods for estimating the thermal diffusivity of building materials, *Energy and Buildings* 43 (2011) 543–554.
- [146] K. Hornik, M. Stinchcombe, H. White, Multi-layer feedforward networks are universal approximation, *Neural Networks* 2 (1989) 359–366.
- [147] A. Fedajev, V. Mihajlović, Neuronske mreže kao metod multivarijacione analize, *Studijski istraživački rad, Ekonomski fakultet, Univerzitet u Kragujevcu* (2009)
- [148] C. Charalambous, Conjugate gradient algorithm for efficient training of artificial neural networks, *IEEE Proceedings* 139 (1992) 301–310.
- [149] H. Demuth, M. Beale, *Neural Network Toolbox: For Use with Matlab*, The MathWorks, Inc., Natick, MA, USA (1992)
- [150] T. Kollo, D. von Rosen, *Advanced Multivariate Statistics with Matrices*, In: *Mathematics and its applications*. vol. 579, Springer, Netherlands (2005)
- [151] I.C. Trelea, A.L. Raoult-Wack, G. Trystram, Note: Application of neural network modeling for the control of dewatering and impregnation soaking process (osmotic dehydration), *Food Science and Technology International* 3 (1997) 459–465.
- [152] L.L. Pezo, B.Lj. Ćurčić, V.S. Filipović, M.R. Nićetin, G.B. Koprivica, N.M. Mišljenović, Lj.B. Lević, Artificial neural network model of pork meat cubes osmotic dehydration, *Hemijska industrija*, DOI:10.2298/HEMIND120529082P, 2013.
- [153] L.A. Basheer, M. Hajmeer, Artificial neural networks: Fundamentals, computing, design and application, *Journal of Microbiological Methods* 43 (2000) 3–31.
- [154] M. Lu, S.M. Abourizk, U.H. Hermann, Sensitivity analysis of neural networks in spool fabrication productivity studies, *Journal of computing in civil engineering* 15 (2001) 299–308.
- [155] L.E. Widman, K.A. Loparo, *Artificial intelligence, simulation, and modeling: Critical survey*, Wiley, New York (1989)
- [156] G.E.P. Box, D.W. Behnken, Some new three level designs for the study of quantitative variables, *Technometrics* 2 (1960) 455–475.

- [157] B.K. Satapathy, A. Majumdar, H.S. Jaggi, A. Patnaik, B.S. Tomar, Targeted material design of flyash filled composites for friction braking application by non-linear regression optimization technique, *Computational Materials Science* 50 (2011) 3145–3152.
- [158] M.M. Jordán, M.A. Montero, S. Meseguer, T. Sanfeliu, Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies, *Applied Clay Science* 42 (2008) 266–271.
- [159] F. Pardo, S. Meseguer, M.M. Jordán, T. Sanfeliu, I. González, Firing transformations of Chilean clays for the manufacture of ceramic tile bodies, *Applied Clay Science* 51 (2011) 147–150.
- [160] J.J. Montano, A. Palmer, Numeric sensitivity analysis applied to feedforward neural networks, *Neural Computing and Applications* 12 (2003) 119–125.
- [161] S.S. Sablani, A. Kacimov, J. Pret, A.S. Mujumdar, A. Campo, Noniterative estimation of heat transfer coefficients using artificial neural network models, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48 (2005) 665–679.
- [162] S.W. Cheng, C.F.J. Wu, Factor screening and response surface exploration, *Statistica Sinica* 11 (2001) 553–604.
- [163] G. Onkal-Engin, I. Demir, H. Hiz, Assessment of urban air quality in Istanbul using fuzzy synthetic evaluation, *Atmospheric Environment* 38 (2002) 3809–3815.
- [164] F. Herrera, L. Martínez, An Approach for Combining Numerical and Linguistic Information based on the 2-tuple fuzzy linguistic representation model in Decision Making, *International Journal of International Journal of Uncertainty, Fuzziness and Knowledge-Based Systems* 8(5) (2000) 539 – 562.

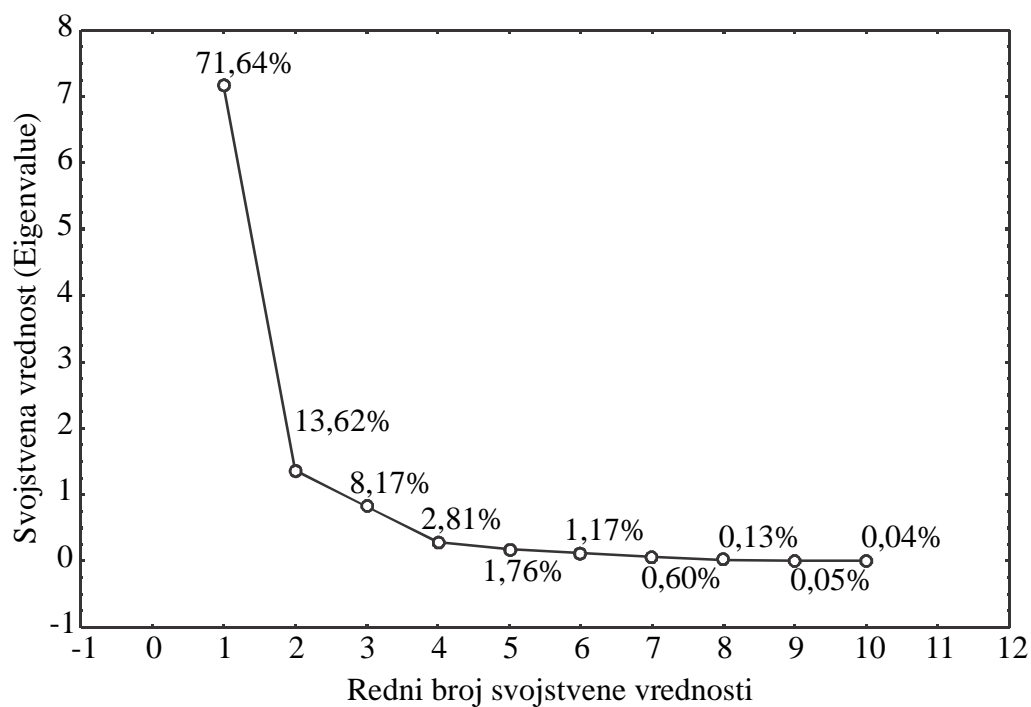
**6.1. Prilog 1 – Dijagrami****Slika 6.1.** Scree plot za PCA hemijskog sadržaja**Slika 6.2.** Scree plot za PCA mineraloškog sastava, raspodele veličine čestica i ostatka *na situ*



**Slika 6.3.** Scree plot za PCA dodatnih osobina sirovina



**Slika 6.4.** Scree plot za PCA osobina pri oblikovanju i sušenju



**Slika 6.5.** Scree plot za PCA – osobine pečenih laboratorijskih proizvoda



**6.2. Prilog 2 – Tabele****Tabela 6.1.** *Hemijski i mineraloški sastav sirovina u nekim evropskim zemljama [7]*

Država	Austrija		Mađarska		Italija		Nemačka	
Hemijski sastav (mas%)	Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.
S	0.00	1.30	0.01	0.75	0.01	0.62	0.01	2.00
F	0.05	0.10	0.02	0.10	0.04	0.13	0.03	0.16
SiO <sub>2</sub>	50.3	70.8	42.2	63.0	33.1	74.4	50.0	70.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	9.6	18.8	8.6	17.6	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	8.1	21.0	7.0	20.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.2	8.2	2.9	7.6	2.7	7.6	1.0	8.0
MgO	0.2	3.6	1.4	4.5	0.7	7.2	0.5	3.0
CaO	0.6	15.0	2.1	15.2	0.2	26.0	0.5	15.0
Na <sub>2</sub> O	0.4	1.7	0.2	1.2	0.2	14.1	0.3	1.2
K <sub>2</sub> O	1.7	3.0	0.6	1.3	1.4	4.3	1.0	4.0
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0.5	1.1	0.5	2.0
Mineraloški sastav* (%)	Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.
Q	21	49	16	32	16	54	15	60
Alb + Ano + Orth	5	15	3	14	1	24	1	25
C	<2	26	0	14	1	41	1	25
C + M	-	-	0	24	-	-	-	-
Pirit	<2	<2	0	2	-	-	0	2
K	<3	10	2	13	1	26	3	40
I	25	60	4	21	5	42	10	50
Sm	2	25	3	18	2	34	10	50
Vermikulit	-	-	2	4	-	-	-	-

\* Q – kvarc, Alb – albit, Ano – anortit, Orth – ortoklas, C – kalcit, M – magnezit, K- kaolinit, I – ilit,

Sm – smektit

**Tabela 6.2.** Korelacije sadržaja makro oksida sa nekim osobina sirovina  
i suvih oblikovanih tela

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>
<i>CCC</i>	-0,76*	-0,61*	-0,63*	0,94*	0,61*	-0,20*	-0,30*	-0,15*	-0,05*
<i>LOI</i>	-0,88*	-0,67*	-0,43*	0,86*	0,71*	-0,14*	-0,04 <sup>nz</sup>	-0,25*	0,02*
<i>Pesak</i>	0,19*	0,17*	0,28*	-0,24*	-0,09*	0,26*	-0,13*	-0,05 <sup>nz</sup>	-0,14 <sup>nz</sup>
<i>Alevrit</i>	-0,24*	-0,26*	-0,36*	0,37*	0,24*	-0,12*	-0,10*	-0,07*	0,16*
<i>Glina</i>	0,09*	0,14*	0,15*	-0,19*	-0,19*	-0,11*	0,24*	0,14*	0,24*
<i>RS</i>	0,22*	0,21*	0,41*	-0,35*	-0,11*	0,27*	-0,04 <sup>nz</sup>	-0,05 <sup>nz</sup>	0,19*
<i>SM</i>	0,06*	0,19*	0,29*	-0,27*	-0,09*	-0,08*	0,15*	-0,14*	0,32*
<i>PC</i>	0,39*	0,39*	0,49*	-0,66*	-0,39*	-0,01 <sup>nz</sup>	0,37*	-0,03 <sup>nz</sup>	0,32*
<i>ΔSk</i>	0,53*	0,35*	0,52*	-0,67*	-0,50*	-0,10*	0,19*	0,06*	0,35*
<i>ΔGk</i>	0,40*	0,26*	0,46*	-0,57*	-0,35*	-0,04 <sup>nz</sup>	0,23 <sup>nz</sup>	0,03 <sup>nz</sup>	0,37*
<i>DS</i>	0,55*	0,47*	0,57*	-0,75*	-0,53*	-0,08*	0,23*	0,08*	0,40*
<i>CSBD</i>	0,44*	0,27*	0,54*	-0,53*	-0,47*	-0,09*	0,18*	0,01 <sup>nz</sup>	0,28*
<i>CSCD</i>	0,38*	0,25*	0,40*	-0,43*	-0,41*	-0,11*	0,21*	0,10*	0,28*

\*Korelacija je značajna za  $p < 0,05$ , <sup>nz</sup> – korelacija nije značajna

**Tabela 6.3.** Korelacije sadržaja minerala sa nekim osobina sirovina i suvih oblikovanih tela

	Q	I	Clino	Chamo	Sm	K	C	M	Alb	An	Orth	Rut
<i>CCC</i>	-0,40	-0,17	0,35	-0,47	-0,29	-0,27	0,93	0,62	-0,31	-0,11	-0,11	-0,17
<i>LOI</i>	-0,55	-0,22	0,46	-0,37	-0,19	-0,33	0,86	0,55	-0,27	-0,17	0,11	-0,04 <sup>nz</sup>
<i>Pesak</i>	0,01 <sup>nz</sup>	-0,00 <sup>nz</sup>	-0,04 <sup>nz</sup>	0,22	0,03 <sup>nz</sup>	0,02 <sup>nz</sup>	-0,28	-0,17	0,26	0,15	-0,08	-0,00 <sup>nz</sup>
<i>Alevrit</i>	-0,06	-0,12	0,11	-0,14	-0,25	-0,13	0,36	0,20	-0,14	-0,07	-0,02	-0,13
<i>Glina</i>	0,05 <sup>nz</sup>	0,13	-0,07	-0,06	0,29	0,12	-0,15	-0,07	-0,09	-0,07	0,11	0,16
<i>RS</i>	-0,05	-0,12	0,03 <sup>nz</sup>	0,17	0,28	0,02 <sup>nz</sup>	-0,39	-0,21	0,33	0,18	0,10	0,16
<i>SM</i>	0,00 <sup>nz</sup>	-0,05 <sup>nz</sup>	-0,09	0,14	0,26	0,24	-0,25	-0,09	-0,05	0,05 <sup>nz</sup>	0,18	0,13
<i>PC</i>	0,20	0,16	-0,27	0,35	0,32	0,22	-0,59	-0,32	0,09	-0,03 <sup>nz</sup>	0,19	0,22
<i>ΔSk</i>	0,31	-0,04 <sup>nz</sup>	-0,28	0,36	0,40	0,27	-0,65	-0,39	-0,00 <sup>nz</sup>	0,10	0,21	0,33
<i>ΔGk</i>	0,21	-0,01 <sup>nz</sup>	-0,18	0,30	0,41	0,27	-0,52	-0,33	0,01 <sup>nz</sup>	-0,02 <sup>nz</sup>	0,22	0,29
<i>DS</i>	0,30	0,04 <sup>nz</sup>	-0,32	0,42	0,43	0,28	-0,72	-0,39	0,06	0,09	0,18	0,35
<i>CSBD</i>	0,26	0,03 <sup>nz</sup>	-0,31	0,34	0,30	0,16	-0,51	-0,32	0,02 <sup>nz</sup>	0,08	0,13	0,36
<i>CSCD</i>	0,17	0,09	-0,26	0,36	0,19	0,09	-0,41	-0,37	-0,03 <sup>nz</sup>	0,07	0,10	0,30

<sup>nz</sup> – korelacija nije značajna, ostali: korelacija je značajna za  $p < 0,05$

**Tabela 6.4.** *Korelacije hemijskog i mineraloškog sadržaja*

	Q	I	Clino	Chamo	Sm	K	C	M	Alb	An	Orth
SiO <sub>2</sub>	0,79	0,21	-0,48	0,19	0,23	0,34	-0,78	-0,51	0,10	-0,01 <sup>nz</sup>	-0,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	0,33	-0,46	0,42	0,13	0,34	-0,71	-0,29	0,30	0,46	-0,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,08	0,05	-0,19	0,60	0,25	0,06	-0,60	-0,38	0,23	0,14	0,25
CaO	-0,51	-0,29	0,48	-0,46	-0,30	-0,35	0,95	0,54	-0,27	-0,04 <sup>nz</sup>	-0,03 <sup>nz</sup>
MgO	-0,58	-0,33	0,67	-0,24	-0,22	-0,33	0,68	0,50	-0,09	-0,19	0,16
Na <sub>2</sub> O	-0,32	0,01 <sup>nz</sup>	0,05 <sup>nz</sup>	0,17	-0,02 <sup>nz</sup>	0,00 <sup>nz</sup>	-0,15	-0,14	0,82	-0,11	0,11
K <sub>2</sub> O	-0,15	0,14	0,02 <sup>nz</sup>	0,20	0,01 <sup>nz</sup>	-0,02 <sup>nz</sup>	-0,18	-0,29	0,06	-0,36	0,61
MnO	0,32	0,26	-0,26	0,03	-0,12	0,16	-0,19	-0,15	-0,18	0,10	-0,23
TiO <sub>2</sub>	0,09	-0,03 <sup>nz</sup>	0,03 <sup>nz</sup>	0,12	0,23	-0,02 <sup>nz</sup>	-0,17	-0,28	-0,07	-0,28	0,33

<sup>nz</sup> – korelacija nije značajna, ostali: korelacija je značajna za  $p < 0,05$

**Tabela 6.5.** Korelacije dodatnih osobina sirovina i osobina pri oblikovanju i sušenju probnih tela

	<i>CCC</i>	<i>Pesak</i>	<i>Alevrit</i>	<i>Glina</i>	<i>RS</i>	<i>SM</i>	<i>PC</i>	$\Delta Sk$	$\Delta Gk$	<i>DS</i>	<i>CSBD</i>	<i>CSCD</i>
<i>LOI</i>	0,84	-0,27	0,30	-0,08	-0,31	-0,06	-0,37	-0,50	-0,37	-0,55	-0,46	-0,42
<i>CCC</i>		-0,28	0,41	-0,20	-0,44	-0,24	-0,64	-0,65	-0,56	-0,73	-0,53	-0,46
<i>Pesak</i>			-0,61	-0,25	0,68	-0,14	-0,10	-0,03 <sup>nz</sup>	0,00 <sup>nz</sup>	0,02 <sup>nz</sup>	0,09	-0,06
<i>Alevrit</i>				-0,62	-0,59	0,00 <sup>nz</sup>	-0,26	-0,09	-0,19	-0,22	-0,20	-0,07
<i>Glina</i>					0,05	0,14	0,41	0,11	0,22	0,23	0,15	0,13
<i>RS</i>						0,04 <sup>nz</sup>	0,12	0,16	0,23	0,21	0,15	-0,03 <sup>nz</sup>
<i>SM</i>							0,61	0,49	0,63	0,47	0,28	0,23
<i>PC</i>								0,63	0,69	0,73	0,51	0,44
$\Delta Sk$									0,81	0,89	0,68	0,60
$\Delta Gk$										0,79	0,54	0,48
<i>DS</i>											0,73	0,62
<i>CSBD</i>												0,80

<sup>nz</sup> – korelacija nije značajna, ostali: korelacija je značajna za  $p < 0,05$

**Tabela 6.6.** Korelacije sadržaja makro oksida sa osobinama pečenih uzoraka sa statističkim značajem

	<i>CSB</i>	<i>CSC</i>	<i>WAT</i>	<i>WAB</i>	<i>WAC</i>	<i>FS</i>	<i>WLFT</i>	<i>WLFB</i>	<i>WLFC</i>	<i>VMC</i>
SiO <sub>2</sub>	0,36	0,31	-0,68	-0,68	-0,67	-0,19	-0,81	-0,82	-0,81	0,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,53	0,47	-0,56	-0,56	-0,55	0,03 <sup>nz</sup>	-0,59	-0,60	-0,59	0,58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	0,47	-0,64	-0,64	-0,62	0,04 <sup>nz</sup>	-0,62	-0,62	-0,61	0,66
CaO	-0,59	-0,53	0,88	0,88	0,86	0,07	0,93	0,94	0,93	-0,82
MgO	-0,42	-0,35	0,59	0,60	0,60	0,09	0,62	0,63	0,63	-0,56
Na <sub>2</sub> O	-0,15	-0,13	-0,07*	-0,06*	-0,05	-0,05	-0,25	-0,23	-0,23	0,03 <sup>nz</sup>
K <sub>2</sub> O	0,17	0,20	-0,24	-0,24	-0,22	0,08	-0,22	-0,22	-0,24	0,20
MnO	0,04 <sup>nz</sup>	0,04 <sup>nz</sup>	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10	-0,14	-0,16	-0,18	0,09
TiO <sub>2</sub>	0,15	0,15	-0,32	-0,32	-0,31	0,06*	-0,25	-0,24	-0,24	0,29

<sup>nz</sup> – korelacija nije značajna, \* - korelacija je značajna za  $p < 0,05$ , ostali - korelacije značajne na nivou od 0,01

**Tabela 6.7.** Korelacije mineraloškog sadržaja sa osobinama pečenih uzoraka sa statističkim značajem

	<i>CSB</i>	<i>CSC</i>	<i>WAT</i>	<i>WAB</i>	<i>WAC</i>	<i>FS</i>	<i>WLFT</i>	<i>WLFB</i>	<i>WLFC</i>	<i>VMC</i>
Q	0,21	0,12	-0,37	-0,36	-0,37	-0,10	-0,42	-0,45	-0,43	0,31
I	0,11	0,13	-0,11	-0,11	-0,10	0,04 <sup>nz</sup>	-0,18	-0,20	-0,20	0,06
Clino	-0,34	-0,30	0,38	0,39	0,40	0,20	0,39	0,40	0,39	-0,35
Chamo	0,43	0,47	-0,50	-0,50	-0,49	-0,11	-0,48	-0,48	-0,47	0,49
Sm	0,21	0,18	-0,34	-0,34	-0,34	0,04 <sup>nz</sup>	-0,29	-0,27	-0,23	0,30
K	0,27	0,20	-0,26	-0,25	-0,27	0,02 <sup>nz</sup>	-0,25	-0,25	-0,23	0,26
C	-0,57	-0,50	0,86	0,85	0,83	0,10	0,92	0,93	0,91	-0,82
M	-0,27	-0,22	0,49	0,49	0,48	-0,09	0,56	0,58	0,59	-0,46
Alb	0,05 <sup>nz</sup>	0,04 <sup>nz</sup>	-0,24	-0,23	-0,22	-0,17	-0,37	-0,36	-0,37	0,26
Ano	0,11	0,10	-0,10	-0,12	-0,11	-0,05 <sup>nz</sup>	-0,10	-0,10	-0,11	0,17
Orth	0,07	0,07	-0,14	-0,14	-0,12	0,04 <sup>nz</sup>	-0,05 <sup>nz</sup>	-0,04 <sup>nz</sup>	-0,05 <sup>nz</sup>	0,13
Rut	0,15	0,18	-0,26	-0,26	-0,26	-0,04 <sup>nz</sup>	-0,17	-0,16	-0,15	0,21

<sup>nz</sup> Korelacije koje nisu statistički značajne, Ostale korelacije su značajne na nivou od 0,01

**Tabela 6.8.** Međusobne korelacije osobina pečenih oblikovanih tela

	<i>CSC</i>	<i>WAT</i>	<i>WAB</i>	<i>WAC</i>	<i>FS</i>	<i>WLFT</i>	<i>WLFB</i>	<i>WLFC</i>	<i>VMC</i>
<i>CSB</i>	0,86	-0,71	-0,72	-0,81	0,12	-0,49	-0,50	-0,46	0,69
<i>CSC</i>		-0,61	-0,62	-0,70	0,13	-0,46	-0,45	-0,43	0,62
<i>WAT</i>			0,99	0,92	-0,01 <sup>nz</sup>	0,84	0,86	0,84	-0,87
<i>WAB</i>				0,92	-0,04 <sup>nz</sup>	0,83	0,85	0,83	-0,87
<i>WAC</i>					-0,02 <sup>nz</sup>	0,83	0,83	0,79	-0,84
<i>FS</i>						0,11	0,12	0,12	0,05
<i>WLFT</i>							0,99	0,98	-0,81
<i>WLFB</i>								0,99	-0,82
<i>WLFC</i>									-0,80

<sup>nz</sup> Korelacije koje nisu statistički značajne. Ostale korelacije su značajne na nivou od 0,05.



Tabela 6.9. Regresioni koeficijenti u SOP modelima

Član	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC	
	4619,2±354,3	8050,9±622,8	-1698,7±124,2	-1763,5±122,5	-2013,9±101,2	81,2±37,9	-199,1±34,4	-258,1±29,8	-214,4±29,5	10,3±3,4	
Linearni članovi	SiO <sub>2</sub>	-89,5±7,7	-178,5±13,5	35,1±2,7	36,8±2,6	39,5±2,2	-6,4±0,8	4,3±0,7	5,7±0,6	5,5±0,6	-0,3±0,1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-27,4±12,5	-	35,8±4,4	41,7±4,3	41,3±3,6	14,7±1,3	8,6±1,2	7,3±1,1	3,9±1,0	0,3±0,1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-60,3±23,5	-181,1±41,3	-18,5±8,2	-34,0±8,1	-22,6±6,7	-17,0±2,5	-7,3±2,3	-	9,4±2,0	-0,5±0,2
	CaO	-200,9±11,7	-334,9±20,6	76,6±4,1	77,3±4,1	82,5±3,3	-	6,9±1,1	9,9±1,0	7,4±1,0	-0,9±0,1
	MgO	178,6±18,2	253,2±32,0	-50,1±6,4	-47,2±6,3	-56,5±5,2	8,9±1,9	6,0±1,8	5,9±1,5	17,1±1,5	-
	Na <sub>2</sub> O	-435,1±33,4	-242,9±58,6	162,8±11,7	137,6±11,5	200,1±9,5	36,7±3,6	18,2±3,2	42,3±2,8	12,2±2,8	1,0±0,3
	K <sub>2</sub> O	-331,0±31,3	-627,4±55,0	137,1±11,0	149,4±10,8	153,1±8,9	14,9±3,3	18,6±3,0	5,8±2,6	8,2±2,6	-2,3±0,3
	MnO	-696,8±218,0	1069,6±383,1	-399,2±76,4	-467,3±75,3	-390,7±62,3	-	137,9±21,2	99,1±18,4	-	-7,5±2,1
	TiO <sub>2</sub>	-225,2±53,4	-	177,0±18,7	202,0±18,4	217,0±15,2	-	44,0±5,2	45,1±4,5	-	-1,1±0,5
	T.	-1,1±0,1	-1,8±0,1	0,1±0,0	0,1±0,0	0,3±0,0	-	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
Kvadratni članovi	SiO <sub>2</sub>	0,4±0,0	1,0±0,1	-0,2±0,0	-0,2±0,0	-0,2±0,0	0,1±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-0,6±0,2	-0,2±0,0	-0,3±0,0	-0,3±0,0	-0,1±0,0	-0,1±0,0	-0,1±0,0	0,0±0,0	-
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3±0,3	2,4±0,6	0,2±0,1	0,4±0,1	0,3±0,1	0,6±0,0	0,1±0,0	-	-0,2±0,0	0,0±0,0
	CaO	2,4±0,1	4,2±0,2	-0,8±0,0	-0,8±0,0	-0,8±0,0	-	0,0±0,0	-0,1±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
	MgO	-2,9±0,3	-4,4±0,5	0,9±0,1	0,9±0,1	1,1±0,1	0,2±0,0	-0,1±0,0	-0,2±0,0	-0,4±0,0	0,0±0,0
	Na <sub>2</sub> O	-	-0,7±1,2	-0,9±0,2	-1,1±0,2	-0,9±0,2	0,8±0,1	-0,2±0,1	-0,6±0,1	-0,2±0,1	0,0±0,0
	K <sub>2</sub> O	1,7±0,6	5,3±1,1	-1,7±0,2	-1,9±0,2	-1,7±0,2	0,1±0,1	-	0,3±0,1	0,4±0,1	0,1±0,0
	MnO	175,7±50,7	281,5±89,1	-128,9±17,8	-130,7±17,5	-112,3±14,5	-12,7±5,4	-47,1±4,9	-73,3±4,3	-56,1±4,2	-1,6±0,5
	TiO <sub>2</sub>	13,0±2,2	-	-3,9±0,8	-4,5±0,8	-4,6±0,6	-0,8±0,2	0,5±0,2	-	-	0,2±0,0
	T.	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	-

Tabela 6.9. Regresioni koeficijenti u SOP modelima (nastavak)

Član	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
$\text{SiO}_2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$	0,3±0,1	0,4±0,2	-0,4±0,0	-0,4±0,0	-0,4±0,0	-0,1±0,0	-0,1±0,0	-0,1±0,0	-0,1±0,0	-
$\text{SiO}_2 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,9±0,2	2,3±0,4	-	0,3±0,1	0,2±0,1	0,4±0,0	0,1±0,0	-	-0,1±0,0	0,0±0,0
$\text{SiO}_2 \times \text{CaO}$	2,1±0,1	3,9±0,2	-0,8±0,0	-0,8±0,0	-0,9±0,0	0,1±0,0	-0,1±0,0	-0,1±0,0	-0,1±0,0	0,0±0,0
$\text{SiO}_2 \times \text{MgO}$	-2,0±0,2	-2,1±0,3	0,6±0,1	0,5±0,1	0,6±0,1	-0,1±0,0	-0,1±0,0	-0,1±0,0	-0,2±0,0	0,0±0,0
$\text{SiO}_2 \times \text{Na}_2\text{O}$	4,8±0,3	3,2±0,6	-1,7±0,1	-1,5±0,1	-2,1±0,1	-0,4±0,0	-0,1±0,0	-0,4±0,0	-0,1±0,0	-
$\text{SiO}_2 \times \text{K}_2\text{O}$	3,2±0,3	6,7±0,6	-1,4±0,1	-1,5±0,1	-1,5±0,1	-0,3±0,0	-0,3±0,0	-0,1±0,0	-0,2±0,0	0,0±0,0
$\text{SiO}_2 \times \text{MnO}$	6,9±2,1	-16,7±3,7	3,7±0,7	4,3±0,7	3,5±0,6	-	-1,4±0,2	-0,9±0,2	-	0,1±0,0
$\text{SiO}_2 \times \text{TiO}_2$	2,7±0,5	-	-1,8±0,2	-2,1±0,2	-2,2±0,1	-	-0,5±0,0	-0,4±0,0	-	0,0±0,0
$\text{SiO}_2 \times \text{T}$	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$	-1,4±0,2	-	0,6±0,1	0,8±0,1	0,7±0,1	-0,5±0,0	-	-	-	0,0±0,0
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{CaO}$	-	-	-0,7±0,1	-0,8±0,1	-0,8±0,1	-0,3±0,0	-0,2±0,0	-0,1±0,0	-0,1±0,0	-
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{MgO}$	-1,4±0,3	-2,8±0,5	0,4±0,1	0,3±0,1	0,4±0,1	-	-0,1±0,0	-0,1±0,0	-0,2±0,0	0,0±0,0
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Na}_2\text{O}$	1,1±0,5	-	-1,0±0,2	-0,7±0,2	-1,2±0,1	-0,5±0,1	-0,1±0,0	-0,5±0,0	-0,2±0,0	-0,1±0,0
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{K}_2\text{O}$	2,7±0,4	3,7±0,8	-1,8±0,2	-2,1±0,1	-2,0±0,1	0,5±0,0	-0,2±0,0	-	-	0,0±0,0
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{MnO}$	-	18,7±6,3	6,4±1,2	7,0±1,2	6,6±1,0	-	-	0,9±0,3	1,7±0,3	0,2±0,0
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{TiO}_2$	-	-7,5±1,6	-1,8±0,3	-2,1±0,3	-2,2±0,3	0,9±0,1	-0,5±0,1	-0,5±0,1	-	0,0±0,0
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{T}$	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0

Tabela 6.9. Regresioni koeficijenti u SOP modelima (nastavak)

Član	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{CaO}$	3,5±0,5	7,3±0,8	-	0,5±0,2	-	0,2±0,1	0,2±0,0	-	-0,1±0,0	0,0±0,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{MgO}$	-6,8±0,6	-10,7±1,0	1,5±0,2	1,7±0,2	1,9±0,2	-	-	-0,2±0,0	-0,5±0,0	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{Na}_2\text{O}$	12,7±0,8	9,5±1,5	-4,7±0,3	-4,3±0,3	-4,8±0,2	-	-1,2±0,1	-1,4±0,1	-0,7±0,1	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{K}_2\text{O}$	4,1±0,6	10,2±1,1	-	-	-	-1,3±0,1	0,2±0,1	0,2±0,1	-0,1±0,1	0,0±0,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{MnO}$	-16,8±4,9	-82,6±8,6	-	-	-	3,8±0,5	-5,9±0,5	-4,7±0,4	-2,4±0,4	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{TiO}_2$	-5,5±1,2	-8,6±2,0	-	-	-	-3,1±0,1	-0,6±0,1	-0,7±0,1	0,3±0,1	-0,1±0,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{T}$	-	-	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	-	0,0±0,0	-	-
$\text{CaO} \times \text{MgO}$	-3,1±0,3	-5,1±0,5	0,7±0,1	0,7±0,1	0,8±0,1	-0,3±0,0	-0,1±0,0	-0,1±0,0	-0,3±0,0	-
$\text{CaO} \times \text{Na}_2\text{O}$	8,5±0,6	7,4±1,1	-3,7±0,2	-3,4±0,2	-4,0±0,2	-0,4±0,1	-0,8±0,1	-1,3±0,1	-0,6±0,1	-
$\text{CaO} \times \text{K}_2\text{O}$	6,0±0,6	10,7±1,0	-2,6±0,2	-2,8±0,2	-2,8±0,2	-0,1±0,1	-0,2±0,1	-	-	0,0±0,0
$\text{CaO} \times \text{MnO}$	15,0±3,9	-	9,0±1,4	10,2±1,3	8,6±1,1	-1,1±0,4	-1,9±0,4	-0,9±0,3	1,7±0,3	0,1±0,0
$\text{CaO} \times \text{TiO}_2$	2,5±1,0	-	-3,5±0,4	-4,2±0,4	-4,5±0,3	0,5±0,1	-1,0±0,1	-1,0±0,1	0,2±0,1	0,0±0,0
$\text{CaO} \times \text{T}$	0,0±0,0	-	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
$\text{MgO} \times \text{Na}_2\text{O}$	7,2±1,0	-	-0,7±0,3	-	-1,9±0,3	-0,8±0,1	1,2±0,1	0,7±0,1	0,7±0,1	0,0±0,0
$\text{MgO} \times \text{K}_2\text{O}$	1,9±0,7	3,5±1,2	-0,7±0,2	-0,9±0,2	-0,7±0,2	-0,7±0,1	-0,4±0,1	-0,2±0,1	-	0,0±0,0
$\text{MgO} \times \text{MnO}$	-	-59,8±10,2	-4,4±2,0	-	-	-	-	-3,5±0,5	-4,4±0,5	-0,1±0,1
$\text{MgO} \times \text{TiO}_2$	-	-	-	1,1±0,4	1,3±0,3	-0,7±0,1	-	-	-0,5±0,1	-
$\text{MgO} \times \text{T}$	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	-	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
$\text{Na}_2\text{O} \times \text{K}_2\text{O}$	3,7±1,2	-	-1,5±0,4	-1,0±0,4	-2,5±0,3	-1,1±0,1	-0,2±0,1	-0,3±0,1	-	-0,1±0,0
$\text{Na}_2\text{O} \times \text{MnO}$	76,7±7,6	87,3±13,3	-16,7±2,6	-11,9±2,6	-16,7±2,2	-	-5,2±0,7	-5,1±0,6	-5,7±0,6	-0,2±0,1
$\text{Na}_2\text{O} \times \text{TiO}_2$	-6,3±2,1	-9,7±3,7	-	2,1±0,7	-	-1,0±0,2	-0,8±0,2	-1,6±0,2	-0,8±0,2	-
$\text{Na}_2\text{O} \times \text{T}$	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	-	0,0±0,0

**Tabela 6.9.** Regresioni koeficijenti u SOP modelima (nastavak)

Član	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
$K_2O \times MnO$	24,3±7,3	33,4±12,8	29,3±2,6	31,9±2,5	25,6±2,1	-3,1±0,8	-2,5±0,7	-	7,2±0,6	-0,5±0,1
$K_2O \times TiO_2$	17,8±2,2	-	-8,9±0,8	-10,4±0,7	-11,2±0,6	4,6±0,2	-2,2±0,2	-2,5±0,2	-	-
$K_2O \times T$	0,0±0,0	0,0±0,0	-	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	-	0,0±0,0
$MnO \times TiO_2$	-	-	-	18,4±5,1	14,5±4,2	-19,7±1,6	4,6±1,4	5,3±1,2	10,2±1,2	-0,7±0,1
$MnO \times T$	0,1±0,0	-	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
$TiO_2 \times T$	0,0±0,0	-	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0

Sve vrednosti u tabeli su statistički značajne na nivou  $p < 0,05$ , uz 95 % verodostojnosti

**Tabela 6.10.** Članovi matrice  $W_1$  i vektora  $B_1$  (predstavljani u "bias" koloni)

Skriveni neuron	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	T	Bias
1.	-2.081	1.788	0.294	0.178	-0.128	0.525	-0.385	-0.742	0.153	-0.136	4.303
2.	-1.617	-0.658	1.230	-0.303	3.332	-0.919	0.110	0.268	0.137	0.191	0.026
3.	-1.835	-0.349	0.475	0.292	0.285	0.962	-4.795	-0.696	0.360	0.063	3.423
4.	-1.522	-0.397	-0.003	-0.401	-0.067	-0.727	-0.860	-0.438	-0.266	0.951	-2.299
5.	-0.509	0.539	1.484	-1.055	-0.027	-0.059	-2.844	0.188	1.330	0.934	0.796
6.	0.584	-0.256	1.098	0.238	-0.380	7.791	-4.704	-0.021	-0.104	0.632	-2.439
7.	-0.289	-0.079	0.924	-0.239	-0.173	-0.948	0.208	0.456	1.109	1.425	1.029
8.	0.153	-0.108	1.480	0.173	0.020	6.644	-0.797	-0.255	0.556	0.156	-3.370
9.	-0.770	-2.474	0.435	-0.016	-0.954	4.408	-0.829	0.329	0.300	0.005	5.236
10.	-0.010	0.081	0.475	-0.225	-0.555	0.196	-0.020	2.343	0.108	0.364	-0.664
11.	-0.337	-5.783	0.102	1.202	0.712	-1.061	-0.975	1.896	0.496	0.098	-5.807
12.	-0.012	-0.021	-0.085	0.209	1.496	-1.128	-0.096	1.643	0.450	0.004	-1.333
13.	0.931	-0.264	0.270	1.680	-0.835	0.221	-0.190	2.009	0.156	0.626	-2.714

**Tabela 6.11.** Članovi matrice  $W_2$  i vektora  $B_2$  ("bias" red)

Skriveni neuron	<i>CSB</i>	<i>CSC</i>	<i>WAT</i>	<i>WAB</i>	<i>WAC</i>	<i>FS</i>	<i>WLFT</i>	<i>WLFB</i>	<i>WLFC</i>	<i>VMC</i>
1	-0.091	0.367	-0.349	1.268	-0.470	-0.956	-0.440	0.090	1.730	-0.074
2	-1.190	-0.661	0.573	-0.635	-0.107	-0.290	1.352	-0.703	-0.820	-0.264
3	0.124	1.449	0.178	-2.129	-1.050	0.750	-1.557	-2.785	0.804	-1.060
4	-0.060	2.108	1.457	0.047	-2.503	1.235	-0.690	-1.810	-0.296	-1.593
5	-2.818	0.851	-1.259	-0.051	2.234	1.487	0.207	-2.562	1.269	-0.598
6	-1.642	-0.309	-1.510	-2.525	1.012	-1.446	0.400	2.610	1.404	-0.109
7	-3.055	1.329	-0.263	-1.214	-0.924	-0.079	0.195	-0.161	0.639	-0.109
8	-0.361	-0.186	-1.220	0.195	0.182	-0.713	-0.283	0.003	-0.555	-1.478
9	0.022	0.634	0.127	-0.041	0.756	-1.480	-0.611	-1.151	-0.260	-2.833
10	0.137	-0.663	-1.728	0.026	0.917	0.128	0.032	0.821	-1.338	-0.672
11	-0.767	-0.425	-3.177	0.020	-0.669	-2.022	-0.159	1.464	0.070	-0.427
12	0.972	-1.049	-0.138	-1.288	-0.373	-3.943	0.121	-0.235	0.739	-0.082
13	1.811	-0.172	-0.291	-0.758	0.079	1.233	1.538	-1.610	-0.248	-0.499
<i>Bias</i>	0.628	0.413	0.886	0.860	0.604	0.900	0.777	0.780	0.543	0.674

**Tabela 6.12.** Članovi matrica  $W_1$  i vektora  $B_1$  (predstavljani u "bias" koloni)

Skriveni neuroni	$Q$	$I$	$Clino$	$Chamo$	$Sm$	$K$	$C$	$M$	$Alb$	$An$	$Orth$	$Rut$	T	Bias
1	0,480	0,800	-0,237	0,150	-1,414	0,700	0,110	1,724	-0,884	-0,393	-0,149	-0,469	-0,336	-1,376
2	0,895	0,263	-2,043	0,426	-1,180	-0,718	0,341	0,248	-1,908	1,047	-1,084	0,717	-0,019	-1,437
3	0,771	2,084	-0,092	-0,246	-0,107	2,339	0,836	0,442	-2,524	1,298	-1,074	-0,954	-3,444	0,193
4	-1,090	0,026	0,520	-0,567	0,191	0,208	-2,536	0,423	-0,609	-0,681	0,013	0,074	2,434	-0,571
5	-0,178	0,336	-1,954	0,798	-0,107	-1,743	-0,219	-1,656	-0,279	1,895	-0,934	-2,782	0,609	0,138
6	-0,400	0,953	0,309	0,087	0,877	-0,207	-0,801	2,457	-1,000	-1,233	0,531	-0,224	-0,073	-1,662
7	0,295	-1,319	-0,530	0,048	0,595	-0,122	-2,531	-0,280	0,818	0,454	2,732	-0,704	2,040	0,994
8	-0,591	-1,118	0,446	0,745	-0,185	-0,331	0,308	-0,253	-0,722	0,046	-0,930	-1,021	0,254	1,247
9	-0,483	0,197	0,265	-0,608	-0,373	-0,117	-0,641	0,655	-0,474	-0,038	-0,285	0,456	1,816	-2,076
10	1,511	-0,753	-1,393	1,030	-0,030	0,417	-0,720	0,547	0,112	-0,674	1,045	-0,387	-0,329	2,035
11	0,713	-0,109	1,743	0,063	-0,321	0,481	-3,167	-0,889	-0,506	-1,156	-0,968	0,098	-0,574	-0,214
12	-0,008	1,154	1,144	0,233	-0,129	-0,385	1,121	0,022	-2,005	-1,330	-0,526	-0,457	-0,409	2,019
13	0,003	-0,846	-1,049	-0,871	-0,190	-0,350	-1,819	-0,279	1,503	-0,146	0,418	-1,578	-1,349	-1,714
14	0,081	1,421	0,421	-0,228	-0,347	-0,736	0,075	-1,493	-0,054	-1,556	0,874	0,076	-1,691	2,694
15	1,521	0,866	-0,302	1,120	0,089	0,219	-0,250	0,487	-0,704	0,143	0,619	-1,129	-0,019	-0,934

**Tabela 6.13.** Članovi matrica  $W_2$  i vektora  $B_2$  ("bias" red)

Skriveni neuron	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
1	0,568	0,228	0,067	-0,084	-0,360	0,125	-0,018	-0,117	0,254	-0,356
2	0,119	-0,422	0,428	-0,138	-0,097	0,554	0,160	0,026	-0,118	-0,123
3	0,168	-0,077	-0,089	0,271	-0,349	0,101	-0,550	0,448	-0,048	-0,099
4	-0,487	-0,218	-0,139	0,117	0,523	-0,025	0,336	0,227	-0,151	0,475
5	-0,255	0,047	-0,351	0,413	0,026	-0,535	-0,236	-0,145	0,122	0,572
6	-0,028	0,300	0,224	-0,169	0,494	-0,261	0,072	-0,358	0,429	0,029
7	-0,606	-0,258	-0,120	0,132	0,525	-0,086	0,210	0,192	-0,204	0,462
8	-0,232	0,215	-0,373	0,379	0,053	0,262	-0,023	-0,005	-0,061	0,012
9	0,036	0,015	0,006	0,015	-0,125	0,048	-0,087	0,074	-0,057	0,054
10	-0,325	-0,024	0,029	0,279	-0,116	-0,010	0,594	0,157	-0,012	0,269
11	-0,260	-0,109	-0,065	0,432	-0,085	-0,296	-0,036	0,005	0,250	-0,055
12	0,009	0,596	0,160	0,002	0,255	-0,241	-0,128	-0,094	0,410	-0,079
13	-0,243	0,048	0,020	0,259	-0,154	0,016	0,712	0,169	0,017	0,272
14	-0,264	-0,220	-0,052	0,416	-0,097	0,564	0,126	0,052	-0,146	-0,260
15	0,040	-0,297	-0,183	0,170	-0,423	0,219	-0,169	0,378	-0,267	-0,031
bias	0,130	0,166	0,097	0,117	0,296	0,100	-0,456	-0,424	-0,527	0,700



**6.3. Prilog 3 – Odabrani radovi objavljeni iz istraživanja vezanih za ovu doktorsku disertaciju**

# Prediction and fuzzy synthetic optimization of process parameters in heavy clay brick production

Milica Arsenović<sup>a</sup>, Slavka Stanković<sup>b</sup>, Zagorka Radojević<sup>a,\*</sup>, Lato Pezo<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Institute for Testing of Materials IMS, University of Belgrade, Bulevar vojvode Mišića 43, 11000 Belgrade, Serbia*

<sup>b</sup>*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia*

<sup>c</sup>*Institute of General and Physical Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12, 11000 Belgrade, Serbia*

Received 10 August 2012; received in revised form 16 August 2012; accepted 17 August 2012

Available online 27 August 2012

## Abstract

Many factors influence final clay brick properties, since the raw materials used are highly heterogeneous. Statistical analysis is rarely used, according to literature, but it would improve understanding of the overall system behavior and the quality of products.

In this study, analysis of variance (ANOVA) showed that the most important parameters influencing compressive strength (CS) were the quadratic terms of firing temperature, CaO and SiO<sub>2</sub> content in developed second order polynomial (SOP) models. Water absorption (WA) was mostly influenced by quadratic terms of CaO and SiO<sub>2</sub>. The most influential interchange terms in all the models were SiO<sub>2</sub> × CaO, SiO<sub>2</sub> × Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> × Na<sub>2</sub>O, CaO × Na<sub>2</sub>O and CaO × K<sub>2</sub>O. Developed SOP models, which connected the influence of major oxides content and firing temperature on CS and WA, showed the highest *r*<sup>2</sup> values (0.926–0.967) obtained in the literature so far, for these naturally occurring heavy clay raw materials. Developed models were able to predict CS and WA in a wide range of chemical composition and temperature treatment data. The implementation of the SOP model is simple using the set of equations in a spreadsheet.

The focus of this study was to determine the optimal composition and firing temperature, depending on final usage of the raw material in heavy clay brick industry. The study was conducted using fuzzy synthetic evaluation, through membership trapezoidal function, with pre-defined optimal interval values for every group of heavy clay products. The optimal samples chemical composition and firing temperature were chosen regarding the kind of the heavy clay product (I—solid bricks, II—hollow blocks and ceiling elements, and III—roof tiles).

© 2012 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

**Keywords:** Prediction; Optimization; Process parameters; Clay brick

## 1. Introduction

Many factors influence final clay brick properties, since the raw materials used are highly heterogeneous. Complexity of these natural occurring systems is proved by an extensive never-ending research towards better understanding of the materials themselves, as well as their possible use [1–8].

Heavy clay raw materials (139 samples) used in this study contained mostly of quartz, illite, chlorite, smectite and feldspar. Calcite was detected in most of the samples,

while dolomite was found in about 50% of them. Calcite and quartz are reported as a predominant phases in the Tertiary clays [9]. Kaolinite was present in minor quantity in about 20% of the samples. During firing of these materials, the most of the matrix vitrified, and only a few crystalline phases could be observed and detected using XRD. Hematite formed from the re-crystallization of iron after clay minerals (chlorite and smectite) breakdown [10], and its content slightly increased with firing temperature, as reported earlier [11]. Chlorite and smectite decomposed before 920 °C [12]. Besides hematite, no new crystalline phases could be detected. All the fired samples were constituted of residual quartz and a small amount of partly dehydroxylated mica minerals. Feldspars content

\*Corresponding author. Tel.: +381 112650650.

E-mail address: [zagorka.radojevic@institutims.rs](mailto:zagorka.radojevic@institutims.rs) (Z. Radojević).

decreased, but they were still detectable by XRD. Around quartz clasts, feldspars can also be formed from illite and calcite during firing [6]. Vitreous phase content increased with firing temperature by decomposition of phases presented in the starting material [12,13]. Having in mind that the raw materials contained generally not so high clay content (on average 22.24%), XRD of the fired samples did not reveal important conclusions. Such systems are rarely presented in the literature [9,14], even being appropriate for use in heavy clay brick industry for a range of different products. The previous was the reason that analysis presented in this study was based only on the major chemistry of raw materials, and firing temperature. Chemical composition can be taken as an important parameter, partly separately from minerals present in the material, as reported by Malaiskiene et al. [15], where the conclusion drawn was similar as in our previous work [14]: the highest effect on physical–mechanical properties of ceramics mostly depend on the amount of carbon, silicon and aluminum. The present study complements our previous research and gives more details about the influence of inputs over the outputs.

Mathematical modeling is a powerful tool, which can save time and costs for doing experimental research. Moreover, the prediction models allow better understanding of the overall system behavior, while improving the quality of products. Surprising is that the literature on the subject is very limited when heavy clay is concerned [14,16–20]. Artificial neural networks (ANN) are one of the most powerful modeling techniques [20–22], and  $r^2$  values that were obtained by this method are 0.923–0.958 [14], for the same input and output parameters concerning heavy clay. In this study we observed that second order polynomial (SOP) models give slightly higher  $r^2$  (0.926–0.967). Knowing that ANN's are often called “black box” [21], SOP models give more visible mutual influence of parameters concerned, and therefore amend ANN.

Polynomial models were used to investigate the effect of chemical composition and firing temperature on *CS* and *WA* of laboratory samples. The SOP equations describe effects of the input variables on the outputs, determine input variables interrelationships and represent the combined effect of all test variables in the observed outputs, enabling the experimenter to make efficient exploration of the parameters concerned. The performance of SOPs was compared to experimental results, and it is showed that they are the effective tool for optimizing the process parameters.

Achieving sustainability in manufacturing requires optimization, not just of the product, but also the manufacturing process involved in its fabrication. Improved models and optimization techniques are necessary in order to achieve optimized technological improvements and process planning for reducing energy and resource consumptions. Since the brick industry spends large amounts of energy in drying and firing processes, the proposed analysis could reduce the pollution of the environment. In this

work, non-linear optimization problems were constrained by a fuzzy synthetic evaluation (FSE) method. FSE process all the parameters on the basis of predetermined weights and decrease the fuzziness by using the membership function, giving quite high sensitivity compared to other index evaluation techniques [23].

The application of second order polynomial model to natural occurring heavy clay in predicting brick properties, and later optimization of the products using fuzzy synthetic evaluation was never presented before. This combination of methods can be used as a complementary for different material research areas with non-linear parameters relationship.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Experimental procedure

The data used in this research were obtained experimentally. A new group containing 139 heavy clays was used to prepare laboratory tiles, blocks and cubes according to the procedure described in our previous work [14]. All the samples were dried and fired in the same way, in order to have comparable results. Final firing temperatures were 800 °C, 820 °C, 850 °C, 870 °C, 900 °C, 930 °C, 950 °C, 1050 °C and 1100 °C. Major oxides chemical content was determined using old, but precise classical silicate analysis [14]. Loss on ignition (LOI) did not enter the analysis because it contained mostly of carbonates loss (already presented with CaO and MgO content) and water evaporation from clay minerals (other major oxides content), but also a small amounts of organic matter (up to 0.5%) [14,24]. Therefore, the trail analysis, which included this parameter, showed lower  $r^2$  values. The chemical contents were recalculated to a null value of LOI, as described in the literature [24]. Major oxides content and firing temperature entered the analysis as inputs. Outputs, such as, water absorption (*WA*) and compressive strength (*CS*) of the samples were determined in the usual way [14].

### 2.2. Second order polynomial model

An assumption was made, that the parameters were in non-linear relationships in these kinds of materials, and it was attempted to find their inter-relationships. The SOP model behaved the best and estimated the main effect of the process variables on *CS* and *WA*, during the production of heavy clay bricks. The independent variables were: the content of major oxides ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , MnO and  $\text{TiO}_2$ ), and firing temperature (in the range of 800–1100 °C), while the dependent variables observed were: compressive strength (for blocks *CSB* and *CSC* for cubes) and water absorption (for tiles *WAT*, for blocks *WAB*, and for cubes *WAC*). All SOP models were fitted to data collected by experimental measurements. Five models of the following form were developed to relate five dependent outputs (*Y*) to ten

process variables ( $X$ ):

$$Y_k = \beta_{k0} + \sum_{i=1}^{10} \beta_{ki} X_i + \sum_{i=1}^{10} \beta_{kii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{10} \sum_{j=i+1}^{10} \beta_{kij} X_i X_j \quad (1)$$

where  $\beta_{kn}$  are constant regression coefficients;  $Y_k$ , either *CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB*, or *WAC*; while  $X_k$  are either metal oxides content or production temperature. The significant terms in the model were found using ANOVA for each dependent variable.

ANOVA and regression analysis for the SOP model were performed using StatSoft Statistica for Windows (version 10). The model was obtained for each dependent variable, where factors were rejected when their significance level was less than 95%.

### 2.3. Fuzzy synthetic optimization

The fuzzy composite operator is critical factor that will affect the final optimization results. Two fuzzy composite operators are widely used in a variety of evaluation systems. The supremum – infimum operator  $M$  ( $\Lambda$ ,  $V$ ) and the multiplication – summation operator  $M$  ( $\bullet$ ,  $+$ ) determine the fuzzy algorithm of the comprehensive relative importance sets. In fuzzy synthetic evaluation models “ $\Lambda$ ” and “ $V$ ” denote the supremum and the infimum operator respectively, while “ $\bullet$ ” and “ $+$ ” are the notations for the algebraic multiplication and summation separately. According to study [25], the fuzzy model operator  $M$  ( $\Lambda$ ,  $V$ ) will lose more information than  $M$  ( $\bullet$ ,  $+$ ), and therefore the optimization function chosen is  $O = M(\Lambda, V)$ .

An optimization was carried out using Microsoft Excel 2007. Among many existing optimization theories [26], FSE method was implemented, using the results of models proposed to represent *CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB*, or *WAC*, using Eq. (1). FSE is commonly used technique to solve problems with constraints involving non-linear functions. These methods aim to solve a sequence of simple problems whose solutions converge to the solution of the original problem.

Trapezoidal membership function used could be written as

$$A(x, a, m, n, b) = \begin{cases} a \leq x < m, & \frac{x-a}{m-a} \\ m \leq x < n, & 1 \\ n \leq x < b, & 1 - \frac{x-n}{b-n} \end{cases} \quad (2)$$

$x$  is whether *CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB*, or *WAC*, and the values of  $a$ ,  $b$ ,  $m$  and  $n$  are function parameters. Interval  $a$ – $b$  represent the range in which measured values occurred, while range  $m$ – $n$  is the expected optimal values range for output variables, chosen for certain products groups.

An optimization with procedure was performed according to FSE algorithm, using MicroSoft Excel 2007 to determine the workable optimum conditions for the thermal processing of heavy clay bricks.

## 3. Results and discussions

### 3.1. ANOVA and SOP models

Table 1 shows the output variables as a function of independent variables for the regression analysis. ANOVA table exhibited the significant independent variables, as well as their interactions. ANOVA was conducted to show the effects of independent on the output variables, and to point out which outputs in the varying treatment combinations were significantly affected. The effect of each variable is quantified by its sum of squares (*SS*). All the variables that entered the analysis showed significant impact on outputs, either as linear, quadratic or interchange term (or more than one of them). These results amended sensitivity analysis conclusions [14].

*CS* was significantly affected by most of the process variables: content of major oxides ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$  and  $\text{TiO}_2$ ), and firing temperature, as shown in ANOVA table, and the most influential were quadratic members of the equation and the interchange parameters. The most important parameters influencing *CS*, according to ANOVA analysis, were quadratic terms of firing temperature,  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$  content, significant at  $p < 0.05$  (95% confidence level). Increase in temperature affects the strength of products made of heavy clay, as stated in the literature [1–3], but it should be noted that the optimal value is required for a specific product type, not the maximum. The most influential linear term in all the models was  $\text{Na}_2\text{O}$  content, which also confirmed sensitivity analysis results [14].

Significant impact of  $\text{CaO}$  and  $\text{MgO}$  on *CS* is reflected in the fact that their content comes from the presence of calcite and dolomite in the raw material, which burn during the firing process. The one of the possible effects is increasing porosity and *WA* of the fired samples, while increasing *CS*. Actually,  $\text{CaO}$  can react at the calcite grain boundaries with quartz or  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  from clay mineral dehydroxylation to form calcium-silicates, which increase the compressive strength [8,9,13,27,28]. This occurs in the case of raw materials rich in clay minerals, and consequently crystalline phase content after firing [9], which is not the present case for most of the tested samples. Raw materials tested in this research contain 22.24% of clay, and the content varies between 0.69% and even 49.31%. For raw materials with lower and average clay minerals content,  $\text{CaO}$  can partly react to form silicates, and the rest will stay in the oxide form, especially if the grains of calcite present in the raw materials are  $> 1$  mm [29].  $\text{MgO}$  shows similar behavior, according to literature, but can improve *CS* to a lower extent than  $\text{CaO}$ , owing to the presence of unreacted  $\text{MgO}$  [8], which is confirmed by stronger effect of  $\text{CaO}$  (quadratic terms) on *CS* and *WA*.

Quadratic term of  $\text{SiO}_2$  content is the next significant for *CS*. Actually, the problem can arise from free quartz presence, since it has been reported that the higher amount

Table 1  
Analysis of variance for the five output variables.

Source	Term	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC
Linear	SiO <sub>2</sub>	105.2 <sup>a</sup>	371.5 <sup>a</sup>	0.08 <sup>c</sup>	4.82 <sup>c</sup>	0.47 <sup>c</sup>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1331.8 <sup>a</sup>	922.6 <sup>a</sup>	129.04 <sup>a</sup>	198.29 <sup>a</sup>	161.57 <sup>a</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	312.0 <sup>a</sup>	951.9 <sup>a</sup>	0.00 <sup>c</sup>	5.67 <sup>b</sup>	2.22
	CaO	600.5 <sup>a</sup>	2409.6 <sup>a</sup>	1.52 <sup>c</sup>	16.14 <sup>a</sup>	4.28 <sup>b</sup>
	MgO	1951.3 <sup>a</sup>	5585.1 <sup>a</sup>	104.54 <sup>a</sup>	151.28 <sup>a</sup>	182.26 <sup>a</sup>
	Na <sub>2</sub> O	2715.6 <sup>a</sup>	1271.4 <sup>a</sup>	569.21 <sup>a</sup>	436.40 <sup>a</sup>	548.01 <sup>a</sup>
	K <sub>2</sub> O	967.3 <sup>a</sup>	3417.0 <sup>a</sup>	5.31 <sup>b</sup>	0.09 <sup>c</sup>	3.67 <sup>b</sup>
	MnO	47.7 <sup>b</sup>	1248.6 <sup>a</sup>	0.61 <sup>c</sup>	3.45 <sup>c</sup>	3.21 <sup>c</sup>
	TiO <sub>2</sub>	588.8 <sup>a</sup>	1940.9 <sup>a</sup>	7.19 <sup>b</sup>	4.72 <sup>c</sup>	10.75 <sup>a</sup>
	Temp	1046.8 <sup>a</sup>	1349.3 <sup>a</sup>	104.18 <sup>a</sup>	192.67 <sup>a</sup>	347.01 <sup>a</sup>
	Quad.	SiO <sub>2</sub>	1569.3 <sup>a</sup>	8808.5 <sup>a</sup>	237.01 <sup>a</sup>	261.94 <sup>a</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4.3 <sup>c</sup>	329.3 <sup>a</sup>	44.40 <sup>a</sup>	66.72 <sup>a</sup>	54.99 <sup>a</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		236.3 <sup>a</sup>	817.0 <sup>a</sup>	7.53 <sup>a</sup>	24.97 <sup>a</sup>	15.96 <sup>a</sup>
CaO		6681.3 <sup>a</sup>	20551.4 <sup>a</sup>	681.35 <sup>a</sup>	671.21 <sup>a</sup>	764.65 <sup>a</sup>
MgO		1433.6 <sup>a</sup>	3232.5 <sup>a</sup>	129.07 <sup>a</sup>	131.51 <sup>a</sup>	195.70 <sup>a</sup>
Na <sub>2</sub> O		0.7 <sup>c</sup>	17.7 <sup>c</sup>	27.76 <sup>a</sup>	38.34 <sup>a</sup>	25.27 <sup>a</sup>
K <sub>2</sub> O		114.9 <sup>a</sup>	1113.2 <sup>a</sup>	107.94 <sup>a</sup>	145.20 <sup>a</sup>	111.54 <sup>a</sup>
MnO		189.9 <sup>a</sup>	474.1 <sup>a</sup>	103.23 <sup>a</sup>	105.84 <sup>a</sup>	74.60 <sup>a</sup>
TiO <sub>2</sub>		524.0 <sup>a</sup>	135.1 <sup>b</sup>	46.18 <sup>a</sup>	61.31 <sup>a</sup>	66.52 <sup>a</sup>
Temp		6560.2 <sup>a</sup>	42442.1 <sup>a</sup>	28.25 <sup>a</sup>	85.83 <sup>a</sup>	583.75 <sup>a</sup>
Interchange		SiO <sub>2</sub> × Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94.2 <sup>a</sup>	215.8 <sup>a</sup>	173.36 <sup>a</sup>	228.03 <sup>a</sup>
	SiO <sub>2</sub> × Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	187.7 <sup>a</sup>	1338.6 <sup>a</sup>	5.73 <sup>b</sup>	22.15 <sup>a</sup>	10.74 <sup>a</sup>
	SiO <sub>2</sub> × CaO	3970.4 <sup>a</sup>	13456.5 <sup>a</sup>	555.86 <sup>a</sup>	564.11 <sup>a</sup>	645.53 <sup>a</sup>
	SiO <sub>2</sub> × MgO	1878.3 <sup>a</sup>	1995.0 <sup>a</sup>	163.62 <sup>a</sup>	144.59 <sup>a</sup>	199.61 <sup>a</sup>
	SiO <sub>2</sub> × Na <sub>2</sub> O	3619.0 <sup>a</sup>	1562.5 <sup>a</sup>	448.74 <sup>a</sup>	360.60 <sup>a</sup>	694.03 <sup>a</sup>
	SiO <sub>2</sub> × K <sub>2</sub> O	1568.1 <sup>a</sup>	6820.7 <sup>a</sup>	282.17 <sup>a</sup>	322.49 <sup>a</sup>	340.05 <sup>a</sup>
	SiO <sub>2</sub> × MnO	165.3 <sup>a</sup>	972.3 <sup>a</sup>	47.48 <sup>a</sup>	65.07 <sup>a</sup>	46.13 <sup>a</sup>
	SiO <sub>2</sub> × TiO <sub>2</sub>	462.0 <sup>a</sup>	28.0 <sup>c</sup>	201.92 <sup>a</sup>	260.87 <sup>a</sup>	297.96 <sup>a</sup>
	SiO <sub>2</sub> × Temp	1153.2 <sup>a</sup>	551.5 <sup>a</sup>	76.57 <sup>a</sup>	110.28 <sup>a</sup>	71.45 <sup>a</sup>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	814.2 <sup>a</sup>	92.6 <sup>c</sup>	151.54 <sup>a</sup>	243.64 <sup>a</sup>	177.80 <sup>a</sup>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × CaO	59.6 <sup>a</sup>	46.3 <sup>c</sup>	159.32 <sup>a</sup>	206.24 <sup>a</sup>	188.09 <sup>a</sup>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × MgO	436.2 <sup>a</sup>	1658.3 <sup>a</sup>	32.42 <sup>a</sup>	18.99 <sup>a</sup>	30.87 <sup>a</sup>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × Na <sub>2</sub> O	81.7 <sup>a</sup>	5.0 <sup>c</sup>	71.40 <sup>a</sup>	34.98 <sup>a</sup>	100.06 <sup>a</sup>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × K <sub>2</sub> O	601.5 <sup>a</sup>	1159.7 <sup>a</sup>	258.00 <sup>a</sup>	368.86 <sup>a</sup>	327.39 <sup>a</sup>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × MnO	26.2 <sup>c</sup>	433.8 <sup>a</sup>	51.10 <sup>a</sup>	60.29 <sup>a</sup>	53.05 <sup>a</sup>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × TiO <sub>2</sub>	3.1 <sup>c</sup>	984.1 <sup>a</sup>	52.05 <sup>a</sup>	75.77 <sup>a</sup>	87.88 <sup>a</sup>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × Temp	1666.0 <sup>a</sup>	4676.5 <sup>a</sup>	21.17 <sup>a</sup>	43.55 <sup>a</sup>	43.28 <sup>a</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × CaO	832.5 <sup>a</sup>	3709.6 <sup>a</sup>	1.43 <sup>c</sup>	15.32 <sup>a</sup>	3.37 <sup>c</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × MgO	2226.0 <sup>a</sup>	5428.3 <sup>a</sup>	108.45 <sup>a</sup>	134.35 <sup>a</sup>	170.39 <sup>a</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × Na <sub>2</sub> O	3499.3 <sup>a</sup>	1916.9 <sup>a</sup>	482.84 <sup>a</sup>	403.22 <sup>a</sup>	498.75 <sup>a</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × K <sub>2</sub> O	649.6 <sup>a</sup>	4018.9 <sup>a</sup>	1.95 <sup>c</sup>	2.85 <sup>c</sup>	0.14 <sup>c</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × MnO	183.3 <sup>a</sup>	4424.0 <sup>a</sup>	3.73 <sup>c</sup>	1.63 <sup>c</sup>	2.07 <sup>c</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × TiO <sub>2</sub>	344.5 <sup>a</sup>	852.8 <sup>a</sup>	1.25 <sup>c</sup>	0.55 <sup>c</sup>	3.01 <sup>c</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × Temp	21.3 <sup>c</sup>	52.3 <sup>c</sup>	24.14 <sup>a</sup>	72.08 <sup>a</sup>	101.84 <sup>a</sup>
	CaO × MgO	1757.2 <sup>a</sup>	4637.4 <sup>a</sup>	95.01 <sup>a</sup>	97.39 <sup>a</sup>	131.64 <sup>a</sup>
	CaO × Na <sub>2</sub> O	3123.6 <sup>a</sup>	2308.5 <sup>a</sup>	606.22 <sup>a</sup>	504.75 <sup>a</sup>	679.32 <sup>a</sup>
	CaO × K <sub>2</sub> O	1733.5 <sup>a</sup>	5506.2 <sup>a</sup>	322.14 <sup>a</sup>	368.72 <sup>a</sup>	366.38 <sup>a</sup>
	CaO × MnO	230.6 <sup>a</sup>	10.6 <sup>c</sup>	83.77 <sup>a</sup>	107.34 <sup>a</sup>	77.04 <sup>a</sup>
	CaO × TiO <sub>2</sub>	98.6 <sup>a</sup>	83.9 <sup>c</sup>	184.63 <sup>a</sup>	263.16 <sup>a</sup>	308.94 <sup>a</sup>
	CaO × Temp	232.1 <sup>a</sup>	78.3 <sup>c</sup>	67.96 <sup>a</sup>	86.82 <sup>a</sup>	39.90 <sup>a</sup>
	MgO × Na <sub>2</sub> O	866.3 <sup>a</sup>	53.7 <sup>c</sup>	8.59 <sup>a</sup>	0.18 <sup>c</sup>	69.60 <sup>a</sup>
	MgO × K <sub>2</sub> O	105.9 <sup>a</sup>	361.2 <sup>a</sup>	15.78 <sup>a</sup>	23.43 <sup>a</sup>	15.45 <sup>a</sup>
	MgO × MnO	38.2 <sup>c</sup>	1674.6 <sup>a</sup>	9.31 <sup>a</sup>	0.74 <sup>c</sup>	0.60 <sup>c</sup>
	MgO × TiO <sub>2</sub>	11.4 <sup>c</sup>	31.2 <sup>c</sup>	6.04 <sup>b</sup>	11.84 <sup>a</sup>	19.26 <sup>a</sup>
	MgO × Temp	591.5 <sup>a</sup>	1274.2 <sup>a</sup>	24.44 <sup>a</sup>	65.04 <sup>a</sup>	16.14 <sup>a</sup>
	Na <sub>2</sub> O × K <sub>2</sub> O	144.9 <sup>a</sup>	35.9	24.69 <sup>a</sup>	10.52 <sup>a</sup>	68.21 <sup>a</sup>
	Na <sub>2</sub> O × MnO	1599.9 <sup>a</sup>	2025.5 <sup>a</sup>	75.77 <sup>a</sup>	38.58 <sup>a</sup>	75.15 <sup>a</sup>
	Na <sub>2</sub> O × TiO <sub>2</sub>	138.6 <sup>a</sup>	331.1 <sup>a</sup>	5.08 <sup>b</sup>	14.90 <sup>a</sup>	3.91 <sup>a</sup>
	Na <sub>2</sub> O × Temp	190.2 <sup>a</sup>	3367.0 <sup>a</sup>	30.58 <sup>a</sup>	103.24 <sup>a</sup>	6.16 <sup>a</sup>
	K <sub>2</sub> O × MnO	170.1 <sup>a</sup>	317.2 <sup>a</sup>	245.43 <sup>a</sup>	290.62 <sup>a</sup>	191.92 <sup>a</sup>
	K <sub>2</sub> O × TiO <sub>2</sub>	1041.2 <sup>a</sup>	0.9 <sup>c</sup>	262.25 <sup>a</sup>	354.74 <sup>a</sup>	413.58 <sup>a</sup>
K <sub>2</sub> O × Temp	544.7 <sup>a</sup>	3551.0 <sup>a</sup>	0.66 <sup>c</sup>	13.98 <sup>a</sup>	5.32 <sup>a</sup>	

Table 1 (continued)

	MnO × TiO <sub>2</sub>	26.1 <sup>c</sup>	84.4 <sup>c</sup>	7.19 <sup>b</sup>	24.06 <sup>a</sup>	15.28 <sup>a</sup>
	MnO × Temp	383.1 <sup>a</sup>	20.5 <sup>c</sup>	7.63 <sup>a</sup>	7.40 <sup>a</sup>	5.73 <sup>a</sup>
	TiO <sub>2</sub> × Temp	975.9 <sup>a</sup>	102.0 <sup>c</sup>	17.33 <sup>a</sup>	19.59 <sup>a</sup>	18.47 <sup>a</sup>
Error		20338.1 <sup>c</sup>	62992.0 <sup>c</sup>	2497.94 <sup>c</sup>	2427.44 <sup>c</sup>	1701.93 <sup>c</sup>
Total SS		232663.0	609959.5	42952.40	44573.78	43189.34
<i>r</i> <sup>2</sup>		0.913	0.897	0.942	0.946	0.961

<sup>a</sup>Significant at 95% confidence level.

<sup>b</sup>Significant at 90% confidence level.

<sup>c</sup>Not significant.

of SiO<sub>2</sub> in a ceramic body lowers its strength [25], and can even cause loosening of primary shape and product melting [30]. Increase in firing temperature causes occurrence of a greater amount of liquid phase and a drop in liquid-phase viscosity. This enables a gradual eliminating of pores, increasing shrinkage, lowering porosity and increasing of the density. As temperature increases, the smallest pores coalesce and form bigger ones. This phenomenon is also related to destruction of illites and chlorites [8,9,13].

At the same time the gas can occur in the liquid phase, one part of which can stay trapped in the material and cause the open pores formation, decreasing density [31]. It is important to note that large-sized quartz particles, together with the allotropic transformation of quartz around 573 °C, during cooling adversely affect fired mechanical strength, because of great shrinking and separation from the surrounding clay matrix [8]. Moreover, in a case of products with a dense, sintered matrix, destruction mostly begins at the location of the glassy phase, or across the grain boundaries [26].

The notable impact between interchange terms was observed by SiO<sub>2</sub> × CaO, SiO<sub>2</sub> × Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> × Na<sub>2</sub>O, CaO × Na<sub>2</sub>O and CaO × K<sub>2</sub>O. CaO is more influential when interfering with SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O content. CaO content influence level was related to the presence of free quartz (SiO<sub>2</sub>), since highly dispersed carbonates are intense fluxes due to the formation of lowmelting eutectics [7]. Alkaline oxides also promote liquid phase formation that facilitates densification in reaction with silica and alumina [32]. The interchange terms in the polynomial equation (SiO<sub>2</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O) are fluxing agents. The more of them are present in the system and the higher their content, sintering process happens at the lower temperatures [31].

Also shown in Table 1 is the residual variance, where the lack of fit variation represents other contributions except the terms presented in table. A significant lack of fit would show that the model failed to represent the data in the experimental domain, at which points were not included in the regression. All SOP models had insignificant lack of fit tests, which means that all the models represented the data satisfactorily.

*r*<sup>2</sup> is also the proportion of the variability in the output variable, which is accounted for by the regression analysis.

A high observed *r*<sup>2</sup> indicates that the variation was accounted and that the data fitted satisfactorily to the proposed model (SOP in this case). The *r*<sup>2</sup> values for CSB (0.927), CSC (0.926), WAT (0.948), WAB (0.951) and WAC (0.967) were very satisfactory and show the good fitting of the model to experimental results, even higher than those found using artificial neural networks [14].

Table 2 shows the regression coefficients for the SOP models of CSB, CSC, WAT, WAB and WAC used by Eq. (1) for predicting the values at optimum conditions. The analysis revealed that the linear, quadratic and interchange terms contributed substantially in all cases to generate a significant SOP model. The SOP models for all variables were found to be statistically significant and the fitting to experimental data was good. The SOP model showed in the table indicates significant influences, but not the level of it.

### 3.2. Validation of the model

To determine the adequacy of the SOP models, independent experiments were performed at optimum conditions for validation (Table 3). As shown in the previous ANOVA and regression coefficients tables, the predicted values were comparable to the actual values in the experiment. Very good coefficients of variation (*CV*) of less than 10% for all process variables were calculated. *CV* values higher than 15% for output variables show great influence to the statistically minor significance of its SOP model. The low *CV* values for output variables CSB, CSC, WAT, WAB and WAC indicated the adequacy of these models.

### 3.3. Fuzzy synthetic optimization

It is known that water absorption, along with open porosity and linear shrinkage, are physical parameters that can be used for optimizing the production of materials [33]. After thermal production of bricks it is essential to gain optimal values of CSB, CSC, WAT, WAB and WAC, depending on the final product application. It is not necessary to, for example, spend a lot of energy and get an extra hard product. It is enough to find the optimal firing temperature which would contribute to satisfying

Table 2  
Regression coefficients of the SOP models for the five responses.

Term	Source	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC
	Mean/Interch.	4615.3 ± 353.6	8039.3 ± 622.3	−1699.0 ± 123.9	−1762.8 ± 122.2	−1994.9 ± 102.3
Linear	SiO <sub>2</sub> (linear)	−89.4 ± 7.6	−178.0 ± 13.4	35.1 ± 2.7	36.7 ± 2.6	39.1 ± 2.2
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (linear)	−27.8 ± 12.5	−	35.8 ± 4.4	41.6 ± 4.3	41.2 ± 3.6
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (linear)	−59.5 ± 23.5	−180.9 ± 41.3	−18.4 ± 8.2	−33.9 ± 8.1	−23.4 ± 6.8
	CaO (linear)	−200.3 ± 11.7	−333.8 ± 20.6	76.6 ± 4.1	77.3 ± 4.0	81.7 ± 3.4
	MgO (linear)	177.3 ± 18.2	249.4 ± 32.0	−50.1 ± 6.4	−47.1 ± 6.3	−56.5 ± 5.3
	Na <sub>2</sub> O (linear)	−434.9 ± 33.2	−238.7 ± 58.5	164.1 ± 11.7	138.9 ± 11.5	199.8 ± 9.6
	K <sub>2</sub> O (linear)	−330.8 ± 31.2	−628.7 ± 54.9	137.1 ± 10.9	149.4 ± 10.8	151.5 ± 9.0
	MnO (linear)	−695.9 ± 217.6	1065.8 ± 383.0	−399.4 ± 76.3	−467.9 ± 75.2	−396.5 ± 63.0
	TiO <sub>2</sub> (linear)	−226.7 ± 53.3	−	176.1 ± 18.7	201.1 ± 18.4	218.0 ± 15.4
	Temp (linear)	−1.1 ± 0.1	−1.8 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.3 ± 0.0
	Quad.	SiO <sub>2</sub> (quad.)	0.4 ± 0.0	1.0 ± 0.1	−0.2 ± 0.0	−0.2 ± 0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (quad.)		−	−0.6 ± 0.2	−0.2 ± 0.0	−0.3 ± 0.0	−0.3 ± 0.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (quad.)		1.3 ± 0.3	2.3 ± 0.6	0.2 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1
CaO (quad.)		2.4 ± 0.1	4.2 ± 0.2	−0.8 ± 0.0	−0.8 ± 0.0	−0.8 ± 0.0
MgO (quad.)		−2.9 ± 0.3	−4.3 ± 0.5	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1	1.1 ± 0.1
Na <sub>2</sub> O (quad.)		−	−	−0.9 ± 0.2	−1.1 ± 0.2	−0.9 ± 0.2
K <sub>2</sub> O (quad.)		1.7 ± 0.6	5.3 ± 1.1	−1.7 ± 0.2	−1.9 ± 0.2	−1.7 ± 0.2
MnO (quad.)		177.2 ± 50.5	280.0 ± 88.9	−130.7 ± 17.7	−132.3 ± 17.5	−111.1 ± 14.6
TiO <sub>2</sub> (quad.)		13.0 ± 2.2	−	−3.9 ± 0.8	−4.4 ± 0.8	−4.6 ± 0.6
Temp (quad.)		0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	−0.0 ± 0.0
Interchange		SiO <sub>2</sub> × Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.2	−0.4 ± 0.0	−0.4 ± 0.0
	SiO <sub>2</sub> × Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8 ± 0.2	2.2 ± 0.4	−	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1
	SiO <sub>2</sub> × CaO	2.1 ± 0.1	3.8 ± 0.2	−0.8 ± 0.0	−0.8 ± 0.0	−0.8 ± 0.0
	SiO <sub>2</sub> × MgO	−1.9 ± 0.2	−2.0 ± 0.3	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.1
	SiO <sub>2</sub> × Na <sub>2</sub> O	4.8 ± 0.3	3.2 ± 0.6	−1.7 ± 0.1	−1.5 ± 0.1	−2.1 ± 0.1
	SiO <sub>2</sub> × K <sub>2</sub> O	3.2 ± 0.3	6.7 ± 0.6	−1.4 ± 0.1	−1.5 ± 0.1	−1.5 ± 0.1
	SiO <sub>2</sub> × MnO	6.8 ± 2.1	−16.6 ± 3.7	3.7 ± 0.7	4.3 ± 0.7	3.6 ± 0.6
	SiO <sub>2</sub> × TiO <sub>2</sub>	2.7 ± 0.5	−	−1.8 ± 0.2	−2.1 ± 0.2	−2.2 ± 0.1
	SiO <sub>2</sub> × Temp	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	−0.0 ± 0.0	−0.0 ± 0.0	−0.0 ± 0.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	−1.4 ± 0.2	−	0.6 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.7 ± 0.1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × CaO	0.4 ± 0.2	−	−0.7 ± 0.1	−0.8 ± 0.1	−0.8 ± 0.1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × MgO	−1.4 ± 0.3	−2.8 ± 0.5	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × Na <sub>2</sub> O	1.1 ± 0.5	−	−1.0 ± 0.2	−0.7 ± 0.2	−1.2 ± 0.1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × K <sub>2</sub> O	2.7 ± 0.4	3.7 ± 0.8	−1.8 ± 0.2	−2.1 ± 0.1	−2.0 ± 0.1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × MnO	−	18.8 ± 6.3	6.5 ± 1.2	7.0 ± 1.2	6.6 ± 1.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × TiO <sub>2</sub>	−	−7.5 ± 1.6	−1.7 ± 0.3	−2.1 ± 0.3	−2.2 ± 0.3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × Temp	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	−0.0 ± 0.0	−0.0 ± 0.0	−0.0 ± 0.0
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × CaO	3.4 ± 0.5	7.3 ± 0.8	−	0.5 ± 0.2	−
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × MgO	−6.8 ± 0.6	−10.6 ± 1.0	1.5 ± 0.2	1.7 ± 0.2	1.9 ± 0.2
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × Na <sub>2</sub> O	12.6 ± 0.8	9.3 ± 1.5	−4.7 ± 0.3	−4.3 ± 0.3	−4.8 ± 0.2
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × K <sub>2</sub> O	4.1 ± 0.6	10.3 ± 1.1	−	−	−
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × MnO	−16.8 ± 4.9	−82.8 ± 8.6	−	−	−
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × TiO <sub>2</sub>	−5.5 ± 1.2	−8.6 ± 2.0	−	−	−
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × Temp	−	−	−0.0 ± 0.0	−0.0 ± 0.0	−0.0 ± 0.0
	CaO × MgO	−3.1 ± 0.3	−5.0 ± 0.5	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.8 ± 0.1
	CaO × Na <sub>2</sub> O	8.5 ± 0.6	7.3 ± 1.1	−3.8 ± 0.2	−3.4 ± 0.2	−4.0 ± 0.2
	CaO × K <sub>2</sub> O	6.0 ± ± 0.6	10.8 ± 1.0	−2.6 ± 0.2	−2.8 ± 0.2	−2.8 ± 0.2
	CaO × MnO	15.0 ± 3.9	−	9.0 ± 1.4	10.2 ± 1.3	8.6 ± 1.1
	CaO × TiO <sub>2</sub>	2.6 ± 1.0	−	−3.5 ± 0.4	−4.2 ± 0.4	−4.5 ± 0.3
	CaO × Temp	0.0 ± 0.0	−	−0.0 ± 0.0	−0.0 ± 0.0	−0.0 ± 0.0
	MgO × Na <sub>2</sub> O	7.2 ± 1.0	−	−0.7 ± 0.3	−	−2.0 ± 0.3
	MgO × K <sub>2</sub> O	1.9 ± 0.7	3.4 ± 1.2	−0.7 ± 0.2	−0.9 ± 0.2	−0.7 ± 0.2
	MgO × MnO	−	−60.1 ± 10.2	−4.5 ± 2.0	−	−
	MgO × TiO <sub>2</sub>	−	−	−	1.1 ± 0.4	1.4 ± 0.4
	MgO × Temp	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	−0.0 ± 0.0	−0.0 ± 0.0	−0.0 ± 0.0
Na <sub>2</sub> O × K <sub>2</sub> O	3.7 ± 1.2	−	−1.5 ± 0.4	−1.0 ± 0.4	−2.5 ± 0.3	
Na <sub>2</sub> O × MnO	76.8 ± 7.5	86.4 ± 13.3	−16.7 ± 2.6	−11.9 ± 2.6	−16.6 ± 2.2	
Na <sub>2</sub> O × TiO <sub>2</sub>	−6.3 ± 2.1	−9.7 ± 3.7	−	2.1 ± 0.7	−	
Na <sub>2</sub> O × Temp	−0.0 ± 0.0	−0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	
K <sub>2</sub> O × MnO	24.2 ± 7.3	33.1 ± 12.8	29.1 ± 2.6	31.7 ± 2.5	25.7 ± 2.1	

Table 2 (continued)

Term	Source	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC
	K <sub>2</sub> O × TiO <sub>2</sub>	17.8 ± 2.2	–	–8.9 ± 0.8	–10.4 ± 0.7	–11.2 ± 0.6
	K <sub>2</sub> O × Temp	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	–	–0.0 ± 0.0	–0.0 ± 0.0
	MnO × TiO <sub>2</sub>	–	–	–	18.3 ± 5.1	14.6 ± 4.3
	MnO × Temp	0.1 ± 0.0	–	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
	TiO <sub>2</sub> × Temp	0.0 ± 0.0	–	–0.0 ± 0.0	–0.0 ± 0.0	–0.0 ± 0.0

Table 3

Predicted and observed outputs at optimum conditions.

Parameters	Predicted	Observed	Standard deviation	Coeff. of variation
CSB	13.16–16.91	16.63	2.112	5.67
CSC	28.66–33.33	34.14	1.706	2.73
WAT	19.37–21.44	21.25	0.765	3.37
WAB	19.61–21.63	21.33	1.361	5.95
WAC	19.26–20.96	21.01	2.220	12.08
CSB	27.72	28.85	1.948	6.75
CSC	53.02	52.52	1.926	3.67
WAT	15.13	15.12	0.900	5.95
WAB	15.46	15.13	0.891	5.89
WAC	14.95	14.7	1.832	12.46
CSB	50.6	50.1	2.006	4.00
CSC	79.21	79.43	1.462	1.84
WAT	10.4	10.20	0.627	6.15
WAB	11.15	10.78	1.511	14.02
WAC	10.69	10.5	1.520	11.62

properties of a certain product. The choice of the best process conditions (firing temperature) and raw material chemical content for production of bricks depends on the application that would be given to the product.

Multiple fuzzy synthetic optimization of the five output variables was accomplished in order to find the content of major oxides (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO and TiO<sub>2</sub>), and firing temperature that give optimal values of CSB, CSC, WAT, WAB, and WAC. Trapezoidal membership function was used as optimization method, according to Eq. (2), in which  $a$ – $b$  covered the complete interval where obtained values were found, and  $m$ – $n$  represented the optimal values for observed product group (Table 4). The optimum ranges were given based on our experience with heavy clay, knowing that each ceramic product requires clays having particular and appropriate characteristics [3].

Group I is suitable for the production of solid bricks, due to the low clay content and loess raw material nature, which causes low plasticity. In order to improve the product quality, more plastic clay should be added in the mixture for hollow blocks shaping. Group II can be used for producing hollow bricks and blocks, as well as ceiling elements Group III can be, after grinding below 0.5 mm to avoid the appearance of lime corns, used in roof tiles and facade elements production. The samples belonging to Groups II and III can be also used in a light-weighted bricks, as a primary raw material.

Table 4

Trapezoidal membership function parameters.

Group	Parameter	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC
–	$a$	4.95	8.45	4.48	4.44	4.00
	$b$	137.18	144.74	30.95	31.38	27.20
I	$m$	13.00	25.00	19.00	19.00	19.00
	$n$	17.00	35.00	22.00	22.00	22.00
II	$m$	24.00	45.00	14.00	14.00	14.00
	$n$	28.00	55.00	16.00	16.00	16.00
III	$m$	50.00	65.00	8.00	8.00	8.00
	$n$	70.00	75.00	13.00	13.00	13.00

The objective function ( $F$ ) is the mathematical function whose maximum would be determined, by summing the FSE results for of the five models, according Eq. (1). Both groups of output parameters (CS and WA) have the same influence on the function  $F$  (0.5 each):

$$F(\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{MnO}, \text{TiO}_2, \text{Temp.}) = 0.25(\overline{CSB} + \overline{CSC}) + 0.16(\overline{WAT} + \overline{WAB} + \overline{WAC}) \quad (3)$$

The maximum of function  $F$  represents the optimal parameters for major oxides content and processing temperature, and also the optimum CSB, CSC, WAT, WAB, or WAC. The graphs of the dependent variables with significant parameters were determined using objective function to determine optimum production conditions, plotted on optimization graphic. If the value of membership trapezoidal function is close to 1, it shows the tendency of tested processing parameters of being optimal. After the optimum conditions were established, separate experiments were performed for validations of the models (Table 3). The objective functions, regarding SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO content were shown in the surface plots, for Groups I, II and III (Figs. 1–3). It can be seen that not very high number of tested samples shows optimal behavior.

The combination of working conditions, that simultaneously optimize CSB, CSC, WAT, WAB and WAC functions, was given in Table 5. Objective function gained values 1.00 for Groups I and II, and 0.98 for the Group III, which presents very satisfying values.

Group I showed mostly the highest free quartz content (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and carbonates content, and subsequently the lowest Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. This indicates that these were the



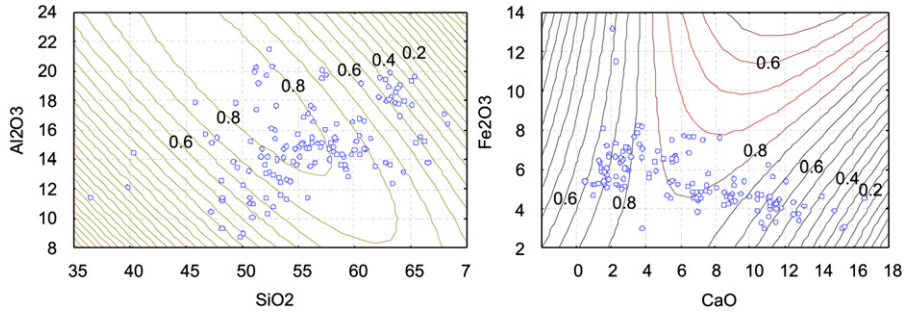


Fig. 1. Objective function for *Group I* products.

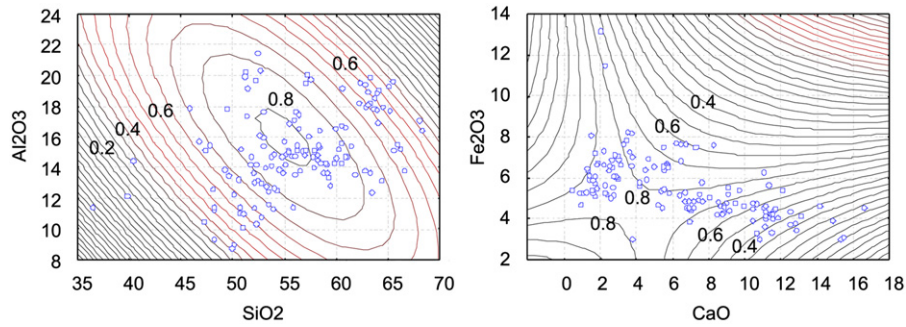


Fig. 2. Objective function for *Group II* products.

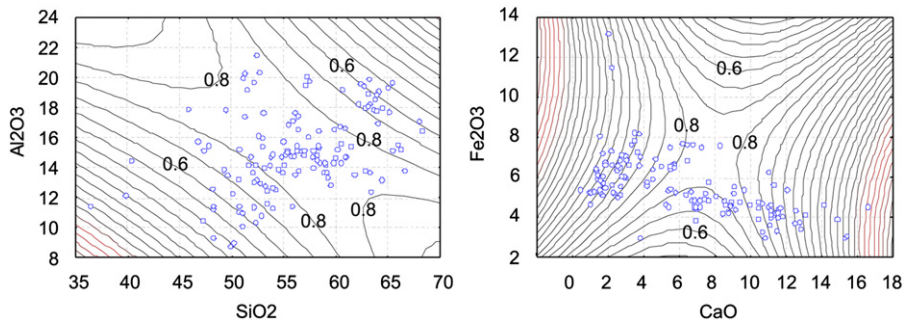


Fig. 3. Objective function for *Group III* products.

Table 5  
Optimum process parameters.

Group	Inputs										Outputs				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	Temp	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC
<i>I</i>	55.33	15.20	4.26	8.76	2.18	0.88	1.39	0.10	0.53	950	13.92	29.83	20.68	20.44	20.12
	50.93	10.15	4.42	11.58	4.10	1.35	1.44	0.10	0.90	950	15.31	32.22	21.08	21.04	20.2
	50.67	11.47	4.73	10.63	3.58	1.26	2.24	0.08	1.08	950	16.91	33.33	20.14	20.18	19.47
	54.49	13.91	5.09	8.05	3.7	1.14	1.7	0.08	0.46	950	13.32	32.45	19.66	19.61	19.39
	52.08	13.04	4.16	11.13	1.65	1.16	1.64	0.20	0.39	950	16.58	32.39	21.44	21.63	20.96
	52.09	11.41	4.81	8.93	3.57	2.59	3.11	0.15	0.68	1000	13.88	29.69	19.37	19.92	19.37
	54.49	13.91	5.09	8.05	3.7	1.14	1.7	0.08	0.46	1000	15	29.56	19.79	19.85	19.26
<i>II</i>	58.34	15.35	3.89	6.93	2.21	1.29	1.83	0.09	0.38	1050	13.16	28.66	20.13	20.85	20.39
<i>III</i>	57.07	19.54	7.13	2.78	1.87	1.65	2.59	0.12	0.38	900	27.72	53.02	15.13	15.46	14.95
<i>III</i>	67.99	17.07	5.41	0.43	1.53	0.70	1.57	0.01	0.78	900	50.60	79.21	10.40	11.15	10.69

samples of the lowest “quality”, but that they can still be used in brick industry. *Group II* had the lowest free quartz and the highest  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content. According to literature, the content above 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presents high sinterable heavy clays [7]. *Group III* contained the most  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , which is related to clay minerals content and regarded this group as the most plastic.

The ranges of CS and WA values were set on the basis of our experience, and show the highest CS and the lowest WA for *Group III*. The presence of moderate amounts of carbonates in *Groups II and III* (2–5%) permits manufacture of light clay building products with good mechanical properties.

The optimal firing temperature for *Group I* is mostly 950 °C. Actually, most of these samples are of loess nature, where the organogenic nature of calcite contributes to the formation of a local reducing medium in firing, affecting the transition of  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$  and facilitates sintering at relatively lower temperatures [7], unlike the last three optimal samples from the same group. Optimal temperature for *Groups II and III* (900 °C) is the lowest because of higher clay, and lower carbonates content, compared to *Group I*.

These conclusions correspond very well to the effects of parameters revealed in the SOP model.

#### 4. Conclusions

An intention of presented research was to promote the use of statistical methods in natural occurring raw materials used in brick industry. Second order polynomial models, which connected major oxides content and firing temperature to compressive strength and water absorption of different products, showed the highest  $r^2$  values. The most influential parameter in the linear part of the models was  $\text{Na}_2\text{O}$ ; important quadratic terms were temperature,  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$ ; and among interchange parameters  $\text{SiO}_2 \times \text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2 \times \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} \times \text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{CaO} \times \text{K}_2\text{O}$  stand out. It was seen that, regardless of all the other raw material and processing parameters (particle size distribution, shaping moist, plasticity etc.) the proposed models performed the prediction accurately.

ANOVA analysis revealed that all the observed inputs were statistically significant affecting the outputs, while highlighting the importance of certain members of the polynomial, which is complemented by optimizing the chemical content and firing temperature for a variety of heavy clay products. The optimal samples chemical composition and firing temperature, within three heavy clay products groups (*I*—solid bricks, *II*—hollow blocks and ceiling elements, and *III*—roof tiles), were chosen by fuzzy synthetic evaluation.

Second order polynomial models and fuzzy synthetic optimization synergize and can be used together for different material research areas with non-linear parameters relationship.

#### Acknowledgments

The authors are grateful to Serbian Ministry of Science and Technological Development for the financial support of this investigation included in the projects III450080 and TR 31055, project cycle 2011–2014.

#### References

- [1] G. Cultrone, E. Sebastian, Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks, *Construction and Building Materials* 23 (2009) 1178–1184.
- [2] S. Mahmoudi, E. Srasra, F. Zargouni, Firing behaviour of the lower cretaceous clays of Tunisia, *Journal of African Earth Sciences* 58 (2010) 235–241.
- [3] H. Baccour, M. Medhioub, F. Jamoussi, T. Mhiri, Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia, *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2009) 2812–2817.
- [4] S. Kam, L. Zerbo, J. Bathiebo, J. Soro, S. Naba, U. Wenmenga, et al., Permeability to water of sintered clay ceramics, *Applied Clay Science* 46 (2009) 351–357.
- [5] G. Bantsis, C. Sikalidis, M. Betsiou, T. Yioultsis, Th. Xenos, Electromagnetic absorption, reflection and interference shielding in X-band frequency range of low cost ceramic building bricks and sandwich type ceramic tiles using mill scale waste as an admixture, *Ceramics International* 37 (2011) 3535–3545.
- [6] J.A. de la Casa, I. Romero, J. Jiménez, E. Castro, Fired clay masonry units production incorporating two-phase olive mill waste (*alperujo*), *Ceramics International* 38 (2012) 5027–5037.
- [7] V. Kornilov, Reasons for the different effects of calcareous clays on strength properties of ceramics, *Glass and Ceramics* 62 (2005) UDC:663.3:666.3.325.4:539.4.
- [8] J. García-Ten, M.J. Orts, A. Saburit, G. Silva, Thermal conductivity of traditional ceramics. Part II: Influence of mineralogical composition, *Ceramics International* 36 (2010) 2017–2024.
- [9] M.M. Jordán, M.A. Montero, S. Meseguer, T. Sanfeliu, Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies, *Applied Clay Science* 42 (2008) 266–271.
- [10] J. Parras, C. Sánchez-Jimeénez, M. Rodas, F.J. Luque, Ceramic applications of middle ordovician shales from central Spain, *Applied Clay Science* 11 (1) (1996) 25–41.
- [11] M. Hajjaji, H. Mezouari, A calcareous clay from Tamesloht (Al Haouz, Morocco): properties and thermal transformations, *Applied Clay Science* 51 (2011) 507–510.
- [12] M. Arsenovic, Z. Radojevic, S. Stankovic, Removal of toxic metals from industrial sludge by fixing in brick structure, *Construction and Building Materials* 37 (2012) 7–14.
- [13] F. Pardo, S. Meseguer, M.M. Jordán, T. Sanfeliu, I. González, Firing transformations of Chilean clays for the manufacture of ceramic tile bodies, *Applied Clay Science* 51 (2011) 147–150.
- [14] M. Arsenovic, Z. Radojević, S. Stanković, Ž. Lalić, L. Pezo, What to expect from heavy clay?, *Ceramics International* 08 (2012) 009, <http://dxdoi.org/10.1016/j.ceramint>.
- [15] J. Malaškiene, R. Maciulaitis, A. Kicaite, Dependence of ceramics physical–mechanical properties on chemical and mineralogical composition, *Construction and Building Materials* 25 (2011) 3168–3174.
- [16] M.L. Gualtieri, A.F. Gualtieri, S. Gagliardi, P. Ruffini, R. Ferrari, M. Hanuskova, Thermal conductivity of fired clays: effects of mineralogical and physical properties of the raw materials, *Applied Clay Science* 49 (2010) 269–275.
- [17] V. Ducman, A.S. Škapin, M. Radeka, J. Ranogajec, Frost resistance of clay roofing tiles: case study, *Ceramics International* 37 (2011) 85–91.

- [18] S. Meseguer, T. Sanfeliu, M.M. Jordan, Classification and statistical analysis of mine spoils chemical composition from Oliete basin (Teruel, NE Spain), *Environmental Geology* 56 (2009) 1461–1466 <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-008-1241-0>.
- [19] C. Manoharan, P. Sutharsan, S. Dhanapandian, R. Venkatachalapathy, R.M. Asanulla, Analysis of temperature effect on ceramic brick production from alluvial deposits, Tamilnadu, India, *Applied Clay Science* 54 (2011) 20–25.
- [20] R. Marques, M.I. Dias, M.I. Prudêncio, F. Rocha, Upper cretaceous clayey levels from Western Portugal (Aveiro and Taveiro regions): clay mineral and trace-element distribution, *Clays and Clay Minerals* 59 (2011) 315–327.
- [21] M.O. Shabani, A. Mazahery, Optimization of process conditions in casting aluminium matrix composites via interconnection of artificial neurons and progressive solutions, *Ceramics International* 38 (2012) 4541–4547.
- [22] A. Ahangar-Asr, A. Faramarzi, N. Mottaghifard, A.A. Javadi, Modeling of permeability and compaction characteristics of soils using evolutionary polynomial regression, *Computers and Geosciences (UK)* 37 (2011) 1860–1869.
- [23] G. Onkal-Engin, I. Demir, H. Hiz, Assessment of urban air quality in Istanbul using fuzzy synthetic evaluation, *Atmospheric Environment* 38 (2002) 3809–3815.
- [24] M.J. Trindade, M.I. Dias, F. Rocha, M.I. Prudêncio, J. Coroado, Bromine volatilization during firing of calcareous and non-calcareous clays: Archaeometric implications, *Applied Clay Science* 53 (2011) 489–499.
- [25] J.-H. Wang, X.-G. Lu, M. Jiang, X.-Y. Li, J.-H. Tian, Fuzzy synthetic evaluation of wetland soil quality degradation: a case study on the Sanjiang Plain, Northeast China, *Pedosphere* 19 (6) (2009) 756–764.
- [26] B.K. Satapathy, A. Majumdar, H.S. Jaggi, A. Patnaik, B.S. Tomar, *Computational Materials Science* 50 (2011) 3145–3152.
- [27] M.M. Jordán, A. Boix, T. Sanfeliu, C. de la Fuente, Firing transformations of cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles, *Applied Clay Science* 14 (1999) 225–234.
- [28] M.M. Jordán, T. Sanfeliu, C. de la Fuente, Firing transformations of tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies, *Applied Clay Science* 20 (2001) 87–95.
- [29] M. Samara, Z. Lafhaj, C. Chapiseau, Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: factory scale experiment, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 701–710.
- [30] K. Jeridi, M. Hachani, W. Hajjaji, B. Moussi, M. Medhioub, A. López-Galindo, F. Kooli, F. Zargouni, J. Labrincha, F. Jamoussi, Technological behaviour of some Tunisian clays prepared by dry ceramic processing, *Clay Minerals* 43 (2008) 339–350.
- [31] F.H. Clews, Heavy clay technology, The British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, pp. 152–159, 1955.
- [32] P. Bormans, *Ceramics are more than clay alone*, Cambridge International Science Publishing, 2004. Cambridge, UK.
- [33] E. Furlani, G. Tonello, E. Aneggi, S. Maschio, Preparation and characterization of sintered ceramics made with spent foundry olivine sand and clay, *Ceramics International* 38 (2012) 2619–2625.

# Optimization of the production process through response surface method: Bricks made of loess

Milica Arsenović<sup>a,\*</sup>, Slavka Stanković<sup>b</sup>, Lato Pezo<sup>c</sup>, Lidija Mančić<sup>d</sup>, Zagorka Radojević<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute for Testing of Materials IMS, Bulevar vojvode Mišića 43, 11000 Belgrade, Serbia

<sup>b</sup>University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia

<sup>c</sup>University of Belgrade, Institute of General and Physical Chemistry, Studentski trg 12, 11000 Belgrade, Serbia

<sup>d</sup>Institute of Technical Sciences of SASA, Knez Mihailova 35, 11000 Belgrade, Serbia

Received 18 September 2012; received in revised form 25 September 2012; accepted 25 September 2012

Available online 2 October 2012

## Abstract

Loess clays are commonly used to produce bricks. Heavy clays, taken at location near Zrenjanin, Serbia, are used as a representative raw material in this study. The sample, containing about 28% of clay sized particles, is enriched using two more plastic heavy clays from neighboring locations. Chemical and mineralogical content of clays is determined, as well as particle size distribution. Optimization of the processing parameters during the bricks production, i. e. temperature (900–1100 °C), and concentration of 2 clays combined addition (both in the range of 0–10%), is done based on the following independent parameters: compressive strength (*CS*), water absorption (*WA*), firing shrinkage (*FS*), weight loss during firing (*WLF*) and apparent density expressed as volume mass of cubes (*VMC*). Developed models showed  $r^2$  values in the range of 0.822–0.998, and they were able to accurately predict *CS*, *WA*, *FS*, *WLF* and *VMC* in a wide range of processing parameters. The optimum conditions are determined by the response surface method (RSM), coupled with the fuzzy synthetic evaluation (FSE) algorithm, using membership trapezoidal function, with defined optimal interval values, depending on a final usage of the raw material in heavy clay brick industry.

© 2012 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

**Keywords:** Heavy clay brick; Loess deposits; Response surface method

## 1. Introduction

Ceramic and technological properties of heavy clay ceramic products depend on feeding material characteristics such as: mineralogy [1], chemistry [2], particle size distribution [3] and plasticity [4], but also on firing conditions determined by the temperature, heating rate and kiln atmosphere [5–7]. Mathematical tools for assessing the impact of raw material properties and processing parameters on the quality of the final product are used intensively used in this field from recently [8–12].

The response surface methodology (RSM) has been proven as useful method for determining the influence of process variables on a group of dependent parameters that are significant for the process and effects studied [11–13]. RSM

is an effective tool for optimizing a variety of processes, especially in design of mixture experiments [11]. The RSM equations describe effects of the test variables on the observed responses, determine test variables interrelationships and represent the combined effect of all test variables in the observed responses, enabling the efficient investigation of the process [12]. The main advantage of RSM is reduced number of experimental runs that provide sufficient information for statistically valid results, along with determination of a response value for any chosen natural variable belonging to the investigated experimental domains. RSM is also proven to be an effective tool for optimizing ceramic materials [11,12].

Serbian brick industry dominantly uses loess raw materials. The most abundant component of these heavy clays is silt (up 80 wt%). Mineralogical composition includes clay minerals, quartz and carbonates, which can be either finely dispersed or in the form of loess concretions, called. “loess dolls”, which are tied to particular layers of loess (usually lower ones). Loess

\*Corresponding author. Tel.: +381 112650650.

E-mail address: [milica.arsenovic@institutims.rs](mailto:milica.arsenovic@institutims.rs) (M. Arsenović).

Table 1  
Chemical and mineralogical composition of the used raw materials.

Chemical composition in wt%		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	L.O.I.
RRM	53.93 ± 0.78 <sup>a</sup>	12.66 ± 0.11 <sup>a</sup>	5.34 ± 0.07 <sup>ab</sup>	6.67 ± 0.05 <sup>c</sup>	2.83 ± 0.02 <sup>a</sup>	1.25 ± 0.01 <sup>c</sup>	3.00 ± 0.03 <sup>c</sup>	0.07 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.33 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.17 ± 0.00 <sup>b</sup>	12.75 ± 0.07 <sup>c</sup>	
HC1	57.36 ± 0.53 <sup>b</sup>	16.08 ± 0.17 <sup>b</sup>	5.46 ± 0.03 <sup>b</sup>	5.51 ± 0.06 <sup>a</sup>	2.88 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.08 ± 0.01 <sup>b</sup>	2.20 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.07 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.29 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	9.07 ± 0.05 <sup>b</sup>	
HC2	56.09 ± 0.32 <sup>b</sup>	17.65 ± 0.12 <sup>c</sup>	5.29 ± 0.04 <sup>a</sup>	5.79 ± 0.03 <sup>b</sup>	3.00 ± 0.02 <sup>c</sup>	1.04 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.89 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.27 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	8.90 ± 0.07 <sup>a</sup>	
Mineral composition and particle size distribution in wt%												
Q	++	+	Ch.	Sm.	K	C	D	F	< 2 μm	2–20 μm	> 20 μm	
RRM	++	+	+	+	–	+	+	+	28.55	59.45	12.00	
HC1	++	+	+	+	–	+	+	+	42.65	44.85	12.50	
HC2	++	+	+	+	–	+	+	+	40.65	49.40	9.95	

Q – quartz, I – illite, Ch. – chlorite, Sm. – smectite, K – kaolinite, C – calcite, D – dolomite, F – feldspar.

++ present in high quantity, + present in low quantity, – not present.

<sup>a,b,c</sup> Values with the same letter, written in superscript are not statistically different at the  $p < 0.05$  level, 95% confidence limit, according to post-hoc Tukey's HSD test.

contains a considerable amount of carbonates (calcite, and to a lesser extent dolomite), even up to 35 wt%. If carbonates are finely dispersed and uniformly distributed, they react in the firing process with clay minerals, chlorite and mica, forming calcium silicates, which improves mechanical properties. Calcite present in loess significantly reduces firing shrinkage and decreases density, by increasing porosity and water absorption of final products. The presence of carbonates in loess in the form of larger concretions and “loess dolls” is common. Large calcite particles remain in the form of CaO after firing. Due to the hydration of CaO and generation of Ca(OH)<sub>2</sub>, an increase in volume occurs. By binding of CO<sub>2</sub> from the air, Ca(OH)<sub>2</sub> turns to carbonate, increasing further product volume for about three times of the CaO initial volume. This can often cause the emergence of “popping” of the product and even its damage. However, favorable particle size distribution, low shrinkage and sensitivity to drying and firing ease the production. This is especially true in the case of small plants at a low level of technology and equipment. Such raw material is not suitable for the application, or it requires special processing line with a cleaner machine, and grinding in degrees to grade below 0.5 mm [14,15].

Loess is an eolian sedimentary deposit that consists of various clay and silt sized minerals. Loess and loess-like sediments cover as much as 10 wt% of Earth's surface, and form some of the world's most productive soils. In terms of morphology, terrain in Zrenjanin, Serbia consists of loess terraces, loess plateaus, and also fossil fluvial landforms—alluvial plains and river terraces. Largest area on the surface of the region is occupied by quaternary sediments, represented by equivalents of older and younger Pleistocene and Holocene, which consist of sand, gravel, alevrites and clay within river and swamp sediments. Loess can represent extremely sandy to high plastic material, but deposits quality mostly varies. Alternation of silty loess layers and clay, with inserted fluvial sequences shows that the origin of the material is combination of eolian and fluvial brought by waterways. Changes in deposited loess during interglacial warmer intervals of the ice age lead to decarbonization, when clayey layers occur, which are called buried soil (or fossil soil). Buried soil contains different clay minerals which improve raw material plasticity. In all types of deposits unwanted components can be found, such as CaCO<sub>3</sub> present in the form of concretions. Some layers can contain calcite to a quantity that make up raw material unusable without proper pre-treatment, while in some deposits it may occur in the form of veins or tiles, with a devastating effect on the product [14,16,17].

Brick factories whose mines contain several layers of buried soil produce hollow products (clay blocks). Swamp loess can be used in the manufacture of hollow clay bricks and roof tiles, because of the increased content of clay minerals. Hollow clay products made of loess have thick walls, high volume mass and therefore require more energy upon thermal treatment [14].

In this study representative heavy clay raw material was chosen and is combined further with two higher plastic

clays added in different content (both are varied between 0–10 wt%), all sampled near Zrenjanin, Serbia. Second order polynomial models for determination of 10 response variables are developed, and correlation coefficients among them are determined afterward. PCA showed grouping of designed samples by the firing temperature and response variables. Determination of the optimum processing conditions is done by using the response surface method, coupled with the fuzzy synthetic evaluation (FSE) algorithm through using membership trapezoidal function, with defined optimal interval values determined by the final usage of the raw material in heavy clay brick industry. Process variables were firing temperature and concentrations of added heavy clays.

## 2. Materials and methods

The representative raw material (RRM) and two more plastic heavy clays (heavy clay 1—HC1 and heavy clay 2—HC2) were collected in Zrenjanin, Serbia, and belong to loess clays.

### 2.1. Chemical and mineralogical composition

Major oxides chemical content is determined using classical silicate analysis [9], while all the measurements are performed in triplicate.

The mineralogical analysis is carried out by X-ray diffraction (XRD) using a powder diffractometer (Philips PW-1050), with  $\lambda\text{Cu-K}\alpha$  radiation and scanning speed of 0.05 °C/s, both on powder (bulk samples) and oriented aggregates (treated with ethylene glycol and heated to 450 °C for 2 h) of the clay fraction obtained, according to the existing criteria [18]. A semi-quantitative analysis is carried out following the literature methodology [19].

Particle size distribution (PSD) was determined by granulometry analysis done by the pipette method, after drying of samples at room temperature. The sample was dipped in distilled water for 24 h, and then gently boiled for 1 h. Cooled suspension was sieved on the 0.063 mm sieve, the fraction is dried and measured, and later the filtrate was treated in an ultrasonic bath for 30 min. Samples are taken by the pipette at appropriate intervals. Due to the size of particles, it was necessary to perform sedimentation analysis (fractions under 0.063 mm).

### 2.2. Technological characteristics after firing

After collecting, the samples are oven-dried at 105 °C until constant mass, and then milled following the normal practice in ceramic laboratories. To simulate industrial pressing conditions, RRM, HC1 and HC2, and appropriate mixes (see Tables 2 and 3.) are moistened by hand, mixed sufficiently and milled to 2 mm until homogeneous mass with about 21–24 wt% of water were obtained. The samples are left to rest for 24 h in sealed nylon bags, in order to homogenize the moist. The shaping process is

Table 2  
Coded values of the process variables.

Treatment variables		Coded values		
		−1	0	+1
$X_1$	Temperature (°C)	900	1000	1100
$X_2$	[HC1] (%)	0	5	10
$X_3$	[HC2] (%)	0	5	10

done in the usual procedure [20] using laboratory extruder (*Händle*). Laboratory samples are produced in the form of tiles ( $120 \times 50 \times 14 \text{ mm}^3$ ), hollow blocks with vertical voids ( $55.3 \times 36 \times 36 \text{ mm}^3$ ) and cubes ( $30 \times 30 \times 30 \text{ mm}^3$ ). After shaping, the samples are dried in the air, and later in a laboratory dryer at  $105 \pm 5 \text{ °C}$  to a constant mass. Firing is done in the electrical furnace with oxygen atmosphere, at average heating speed of 1.4 °C/min until 610 °C, and further at the rate of 2.5 °C/min up to the final designated temperature, at which the samples were treated for 2 h [9]. Firing of all groups of samples is conducted at 900 °C, 950 °C and 1000 °C.

Compressive strength (CS) is determined in a laboratory hydraulic press Alfred Amsler, CHD, with measuring range of 100/200/500/1,000 kN and resolution of 0.1/0.2/0.5/1 kN. Three specimens for each combination of sample shape (blocks and cubes) and firing temperature are tested. The samples are flattened to ensure that the surfaces are parallel. CS is then tested on single samples (without mortar usage), with bottom area of 0.002 m<sup>2</sup> for blocks and 0.0009 m<sup>2</sup> for cubes, and a loading rate of 0.6 kN/s. The strength results reported represent the average values of three specimens, with a variation of no more than 10%.

Water absorption (WA) is evaluated by soaking samples in water for 24 h, according to standard SRPS EN 771-1 [21], and later volume mass of cubes (VMC), which represented apparent density, is calculated as weight of fired samples divided by the volume of water displaced by flooding in the measuring cylinder [22]. Weight loss during firing (WLF) is determined by measuring on a scale with 0.001 g precision, and calculated as a quotient between the mass loss during firing and a starting weight of sample, and later expressed in %. Firing shrinkage (FS) was obtained by the relative variation in length of the tiles using a caliper (precision of  $\pm 0.01 \text{ mm}$ ).

### 2.3. Statistical analysis

The RSM method was selected to estimate the main effect of the process variables on CS, WA, FS, WLF and VMC. The accepted experimental design was taken from Box and Behnken [23]. The independent variables were: firing temperature ( $X_1$ ) of 900 °C, 1000 °C and 1100 °C; concentrations of HC1 ( $X_2$ ) and HC2 ( $X_3$ ) of 0, 5 and 10 wt% ([HC1] and [HC2]). The dependent variables observed were the responses: compressive strength of

Table 3  
Experimental design and data for the response surface analysis.

Run no.	Process parameters			Responses									
	$X_1$ temp. (°C)	$X_2$ [HC1] (%)	$X_3$ [HC2] (%)	$Y_1$ CSB (MPa)	$Y_2$ CSC (MPa)	$Y_3$ WAT (%)	$Y_4$ WAB (%)	$Y_5$ WAC (%)	$Y_6$ FS (%)	$Y_7$ WLFT (%)	$Y_8$ WLFB (%)	$Y_9$ WLFC (%)	$Y_{10}$ VMC (%)
1	-1	-1	-1	26.75	36.24	18.33	17.28	12.70	0.94	9.64	9.91	10.39	1.74
2	-1	-1	0	26.32	37.62	18.60	17.60	13.05	1.09	9.60	9.90	10.36	1.75
3	-1	-1	1	25.96	38.97	18.84	17.91	13.37	1.22	9.55	9.88	10.32	1.75
4	-1	0	-1	26.38	37.38	18.52	17.53	12.96	0.94	9.55	9.86	10.34	1.74
5	-1	0	0	26.01	38.76	18.77	17.84	13.28	1.08	9.51	9.84	10.30	1.75
6	-1	0	1	25.70	40.11	19.00	18.12	13.58	1.19	9.47	9.82	10.26	1.75
7	-1	1	-1	26.06	38.54	18.70	17.76	13.20	0.94	9.47	9.81	10.28	1.75
8	-1	1	0	25.74	39.91	18.93	18.05	13.50	1.06	9.42	9.79	10.25	1.75
9	-1	1	1	25.49	41.26	19.14	18.31	13.78	1.16	9.38	9.77	10.21	1.75
10	0	-1	-1	30.40	38.18	18.02	16.96	11.66	0.60	9.84	10.24	10.74	1.75
11	0	-1	0	30.02	39.96	18.28	17.27	11.98	0.78	9.79	10.22	10.71	1.76
12	0	-1	1	29.71	41.72	18.52	17.56	12.28	0.94	9.75	10.20	10.67	1.76
13	0	0	-1	30.05	39.68	18.20	17.19	11.90	0.65	9.75	10.19	10.68	1.75
14	0	0	0	29.72	41.46	18.45	17.49	12.20	0.82	9.70	10.16	10.65	1.76
15	0	0	1	29.46	43.21	18.67	17.75	12.48	0.96	9.65	10.13	10.61	1.76
16	0	1	-1	29.74	41.19	18.38	17.41	12.12	0.68	9.65	10.13	10.62	1.75
17	0	1	0	29.47	42.96	18.60	17.69	12.40	0.84	9.61	10.10	10.58	1.76
18	0	1	1	29.26	44.71	18.81	17.94	12.66	0.97	9.56	10.07	10.54	1.76
19	1	-1	-1	38.46	54.13	16.91	16.23	9.81	0.56	9.92	10.37	10.89	1.78
20	1	-1	0	38.13	56.31	17.16	16.53	10.12	0.78	9.87	10.35	10.86	1.78
21	1	-1	1	37.86	58.47	17.39	16.81	10.39	0.97	9.82	10.31	10.81	1.78
22	1	0	-1	38.12	55.97	17.09	16.46	10.04	0.65	9.82	10.31	10.83	1.78
23	1	0	0	37.84	58.16	17.32	16.74	10.32	0.85	9.77	10.28	10.79	1.78
24	1	0	1	37.62	60.31	17.54	16.99	10.57	1.03	9.72	10.24	10.75	1.78
25	1	1	-1	37.82	57.83	17.25	16.67	10.24	0.73	9.72	10.24	10.77	1.78
26	1	1	0	37.59	60.01	17.47	16.92	10.50	0.91	9.67	10.21	10.72	1.78
27	1	1	1	37.43	62.17	17.67	17.16	10.73	1.07	9.63	10.18	10.68	1.78

blocks–*CSB* ( $Y_1$ ) and cubes–*CSC* ( $Y_2$ ); water absorption of tiles–*WAT* ( $Y_3$ ), blocks–*WAB* ( $Y_4$ ) and cubes–*WAC* ( $Y_5$ ); firing shrinkage–*FS* ( $Y_6$ ); weight loss during firing of tiles–*WLFT* ( $Y_7$ ), blocks–*WLFB* ( $Y_8$ ) and cubes–*WLFC* ( $Y_9$ ); and apparent density expressed as volume mass of cubes–*VMC* ( $Y_{10}$ ).

The experimental data used for the optimization study were obtained using central composite full factorial design (3 level-3 parameter) with 27 runs (1 block) [23]. A model was fitted to the response surface generated by the experiment. The model used was function of the process variables

$$Y_k = f_k(\text{temperature, HC1, HC2}) \quad (1)$$

Ten second order polynomial (SOP) models of the following form were developed to relate ten responses ( $Y$ ) such as: *CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB*, *WAC*, *FS*, *WLFT*, *WLFB*, *WLFC* and *VMC* to three process variables ( $X$ ), i.e. temperature, concentration of HC1 and HC2:

$$Y_k = \beta_{k0} + \sum_{i=1}^3 \beta_{ki} X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{kii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{kij} X_i X_j \quad (2)$$

where:  $\beta_{kn}$  were constant regression coefficients. The significant terms and the validity of the models were found using ANOVA for each response.

Analysis of variance (ANOVA) and RSM were performed using the StatSoft Statistica, v.10 for Windows. The model was obtained for each dependent variable (or response), where factors were rejected when their significance level was less than  $p < 0.05$ , confidence limit 95%. The same program was used for generation of graphs and contour plots.

Principal component analysis (PCA) was utilized to analyze variable independency, as a well-known mathematical procedure used as exploratory data analysis, enabling a differentiation between the samples [9].

The Fuzzy synthetic optimization method was implemented using the results of models proposed, to represent *CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB*, *WAC*, *FS*, *WLFT*, *WLFB*, *WLFC* and *VMC*, according to Eq. (2). FSE is commonly used technique to solve problems with constraints involving non-linear functions. These methods aim to solve a sequence of simple problems whose solutions converge to the solution of the original problem [10].

Trapezoidal membership function used, could be written as

$$A(x, a, m, n, b) = \begin{cases} a \leq x < m, & \frac{x-a}{m-a} \\ m \leq x < n, & 1 \\ n \leq x < b, & 1 - \frac{x-n}{b-n} \end{cases} \quad (3)$$

where  $x$  is either *CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB*, *WAC*, *FS*, *WLFT*, *WLFB*, *WLFC* or *VMC*, and the values of  $a$ ,  $b$ ,  $m$  and  $n$  are function parameters. Interval  $a$ – $b$  represent the range in which measured values occur, while range  $m$ – $n$  is the expected optimal values range for response variables, chosen for certain products groups.

An optimization with procedure was performed according to FSE algorithm, using the MicroSoft Excel 2007 to determine the workable optimum conditions for the thermal processing of heavy clay bricks. After the optimum conditions were established, separate experiments are performed in order to validate the models.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Chemical and mineralogical composition

The chemical and mineralogical compositions of the used materials, together with particle size distribution, are given in Table 1, where L.O.I. represents loss on ignition values while heating from 105 to 1000 °C. Post ANOVA's Tukey HSD (honestly significant difference) test, at the  $p < 0.05$  significant level (95% confidence limit) was performed in order to access the statistically significant differences within each chemical composition assay. Descriptive statistical analyses, for calculating the means and the standard error of the mean, were performed using the Microsoft Excel 2007 software. All obtained results were expressed as the mean  $\pm$  standard deviation (SD).

Statistically significant differences were observed in most chemical composition assays, as shown in Table 1. Tukey's test showed that the similar SiO<sub>2</sub> content was found in HC1 and HC2 samples. According to SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content, it is obvious that the highest clay content contained sample HC1, and the lowest sample RRM. Quotient between the molar fractions of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> implies the existence of free SiO<sub>2</sub>, here present in the form of quartz [24]. PSD analysis results confirmed that the highest quartz content was found in the sample HC1, and the lowest in the sample HC2. All the samples contain similar carbonates composition, while RRM showed the highest calcite, and HC2 the highest dolomite content.

Mineralogical analysis revealed that all the samples contained mostly of quartz, illite, chlorite, smectite, calcite, dolomite and feldspar (plagioclase). Variations of fine silt (20–2  $\mu\text{m}$ ) and clay (< 2  $\mu\text{m}$ ) fractions illustrated the intensity of sediments weathering process. Silt content increased from older to younger layers. In contrast, the clay fraction record showed decreasing trend in clay from older to younger fossil soils [15]. Sample HC1 was taken from the lowest layer and represents the oldest one, while RRM was the youngest and the closest to the surface. The highest illite content was observed in the sample RRM, which was proven by the highest K<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>O content [25]. The oldest layers (HC1 and HC2) developed so called "forest soil" (clay sized particles content ranging from 31 to 46 wt%), indicating warm and humid paleoclimatic conditions [15].

#### 3.2. Ceramic and technological features after firing

Variation of temperature and concentrations of HC1 and HC2 were coded according to Table 2.



Table 4  
Correlation coefficients, with statistical significance expressed as  $p$ -level values, written in parentheses.

	<i>CSC</i>	<i>WAT</i>	<i>WAB</i>	<i>WAC</i>	<i>FS</i>	<i>WLFT</i>	<i>WLFB</i>	<i>WLFC</i>	<i>VMC</i>
<i>CSB</i>	0.94* (< 0.01)	−0.95* (< 0.01)	−0.88* (< 0.01)	−0.98* (< 0.01)	−0.47* (0.01)	0.75* (< 0.01)	0.87* (< 0.01)	0.88* (< 0.01)	0.98* (< 0.01)
<i>CSC</i>		−0.84* (< 0.01)	−0.70* (< 0.01)	−0.87* (< 0.01)	−0.18 <sup>ns</sup> (0.36)	0.50* (0.01)	0.69* (< 0.01)	0.70* (< 0.01)	0.98* (< 0.01)
<i>WAT</i>			0.98* (< 0.01)	0.98* (< 0.01)	0.58* (< 0.01)	−0.81* (< 0.01)	−0.84* (< 0.01)	−0.86* (< 0.01)	−0.89* (< 0.01)
<i>WAB</i>				0.95* (< 0.01)	0.71* (< 0.01)	−0.89* (< 0.01)	−0.85* (< 0.01)	−0.87* (< 0.01)	−0.79* (< 0.01)
<i>WAC</i>					0.59* (< 0.01)	−0.83* (< 0.01)	−0.91* (< 0.01)	−0.92* (< 0.01)	−0.93* (< 0.01)*
<i>FS</i>						−0.75* (< 0.01)	−0.70* (< 0.01)	−0.72* (< 0.01)	−0.30 <sup>ns</sup> (0.12)
<i>WLFT</i>							0.93* (< 0.01)	0.93* (< 0.01)	0.63* (< 0.01)
<i>WLFB</i>								0.99* (< 0.01)	0.78* (< 0.01)
<i>WLFC</i>									0.79* (< 0.01)

<sup>ns</sup>Not significant.

\*Significant at 95% confidence level.

The experimental data used for the optimization study were obtained using central composite full factorial design (3 level-3 parameter) with 27 runs (1 block), as shown in Table 3. When adding solely HC1 or HC2, or with changing one of HCs while preserving the other HC content constant, most of the response variables increase (*CSC*, *WA* and *FS*), while *CSB* and *WLFT* decrease, and *VMC* remains almost the same. Higher clay minerals content causes better particles packing, as well as ability of the materials to sinter. *CSC* is higher also because of carbonates react with clay minerals, giving calcium and magnesium silicates. The drop of *CSB* with HC1 or HC2 addition may be caused by weaker grain diffusion in hollow blocks. The rest of unreacted carbonates are burned out leaving the pores behind and increasing open porosity so *WA* rise [10,12,26]. HC1 addition inserts greater changes in the behavior of laboratory samples than HC2, while tiles and cubes response values differ less. Actually, HC1 contains more clay sized particles, less carbonates and less silt (alevrolite) fraction, so its addition leads to the improvement of ceramic and technological behavior. With addition of HC1 and/or HC2, higher firing temperature caused increase of *CS*, *WLF* *FS* and *VMC* values and decrease of *WA*.

### 3.3. Correlation analysis of responses

Response variables were tested for independency, using correlation analysis, Table 4. It was found that *CS* and *WA* variables correspond very well to each other, with high significance level  $p < 0.01$ , at 95% confidence limit. Correlation between *CS* and *WA* groups of variables

gained negative sign in analysis, which means that an increase in *CS* has decreased *WA*. *CS* group of variables correlated with *VMC* with correlation coefficient of 0.98.

The correlations between the groups of variables were very high: for *CSC* and *CSB* it was 0.94, for *WAT*, *WAB* and *WAC* between 0.95 and 0.98, and for *WLFT*, *WLFB* and *WLFC* between 0.93 and 0.99.

### 3.4. Principal component analysis (PCA) of responses

Mechanical measurement results showed that the first two principal components, accounting for 94.96% of the total variability can be considered sufficient for data representation (Fig. 1). PCA showed the grouping of *CSB* and *CSC*; *WAB*, *WAC* and *WAT*; and also *WLFT*, *WLFB* and *WLFC*, as expected, and as it was shown in correlation analysis. Negative correlation between *CS* and *WA* groups of responses is also confirmed. Furthermore, *VMC* correlated good with *CSB* and *CSC*, while *FS* negatively correlated with *WLF* group of variables. PCA clearly discriminated heavy clay samples into three groups according to firing temperature: 900 °C (samples 1–9), 1000 °C (samples 10–18) and 1100 °C (samples 19–27), which could lead to conclusion that the temperature is the main influential processing parameter. This confirms our previous studies [9,10].

Both correlation analysis and PCA showed that some response variables were not independent, but all proposed variables (*CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB*, *WAC*, *FS*, *WLFT*, *WLFB*, *WLFC* and *VMC*) were used for further statistical analysis, according to common practice.

3.5. ANOVA and RSM analysis

In this study, ANOVA was conducted to show the significant effects of the independent variables to the responses and which of responses were significantly affected by the varying treatment combinations. Table 5 shows the ANOVA calculation regarding the response models developed when the experimental data were fitted to a response surface. The effect of each variable is quantified by its sum of squares (SS). The response surface used a (SOP) in the form of Eq. (2) in order to predict the function  $f_k$  (Eq. (1)) for all the dependent variables.

The analysis revealed that the linear terms contributed substantially in the majority of cases to generate a significant SOP models. The SOP models for all variables were found to be statistically significant and the response

surfaces were fitted to these models. The linear terms of temperature were found significant at  $p < 0.05$  level, 95% confidence level, and its influence were found most important for CSB, CSC, WAT, WAB, WAC, FS, WLFT, WLFB, and WLFC calculation. This conclusion confirmed grouping of samples in PCA. The influence of quadratic term of temperature is also very important for CSB and CSC calculation, also significant at  $p < 0.05$  level and 95% confidence level. Most probably is that the temperature affects more samples containing more carbonates, so with increase of their presence quadratic term of temperature can become more influential than linear [10]. Non-linear terms in SOP model for WAB and WAC calculation were found insignificant. For FS calculation, linear term of temperature in SOP model is the most influential, while other linear and quadratic terms were found statistically insignificant, or with minor influence. All linear terms for WLFT, WLFB, and WLFC calculation were found statistically significant, while non-linear terms were found to be of minor influence or statistically insignificant. Thus, it is concluded that most of the responses were influenced by separate process parameters, and not by their combined affect. The only exception was VMC, most affected by non-linear term  $Temp \times [HC1]$ , and linear term of temperature was found statistically insignificant.

The residual variance also shown in Table 4, where the error term represent the lack of fit variation, i.e., it represents other contributions except the linear, quadratic and cross product terms. All SOP models had insignificant lack of fit tests, which means that all the models represented the data satisfactorily.

A high  $r^2$  indicates that the variation was accounted and that the data fitted satisfactorily to the proposed SOP models. The  $r^2$  values for CSB (99.61), CSC (99.76), WAT (99.74), WAB (92.08), WAC (99.61), FS (99.81), WLFT (99.27),

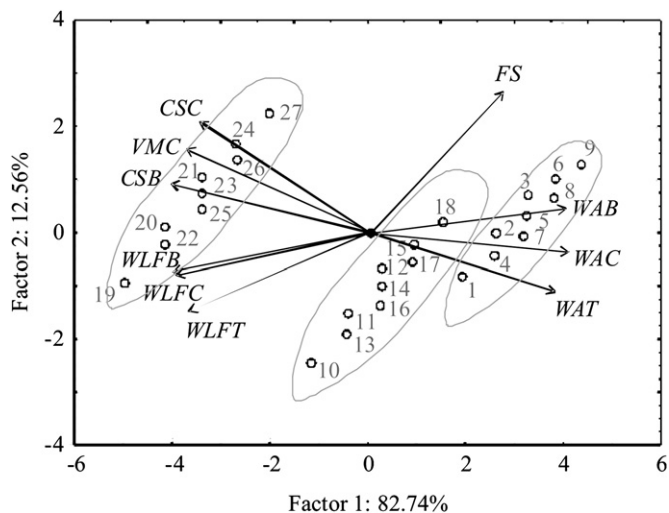


Fig. 1. Biplot for mechanical characteristics of heavy clay samples.

Table 5  
Analysis of variance for the eight responses, 3 factors, 1 block and 27 runs.

Term	Source	dF	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
Linear	Temp	1	413.34*	1674.52*	90.07*	0.28*	34.23*	0.43*	9.48*	51.28*	50.36*	0.00 <sup>ns</sup>
	[HC1]	1	2.10*	13.19*	0.25*	2.11*	1.36*	0.00*	0.96*	0.07*	0.17*	0.00*
	[HC2]	1	0.01 <sup>ns</sup>	13.87*	0.79*	0.33*	1.28*	0.02*	0.27*	0.07*	0.02**	0.00*
Quad.	Temp	1	213.83*	91.09*	0.01 <sup>ns</sup>	0.19*	0.53*	0.01*	0.00 <sup>ns</sup>	0.02**	0.00 <sup>ns</sup>	0.00 <sup>ns</sup>
	[HC1]	1	0.31 <sup>ns</sup>	0.93**	0.03 <sup>ns</sup>	0.13*	0.01 <sup>ns</sup>	0.00**	0.04*	0.00 <sup>ns</sup>	0.01 <sup>ns</sup>	0.00*
	[HC2]	1	1.77*	0.05 <sup>ns</sup>	0.00 <sup>ns</sup>	0.0 <sup>ns</sup>	0.17*	0.00 <sup>ns</sup>	0.39*	0.00 <sup>ns</sup>	0.03*	0.00*
Product	Temp × [HC1]	1	0.54**	1.69*	0.13*	0.96*	0.19*	0.00*	0.01 <sup>ns</sup>	0.00 <sup>ns</sup>	0.01 <sup>ns</sup>	0.01*
	Temp × [HC2]	1	2.73*	2.10*	0.05 <sup>ns</sup>	0.83*	0.10*	0.00*	0.03*	0.00 <sup>ns</sup>	0.06*	0.00*
	[HC1] × [HC2]	1	23.69*	0.19 <sup>ns</sup>	0.01 <sup>ns</sup>	0.01*	0.03*	0.00 <sup>ns</sup>	0.16*	0.00 <sup>ns</sup>	0.00 <sup>ns</sup>	0.00*
Error	Error	17	2.58 <sup>ns</sup>	4.31 <sup>ns</sup>	0.24 <sup>ns</sup>	0.42 <sup>ns</sup>	0.15 <sup>ns</sup>	0.00 <sup>ns</sup>	0.08 <sup>ns</sup>	0.08 <sup>ns</sup>	0.08 <sup>ns</sup>	0.00 <sup>ns</sup>
$r^2$			99.61	99.76	99.74	92.08	99.61	99.81	99.27	99.85	99.85	92.57

dF-degrees of freedom.

<sup>ns</sup>Not significant.

\*Significant at 95% confidence level.

\*\*Significant at 90% confidence level.

Table 6  
Regression coefficients (based on coded data) of the SOP models for the ten responses.

	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
$\beta_0$	580.98 ± 15.91	343.47 ± 20.56	-8.23 ± 3.81	-4.52 ± 1.81	-3.44 ± 0.81	4.22 ± 0.29	17.80 ± 2.85	-10.30 ± 2.79	-4.35 ± 2.11	1.44 ± 0.43
$\beta_1$	-1.15 ± 0.03	-0.69 ± 0.04	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.05 ± 0.01	-0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.001
$\beta_{11}$	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	-	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	-	-	-	-
$\beta_2$	-	-0.71 ± 0.30	0.21 ± 0.07	0.57 ± 0.09	0.31 ± 0.06	-0.02 ± 0.00	-0.10 ± 0.04	-	-	-0.06 ± 0.01
$\beta_{22}$	-	-	-	0.01 ± 0.00	-	-	0.00 ± 0.00	-	-	0.00 ± 0.00
$\beta_3$	-0.90 ± 0.24	-	-	0.53 ± 0.09	-0.21 ± 0.06	-	-	-	-0.17 ± 0.04	0.04 ± 0.01
$\beta_{33}$	0.02 ± 0.01	-	-	-	0.01 ± 0.00	-	-0.01 ± 0.00	-	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
$\beta_{12}$	-	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	-	-	-	0.00 ± 0.00
$\beta_{13}$	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	-	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	-	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
$\beta_{23}$	-0.06 ± 0.00	-	-	-	0.00 ± 0.00	-	0.00 ± 0.00	-	-	0.00 ± 0.00

WLFB (99.85), WLFC (99.85) and VMC (92.57) confirmed the good fitting of the model to the experimental results.

Table 6 shows the regression coefficients for the response SOP models of CSB, CSC, WAT, WAB, WAC, FS, WLFT, WLFB, WLFC and VMC, used by Eq. (2) for predicting the values at optimum conditions. The analysis revealed that the linear, quadratic and interchange terms contributed substantially in all cases to generate a significant SOP model. The SOP models for all variables were found to be statistically significant and the fitting of experimental data was good.

Water absorption, along with open porosity and linear shrinkage, are physical parameters that can be used for optimizing the production of materials [27]. After thermal production of bricks it is essential to gain optimal values of CSB, CSC, WAT, WAB, WAC, FS, WLFT, WLFB, WLFC and VMC, depending on the final product application. It is not necessary, for example, to spend a lot of energy and get an extra hard product. It is enough to find the optimal firing temperature which would contribute to satisfying properties of a certain sort of a product. The choice of the best process conditions (firing temperature, concentration of added heavy clays) for production of bricks depends on the application that would be given to the product.

Multiple fuzzy synthetic optimization of the ten response variables was accomplished in order to find the processing variables (firing temperature, concentrations of HC1 and HC2), that give optimal values of CSB, CSC, WAT, WAB, WAC, FS, WLFT, WLFB, WLFC and VMC. Trapezoidal membership function was used as optimization method, according to Eq. (3), in which  $a$ – $b$  covered the complete interval where obtained values for separately tested RRM, HC1 and HC2 fired samples were found [10], and  $m$ – $n$  represented the optimal values for observed product group (Table 7). The optimum ranges were given based on our experience with heavy clay, knowing that each ceramic product requires clays having particular and appropriate characteristics [4].

Heavy clay products were divided into three groups

1. Group I is suitable for the production of solid bricks, due to the low clay and high carbonates content, which causes low plasticity. In order to improve the product quality, more plastic clay should be added in the mixture for hollow blocks shaping.
2. Group II can be used for producing hollow bricks and blocks, as well as ceiling elements.
3. Group III can be, after grinding below 0.5 mm to avoid the appearance of lime corns, used in roof tiles and facade elements production. The samples belonging to Groups II and III can be also used in a light-weighted bricks, as a primary raw material [10].

The objective function ( $F$ ) is the mathematical function whose maximum would be determined, by summing the FSE results for of the five models, according Eq. (1). All groups of response variables ( $CS$ ,  $WA$ ,  $WLF$ ,  $FS$  and  $VMC$ ) have

Table 7  
Optimal ranges of responses, for different groups of products.

Group	Param.	CSB	CSC	WAT	WAB	WAC	FS	WLFT	WLFB	WLFC	VMC
–	<i>a</i>	25.49	36.24	16.91	16.23	9.81	0.56	9.38	9.77	10.21	1.74
	<i>b</i>	38.46	62.17	19.14	18.31	13.78	1.22	9.92	10.37	10.89	1.78
I	<i>m</i>	13.00	25.00	21.00	21.00	21.00	–0.54	10.20	10.20	10.20	1.62
	<i>n</i>	17.00	35.00	25.00	25.00	25.00	0.11	14.30	14.30	14.30	1.81
II	<i>m</i>	24.00	45.00	16.00	16.00	16.00	0.34	8.20	8.20	8.20	1.76
	<i>n</i>	28.00	55.00	20.00	20.00	20.00	0.53	11.50	11.50	11.50	2.00
III	<i>m</i>	50.00	65.00	8.00	8.00	8.00	0.73	7.50	7.50	7.50	1.85
	<i>n</i>	70.00	75.00	14.00	14.00	14.00	1.11	9.00	9.00	9.00	2.10

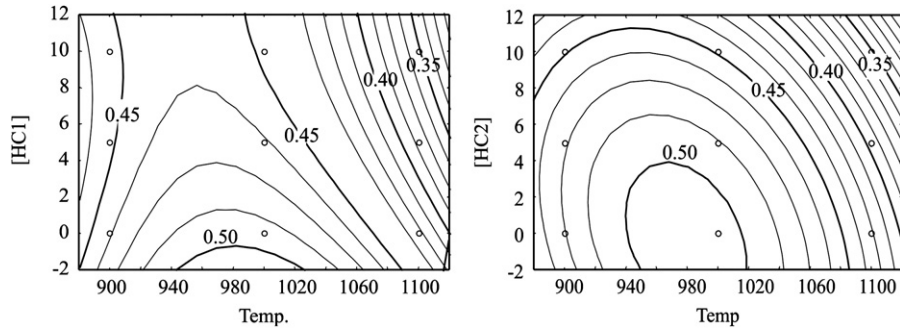


Fig. 2. Objective function for group I products.

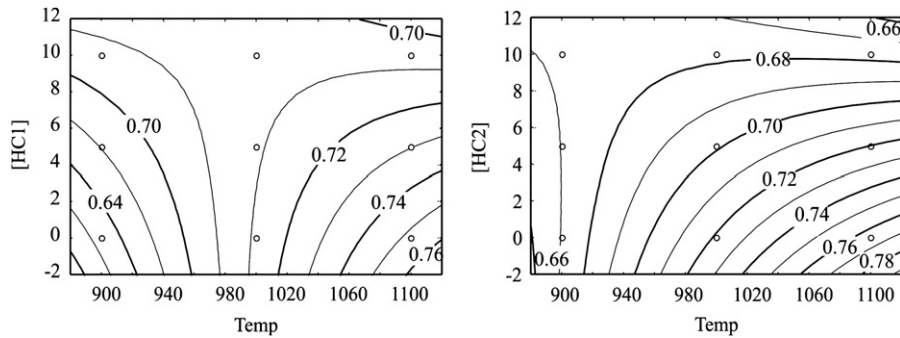


Fig. 3. Objective function for group II products.

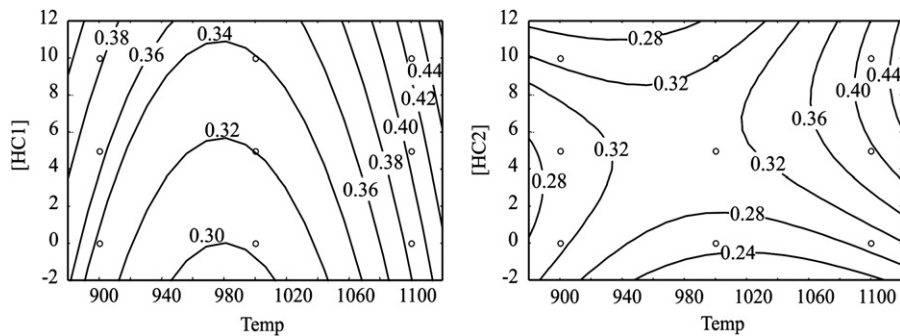


Fig. 4. Objective function for group III products.

the same influence on the function *F*

$$F(\text{Temp}, [\text{HC1}], [\text{HC2}]) = \frac{\overline{CSB} + \overline{CSC}}{4} + \frac{\overline{WAT} + \overline{WAB} + \overline{WAC}}{6} + \frac{\overline{WLFT} + \overline{WLFB} + \overline{WLFC}}{6} + \frac{\overline{FS}}{2} + \frac{\overline{VMC}}{2} \quad (4)$$

The maximum of function *F* represents the optimal parameters for processing parameters, and also the optimum *CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB*, *WAC*, *FS*, *WLFT*, *WLFB*, *WLFC* or *VMC*. The graphs of the dependent variables with significant parameters were obtained using objective function to determine optimum production conditions, plotted on optimization

graphic. If the value of membership trapezoidal function is close to 1, it shows the tendency of tested processing parameters of being optimal. Values of  $m$  and  $n$  for *CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB* and *WAC* were published in our previous research [10], but were even refined in this analysis.

According to Table 7, our samples belong to Group II, which is confirmed by optimization. Although the samples are of a loess nature, they contained buried soil and it marked them useful for hollow blocks production. Optimization process parameters for Group I were as follows: firing temperature of 980 °C, concentration of HC1 in the range of 0–2% and concentration of HC2 from 4–6%. Optimizing function  $F$  gained 0.52 value. The same parameters obtained for Group II were 980 °C, 0–5% and 8–10%, respectively, with 0.79 for optimizing function  $F$ . Process parameters gained for group III were: firing temperature of 1050 °C, HC1 concentration 8–10%, and HC2 concentration 10%, with 0.42  $F$  function value.

The objective functions, regarding processing parameters, temperature and concentrations of added heavy clays were shown on the surface plots, for Groups I, II and III (Figs. 2, 3 and 4).

To determine the adequacy of the models, independent experiments were performed at optimum conditions for validation. Table 8 shows the model validation results.

It was proved that the predicted values were comparable to the actual values in the experiment. Very good coefficients of variation (CV), which is less than 10% for all process variables, were calculated. CV values, higher than 15% for response variables, showed great influence to the statistically minor significance of its SOP model. The low CV values for response variables *CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB*, *WAC*, *FS*, *WLFT*, *WLFB*, *WLFC* or *VMC* indicated the adequacy of these models.

#### 4. Conclusions

In this research, three heavy clays from the near locations are used. Representative clay, containing about 28% of clay sized particles was enriched with combined addition of two samples having about 42% and 40% of finest particles. Since the samples were of the loess nature, they contained high content of calcite and a lower content of dolomite. Experimental design and response surface analysis revealed that the sample containing more clay sized particles and less carbonates influenced better improvement of the final product. All the analyzed responses (compressive strength, water absorption, firing shrinkage, weight loss during firing and apparent density)

Table 8  
Predicted and observed response variables at optimum conditions.

	Parameters	Predicted	Observed	Standard deviation	Coeff. of variation
Group I	<i>CSB</i>	25.70	25.78	1.90	7.39
	<i>CSC</i>	40.11	39.72	1.17	2.92
	<i>WAT</i>	19.00	18.88	0.26	1.37
	<i>WAB</i>	18.12	18.07	1.26	6.93
	<i>WAC</i>	13.58	13.65	0.69	5.08
	<i>FS</i>	1.19	1.20	0.01	0.86
	<i>WLFT</i>	9.47	9.49	0.26	2.75
	<i>WLFB</i>	9.82	9.89	0.37	3.76
	<i>WLFC</i>	10.26	10.32	0.31	2.99
	<i>VMC</i>	1.75	1.76	0.09	5.21
Group II	<i>CSB</i>	38.46	38.16	2.30	5.98
	<i>CSC</i>	54.13	54.50	2.71	5.00
	<i>WAT</i>	16.91	17.00	0.93	5.48
	<i>WAB</i>	16.23	16.20	1.23	7.59
	<i>WAC</i>	9.81	9.87	0.03	0.32
	<i>FS</i>	0.56	0.56	0.01	2.42
	<i>WLFT</i>	9.92	9.99	0.54	5.42
	<i>WLFB</i>	10.37	10.35	0.54	5.21
	<i>WLFC</i>	10.89	10.92	0.30	2.74
	<i>VMC</i>	1.78	1.77	0.13	7.43
Group III	<i>CSB</i>	37.43	37.21	2.40	6.42
	<i>CSC</i>	62.17	61.76	1.24	1.99
	<i>WAT</i>	17.67	17.57	1.18	6.68
	<i>WAB</i>	17.16	17.23	0.05	0.32
	<i>WAC</i>	10.73	10.72	0.88	8.22
	<i>FS</i>	1.07	1.07	0.03	3.05
	<i>WLFT</i>	9.63	9.70	0.46	4.82
	<i>WLFB</i>	10.18	10.24	0.15	1.47
	<i>WLFC</i>	10.68	10.68	0.03	0.28
	<i>VMC</i>	1.78	1.78	0.11	6.05

showed significant correlations among each other. Principal component analysis and analysis of variance showed that parameter most influencing responses were linear term of temperature. After fuzzy synthetic optimization, it was concluded that the most optimal combination of independent variables (firing temperature and concentration of added heavy clays) were temperature of 980 °C, [HC1] from 0 to 5% and [HC2] from 8 to 10%, and that these raw materials should be used in production of hollow blocks. The obtained conclusions are planned to be checked by industrial probes.

### Acknowledgments

The authors are grateful to Serbian Ministry of Science and Technological Development for the financial support of this investigation included in the projects III450080 and TR 31055, project cycle 2011–2014.

### References

- [1] B. Strazzer, M. Dondi, M. Marsigli, Composition and ceramic properties of tertiary clays from southern Sardinia (Italy), *Applied Clay Science* 12 (3) (1997) 247–266.
- [2] M. Dondi, Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District (Northern Apennines, Italy). Geology, composition and technological properties, *Applied Clay Science* 15 (3–4) (1999) 337–366.
- [3] H.G.F. Winkler, Bedeutung der Korngrößen-Verteilung und Mineral-bestandes von tonnen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse, *Berichte der DKG* (1954) 31 667–343.
- [4] H. Baccour, M. Medhioub, F. Jamoussic, T. Mhiri, Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia, *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2009) 2812–2817.
- [5] M. Romero, A. Andrés, R. Alonso, J. Viguri, J. Ma, Rincón, Sintering behaviour of ceramic bodies from contaminated marine sediments, *Ceramics International* 34 (8) (2008) 1917–1924.
- [6] J. García-Ten, M.J. Orts, A. Saburit, G. Silva, Thermal conductivity of traditional ceramics. Part I: influence of bulk density and firing temperature, *Ceramics International* 36 (2010) 1951–1959.
- [7] L.C.S. Herek, C.E. Hori, M.H.M. Reis, N.D. Mora, C.R.G. Tavares, R. Bergamasco, Characterization of ceramic bricks incorporated with textile laundry sludge, *Ceramics International* 38 (2012) 951–959.
- [8] C. Manoharan, P. Sutharsan, S. Dhanapandian, R. Venkatachalapathy, R.M. Asanulla, Analysis of temperature effect on ceramic brick production from alluvial deposits, Tamilnadu, India, *Applied Clay Science* 54 (2011) 20–25.
- [9] M. Arsenović Z. Radojević S. Stanković Ž. Lalić L. Pezo, What to expect from heavy clay?, *Ceramics International* <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.009>, in press.
- [10] M. Arsenović, S. Stanković, Z. Radojević L. Pezo, Prediction and fuzzy synthetic optimization of process parameters in heavy clay brick production <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.053>, in press.
- [11] S.L. Correia, D. Hotza, A.M. Segadães, Simultaneous optimization of linear firing shrinkage and water absorption of triaxial ceramic bodies using experiments design, *Ceramics International* 30 (2004) 917–922.
- [12] D. Njoya, M. Hajjaji, D. Njopwouo, Effects of some processing factors on technical properties of a clay-based ceramic material, *Applied Clay Science* 65–66 (2012) 106–113.
- [13] J. Li, J. Peng, S. Guo, L. Zhang, Application of response surface methodology (RSM) for optimization of sintering process for the preparation of magnesia partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) using natural baddeleyite as starting material, *Ceramics International* <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.009>, in press.
- [14] Z. Radojević, Z. Lalić, R. Vasić, A. Mitrović, Brick raw materials quality in Serbia and the influence for the products quality and to the production technology—loess sediments, *Izgradnja* 59 (2005) 45–49.
- [15] S.B. Marković, N.S. Kostić, E.A. Oches, Paleosols in the Ruma loess section (Vojvodina, Serbia), *Revisita Mexicana de Ciencias Geológicas* 21 (2004) 79–87.
- [16] I.J. Smalley, I.F. Jefferson, T.A. Dijkstra, E. Derbyshire, Some major events in the development of the scientific study of loess, *Earth-Science Reviews* 54 (2001) 5–18.
- [17] Project report: Revision of Regional Waste Management Plan for the City of Zrenjanin and Municipalities Sečanj, Titel and Kovačica, University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences. Available online from: <http://www.zrenjanin.rs/userfiles/file/Zastita%20zivotne%20sredine/2011/upravljanje%20odpadom/RPUOZRENJANINSECANJ TITELKOVACICA.pdf>, 2011 (accessed 10.09.2012), (in Serbian).
- [18] D.M. Moore, R.C. Reynolds Jr., Sample preparation techniques for clay minerals. Preparing the oriented clay mineral aggregate. In: *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford University Press, USA, 1997, p. 214 (Chapter 6).
- [19] M.M. Jordan, A. Boix, T. Sanfeliu, C. De la Fuente, Firing transformations of cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles, *Applied Clay Science* 14 (1999) 225–234.
- [20] C.M.F. Veira, R. Sanchez, S.N. Monteiro, Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil, *Construction and Building Materials* 22 (2008) 781–787.
- [21] SRPS EN 771-1, Specification for masonry units—Part 1: Clay masonry units, 2010.
- [22] [http://www.bsieducation.org/Education/downloads/tests/02den\\_sity.pdf](http://www.bsieducation.org/Education/downloads/tests/02den_sity.pdf).
- [23] G.E.P. Box, D.W. Behnken, Some new three level designs for the study of quantitative variables, *Technometrics* 2 (1960) 455–475.
- [24] S. Meseguer, T. Sanfeliu, M.M. Jordan, Classification and statistical analysis of mine spoils chemical composition from Oliete basin (Teruel, NE Spain), *Environmental Geology* 56 (2009) 1461–1466.
- [25] R.J. Merriman, D.E. Highley, D.G. Cameron, Definition and characteristics of very-fine grained sedimentary rocks: clay, mudstone, shale and slate. British geological Survey Commissioned Report CR/03/281N, 1999.
- [26] J. García-Ten, M.J. Orts, A. Saburit, G. Silva, Thermal conductivity of traditional ceramics. Part II: influence of mineralogical composition, *Ceramics International* 36 (2010) 2017–2024.
- [27] E. Furlani, G. Tonello, E. Aneggi, S. Maschio, Preparation and characterization of sintered ceramics made with spent foundry olivine sand and clay, *Ceramics International* 38 (2012) 2619–2625.

# Sensitivity analysis of mathematical models for final product properties: Link to DTG curve

Milica Arsenović<sup>a,\*</sup>, Lato Pezo<sup>b</sup>, Slavka Stanković<sup>c</sup>, Zagorka Radojević<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute for Testing of Materials IMS, Bulevar vojvode Mišića 43, 11000 Belgrade, Serbia*

<sup>b</sup>*University of Belgrade, Institute of General and Physical Chemistry, Studentski trg 12, 11000 Belgrade, Serbia*

<sup>c</sup>*University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia*

Received 3 January 2013; received in revised form 19 January 2013; accepted 20 January 2013

Available online 1 February 2013

## Abstract

Compressive strength and water absorption of fired heavy clay products varies with firing temperatures, but not entirely according to linear function, as it is mostly reported in literature. Also, differential thermo-gravimetric curve shows many turnovers in all the samples tested, within observed temperature range (820–920 °C). The aim of this research was to find a cause for such behaviour. Except derivative weight (*DW*), compressive strength (*CS*) and water absorption (*WA*) are chosen as outputs that represent properties of the fired samples. These parameters can be calculated using second order polynomial models (SOPs), on the basis of content of major oxides and firing temperature, as shown in our previous research. Sensitivity analysis was used as the effective approach in testing changes observed in the SOP outputs, due to the variation of content of major oxides for +1% or –1% of their nominal value. This study reveals in more detail the most significant influence of inputs (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO content) over the outputs (*DW*, *CS* and *WA*) in every observed firing temperature. Addition or lowering of content of major oxides can both increase and decrease all the observed outputs, as revealed using sensitivity analysis.

© 2013 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

**Keywords:** Heavy clay products; Properties variation; Differential thermo-gravimetry; Second order polynomial model; Sensitivity analysis

## 1. Introduction

Highly heterogeneous nature of the raw materials used to produce heavy clay bricks influences final clay brick properties. Complexity of these natural occurring systems is proved by an extensive research towards better understanding of the materials themselves, as well as the behaviour of the final products [1–5]. Polynomial models are appropriate in investigating the effect of chemical composition and firing temperature on the final laboratory samples properties [1,2]. It is shown that the most important parameters influencing compressive strength (*CS*) and water absorption (*WA*), in the 820–1100 °C range, are firing temperature, CaO and SiO<sub>2</sub> contents. Also, content of other major oxides (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, and TiO<sub>2</sub>) shows significant influence on *CS* and *WA* [1].

In this research, influences of content of major oxides are studied at certain firing temperatures within the range 820–920 °C, thus providing more sophisticated results. Sensitivity analysis was used for SOP output testing, by changing one input variable at a time, for +1% or –1% of its nominal value, while all the other variables were fixed to their baseline values. Input variables effects were calculated with reference to the same central point in the input space, thus increasing the comparability of the results obtained [6].

Thermal analysis is often used to detect changes in physical parameters, as the function of temperature in different materials. In ceramics, this technique is used for the initial characterisation of the components, study of the firing processes, mineralogical composition analysis and determination of the fired ceramic material properties. Thermal analysis methods are well established in the science of clay and related industrial implementation, as a good technique for studying complex mineral structures

\*Corresponding author. Tel.: +381 112650650.

E-mail address: [milica.arsenovic@institutims.rs](mailto:milica.arsenovic@institutims.rs) (M. Arsenović).

and materials of poor crystallinity [7–10]. Changes in the mass of a sample can be detected by using thermogravimetric (TG) analysis. Since endothermic and exothermic mass loss transformation may simultaneously occur during thermal analysis, the derivative of the TG curve (DTG) is used as more indicative to several decomposition steps in clays. DTG curve shows changes in the TG slope that may not be obvious from the TG curve. As DTG curves represent the total mass loss rate (first derivative of TG data) during reactions, they allow a better evaluation of the simultaneous transformations from the respective peaks, by giving more sensitivity to small weight changes [11,12].

Since compressive strength and water absorption of final heavy clay products varied with firing temperatures and did not change its values entirely according to linear function, as it is mostly reported in the literature for the firing temperatures between 800 and 1000 °C [13–18], this research, based on sensitivity analysis, aims to reveal the reasons for such behaviour. Derivative weight also varied, so the idea was to use it in the analysis in order to obtain more detailed information.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Samples and experimental procedure

The data used in this research were obtained experimentally. A batch containing 23 heavy clays was used to prepare laboratory blocks and cubes, according to the procedure described in our previous research [1–3]. These samples were taken in Serbia and signed according to the sampling regions in Serbia: North (N1–N7), Central (C1–C8) and South (S1–S8). The usual standard procedure for preparing raw materials involves drying at  $105 \pm 5$  °C, shredding on laboratory vehicular mill, and then, after moistening, grinding the sample at laboratory roller mill with 3 mm, and later 1 mm differential gap [19].

All the samples were dried and fired under the same regime (1.4 °C/min until 610 °C, and later 2.5 °C/min until the final temperature). Final firing temperatures were 820, 850, 870, 900 and 920 °C. Chemical content of major oxides was determined using classical silicate analysis [3].

Compressive strength (*CS*) and water absorption (*WA*) were determined following the usual laboratory methods, as described previously [3].

Derivative weight (*DW*) is determined by simultaneous thermal analysis using SDT Q600 device (TA Instruments) with platinum/platinum–rhodium thermocouple. The temperature of the air-dried samples was increased from room temperature to 920 °C. The sample mass was about 10 mg, and the samples were weighed in platinum pans. A small amount of samples allowed better resolution of the peaks and faster heating [20]. The dynamic experiments were carried out under nitrogen atmosphere with the heating rate of 20 °C/min.

### 2.2. Mathematical tools

On the basis of our previous conclusions [1,2], naturally occurring materials which are acceptable for use in heavy clay industry show non-linear relationship with final product properties. These relationships are best described through second order polynomial models (SOPs). Second order polynomial model was used to find the relationships between input variables: the content of major oxides ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$  and  $\text{TiO}_2$ ) and firing temperature (in the range of 820–920 °C), as independent parameters, and newly introduced *DW* as an output parameter. SOPs for other tested parameters (*CSB*, *CSC*, *WAT*, *WAB* and *WAC*) were published in our previous paper [1], and used in further analysis presented in this research. Regression analysis for the SOP models was performed using StatSoft Statistica for Windows (version 10). The models were obtained for each dependent variable, where factors were rejected when their significance level was less than  $p < 0.05$ , with 95% confidence limit.

On the basis of developed SOP models [1], sensitivity analysis is conducted in order to define the influence of content of major oxides on the observed outputs in the selected firing temperatures range more precisely. While all the inputs individually varied for +1 or –1% of their nominal values, SOP models were used to predict the outputs.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Chemical composition and technological characteristics

The content of major oxides is given in Table 1. Every sample was tested at 5 firing temperatures, and this is how  $23 \times 5 = 115$  individual specimens were obtained. The post-hoc Tukey's HSD tests were evaluated for comparison between oxides content in the samples, and statistically significant differences were established in all the samples, significant at  $p < 0.05$  level. The heavy clays analysed present typical composition with high and varying amounts of quartz and carbonates. Since  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  build clay minerals [21], according to their content in the samples tested, it was expected that the N6, S1, C1, S6, S8, C2, S4 were the most plastic samples, and that the N5, N4, N7, N2 and N3 contained the lowest content of clay minerals. Sensitivity analysis (Section 3.3.) describes the differences between the samples in more detail.

Compressive strength (*CS*) and water absorption (*WA*) of laboratory samples were chosen as outputs to be observed in this study, jointly with derivative weight (*DW*), all obtained in the range of 820–920 °C. Fig. 1 presents determined variation of experimental results with firing temperature. It can be seen that products often showed better characteristics at lower firing temperatures. Cubes showed much higher *CS* values than blocks, because they contained no voids and have lower surface area.



Table 1  
Chemical composition of raw materials used.

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	
1–5	N1	50.58 ± 0.60 <sup>bcd</sup>	13.22 ± 0.50 <sup>bcd</sup>	5.79 ± 0.39 <sup>cde</sup>	7.61 ± 0.26 <sup>h</sup>	4.38 ± 0.22 <sup>i</sup>	1.35 ± 0.03 <sup>gh</sup>	3.46 ± 0.14 <sup>ijk</sup>	0.15 ± 0.01 <sup>i</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>
6–10	N2	47.23 ± 1.16 <sup>b</sup>	10.53 ± 0.61 <sup>a</sup>	4.01 ± 0.3 <sup>a</sup>	11.53 ± 0.46 <sup>j</sup>	6.00 ± 0.25 <sup>k</sup>	1.58 ± 0.05 <sup>i</sup>	3.08 ± 0.14 <sup>fghi</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>ab</sup>	0.55 ± 0.02 <sup>b</sup>
11–15	N3	40.32 ± 1.14 <sup>a</sup>	14.44 ± 0.57 <sup>de</sup>	4.18 ± 0.14 <sup>a</sup>	13.11 ± 0.52 <sup>k</sup>	4.35 ± 0.15 <sup>hi</sup>	1.18 ± 0.05 <sup>efg</sup>	2.99 ± 0.19 <sup>efgh</sup>	0.03 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.57 ± 0.02 <sup>b</sup>
16–20	N4	39.78 ± 1.58 <sup>a</sup>	12.14 ± 0.88 <sup>abc</sup>	4.66 ± 0.16 <sup>ab</sup>	14.11 ± 0.87 <sup>l</sup>	5.19 ± 0.17 <sup>j</sup>	0.79 ± 0.02 <sup>d</sup>	3.32 ± 0.13 <sup>hij</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>ab</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>
21–25	C1	65.48 ± 2.34 <sup>ij</sup>	15.14 ± 0.98 <sup>de</sup>	5.27 ± 0.36 <sup>bc</sup>	1.58 ± 0.06 <sup>ab</sup>	1.39 ± 0.04 <sup>b</sup>	0.42 ± 0.01 <sup>b</sup>	2.50 ± 0.06 <sup>abcd</sup>	0.14 ± 0.00 <sup>h</sup>	0.86 ± 0.04 <sup>cde</sup>
26–30	C2	66.21 ± 3.49 <sup>ij</sup>	15.23 ± 0.66 <sup>de</sup>	5.28 ± 0.18 <sup>bc</sup>	0.90 ± 0.04 <sup>a</sup>	1.18 ± 0.09 <sup>b</sup>	0.64 ± 0.02 <sup>cd</sup>	2.69 ± 0.11 <sup>cde</sup>	0.14 ± 0.00 <sup>h</sup>	0.87 ± 0.02 <sup>de</sup>
31–35	S1	60.99 ± 1.87 <sup>ghij</sup>	14.75 ± 0.65 <sup>de</sup>	6.11 ± 0.24 <sup>def</sup>	1.68 ± 0.08 <sup>ab</sup>	1.33 ± 0.04 <sup>b</sup>	1.22 ± 0.03 <sup>fg</sup>	3.69 ± 0.16 <sup>k</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.00 ± 0.03 <sup>ghij</sup>
36–40	S2	66.56 ± 2.81 <sup>j</sup>	13.84 ± 0.88 <sup>cd</sup>	5.42 ± 0.09 <sup>bcd</sup>	1.52 ± 0.06 <sup>ab</sup>	0.36 ± 0.02 <sup>a</sup>	1.20 ± 0.05 <sup>fg</sup>	2.51 ± 0.08 <sup>abcd</sup>	0.04 ± 0.00 <sup>d</sup>	1.09 ± 0.03 <sup>klm</sup>
41–45	S3	63.23 ± 3.67 <sup>hij</sup>	13.69 ± 0.64 <sup>cd</sup>	6.64 ± 0.34 <sup>fgh</sup>	2.20 ± 0.07 <sup>b</sup>	0.12 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.46 ± 0.06 <sup>hi</sup>	3.41 ± 0.06 <sup>ijk</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.96 ± 0.01 <sup>fghi</sup>
46–50	S4	58.38 ± 1.60 <sup>efgh</sup>	16.45 ± 0.68 <sup>e</sup>	7.23 ± 0.19 <sup>hij</sup>	1.69 ± 0.01 <sup>ab</sup>	0.12 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.18 ± 0.01 <sup>efg</sup>	2.51 ± 0.14 <sup>abcd</sup>	0.04 ± 0.00 <sup>d</sup>	1.06 ± 0.03 <sup>ijklm</sup>
51–55	C3	55.27 ± 1.11 <sup>cddefg</sup>	15.02 ± 0.48 <sup>de</sup>	7.85 ± 0.20 <sup>jk</sup>	3.45 ± 0.11 <sup>c</sup>	3.42 ± 0.20 <sup>f</sup>	1.50 ± 0.05 <sup>hi</sup>	3.19 ± 0.08 <sup>ghij</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>ab</sup>	1.15 ± 0.03 <sup>m</sup>
56–60	C4	57.69 ± 2.60 <sup>efgh</sup>	14.72 ± 0.94 <sup>de</sup>	7.68 ± 0.15 <sup>ijk</sup>	3.31 ± 0.06 <sup>c</sup>	2.97 ± 0.01 <sup>e</sup>	2.41 ± 0.13 <sup>j</sup>	2.41 ± 0.11 <sup>abc</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>ab</sup>	1.13 ± 0.05 <sup>lm</sup>
61–65	C5	55.69 ± 0.79 <sup>cdefg</sup>	14.81 ± 0.42 <sup>de</sup>	7.30 ± 0.36 <sup>hij</sup>	3.63 ± 0.06 <sup>cd</sup>	2.97 ± 0.06 <sup>c</sup>	2.26 ± 0.09 <sup>j</sup>	2.81 ± 0.09 <sup>def</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>ab</sup>	1.04 ± 0.04 <sup>ijkl</sup>
66–70	C6	53.95 ± 2.05 <sup>cdef</sup>	14.91 ± 0.84 <sup>de</sup>	8.26 ± 0.19 <sup>k</sup>	3.48 ± 0.05 <sup>c</sup>	3.93 ± 0.11 <sup>g</sup>	2.26 ± 0.07 <sup>j</sup>	2.41 ± 0.14 <sup>abc</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>ab</sup>	1.08 ± 0.05 <sup>ijklm</sup>
71–75	C7	55.99 ± 1.12 <sup>defg</sup>	14.82 ± 0.17 <sup>de</sup>	7.04 ± 0.32 <sup>ghi</sup>	3.79 ± 0.14 <sup>cde</sup>	3.08 ± 0.12 <sup>ef</sup>	1.02 ± 0.05 <sup>e</sup>	2.50 ± 0.03 <sup>abcd</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>ab</sup>	0.89 ± 0.04 <sup>def</sup>
76–80	C8	53.70 ± 2.55 <sup>cde</sup>	14.13 ± 0.51 <sup>cd</sup>	6.94 ± 0.21 <sup>ghi</sup>	4.63 ± 0.08 <sup>ef</sup>	4.15 ± 0.08 <sup>ghi</sup>	1.14 ± 0.05 <sup>ef</sup>	2.41 ± 0.09 <sup>abc</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>ab</sup>	0.87 ± 0.03 <sup>def</sup>
81–85	N5	53.91 ± 1.46 <sup>cdef</sup>	11.30 ± 0.66 <sup>ab</sup>	5.42 ± 0.18 <sup>bcd</sup>	9.65 ± 0.70 <sup>j</sup>	2.43 ± 0.10 <sup>d</sup>	0.72 ± 0.05 <sup>cd</sup>	2.93 ± 0.19 <sup>efg</sup>	0.14 ± 0.00 <sup>h</sup>	0.77 ± 0.01 <sup>c</sup>
86–90	N6	60.15 ± 1.16 <sup>fghi</sup>	15.26 ± 0.56 <sup>de</sup>	5.89 ± 0.07 <sup>cdef</sup>	1.59 ± 0.04 <sup>ab</sup>	1.51 ± 0.05 <sup>b</sup>	0.57 ± 0.02 <sup>bc</sup>	2.42 ± 0.09 <sup>abc</sup>	0.07 ± 0.00 <sup>e</sup>	0.81 ± 0.04 <sup>cd</sup>
91–95	S5	58.14 ± 1.57 <sup>efgh</sup>	14.53 ± 0.61 <sup>de</sup>	6.43 ± 0.19 <sup>ef</sup>	4.51 ± 0.18 <sup>def</sup>	1.90 ± 0.05 <sup>c</sup>	1.34 ± 0.09 <sup>gh</sup>	2.19 ± 0.10 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.00 <sup>e</sup>	0.90 ± 0.02 <sup>def</sup>
96–100	S6	57.00 ± 1.40 <sup>efgh</sup>	15.17 ± 0.77 <sup>de</sup>	6.58 ± 0.36 <sup>fgh</sup>	4.99 ± 0.21 <sup>fg</sup>	2.11 ± 0.05 <sup>cd</sup>	1.09 ± 0.07 <sup>ef</sup>	2.32 ± 0.12 <sup>ab</sup>	0.07 ± 0.00 <sup>ef</sup>	0.95 ± 0.03 <sup>efgh</sup>
101–105	S7	58.14 ± 1.83 <sup>efgh</sup>	14.88 ± 0.19 <sup>de</sup>	6.58 ± 0.17 <sup>fgh</sup>	5.47 ± 0.23 <sup>fg</sup>	2.11 ± 0.08 <sup>cd</sup>	1.12 ± 0.08 <sup>ef</sup>	2.19 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.01 <sup>ef</sup>	0.93 ± 0.04 <sup>efg</sup>
106–110	S8	57.85 ± 2.34 <sup>efgh</sup>	15.18 ± 0.34 <sup>de</sup>	6.53 ± 0.27 <sup>efgh</sup>	5.73 ± 0.24 <sup>g</sup>	2.23 ± 0.08 <sup>cd</sup>	1.26 ± 0.04 <sup>fg</sup>	2.67 ± 0.06 <sup>bcd</sup>	0.08 ± 0.00 <sup>f</sup>	1.03 ± 0.04 <sup>hijk</sup>
111–115	N7	49.58 ± 2.11 <sup>bc</sup>	13.50 ± 0.67 <sup>cd</sup>	4.06 ± 0.20 <sup>a</sup>	11.77 ± 0.57 <sup>j</sup>	3.99 ± 0.20 <sup>gh</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	2.26 ± 0.14 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>ab</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>

<sup>a–m</sup>Values with the same letter, written in superscript are not statistically different at the  $p < 0.05$  level, 95% confidence limit, according to post-hoc Tukey's HSD test.

Blocks are made of thin walls and water penetrates the mass better, and therefore they are better sintered, which is also proved by a bit lower  $WA$  [20].

SOP models [1] revealed that most significant influence showed CaO and SiO<sub>2</sub>. Calcite is an intense flux, especially when highly dispersed, and can in part form calcium-silicates, in reaction with clay minerals, but it also strongly influences the development of porosity, if larger grains are present (> 1 mm) and, as a consequence, physical and mechanical properties [1,3,22]. Therefore, all raw materials tested in this work are ground below 1 mm. SiO<sub>2</sub> is present in heavy clay systems mostly in its free form. Quartz melts with the temperature and can improve densification to a certain extent, but larger grains can lower the strength of the ceramic body [1,3,14]. Fine-grained sand, with particle size in the range of 10–30 μm improves the mechanical strength (provides full densification), but its presence as quartzite in the form of pebbles or fragments of terrace origin is undesirable. Quartz sand, especially the one of coarse grit, adversely affects the mechanical properties, due to the susceptibility to micro-cracks formation due to the quartz allotropic transformation at the temperature of around 573 °C (increase in volume of about 2%). The β–α change occurs readily on cooling. Coarser sand induces greater porosity and water absorption values. Although quartz is not stable above 870 °C, changes occur so slowly that bricks fired above 1000 °C usually still contain α quartz when examined cold [2,16,23].

The simplest explicable behaviour is observed in the case of the N2, N3, N5 and N7 samples, all of loess nature [2]:

they contained low SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and high CaO content. Low clay minerals and high calcite content influenced low  $CS$  and high  $WA$ . The N4 sample was also of loess nature with more calcite and higher SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents, compared to the N2, N3 and N7, but less Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $WA$  was high, but lower than in N7, N2 and N3.  $CS$  was among the highest in the tested group of samples. Most probably fine-grained calcite left more pores after burning, but a part of it also reacted with clay minerals and gained better sintered matrix [2]. The N6 sample, the most plastic one, had the lowest  $WA$  (low CaO content), and the highest  $CS$  of the remaining samples [14,21]. The N1 sample contained average clay minerals and calcite content, so fired products properties gained also middle values. The C8 and C7 samples had almost twice as lower  $CSB$  and twice as higher  $WAB$ , then the N6. CaO content was also almost twice as high in these samples. N4 showed similar  $CS$  values, but almost twice as lower  $WA$ , then C8 and C7. This again confirms fine grained calcite in the N4 sample. These conclusions are enhanced by sensitivity analysis, presented in Section 3.3.

The rest of the samples showed combined effects of content of major oxides, which made the analysis more complex. For example, the S1 sample had high content of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and low content of CaO, which gave average values of  $CS$  and  $WA$ .

Low percentage of SiO<sub>2</sub> caused low  $CS$  in most of the products, but in the case of samples with higher quartz content, conclusions drawn are more sophisticated, since there are higher quantities of larger grains, that lower the

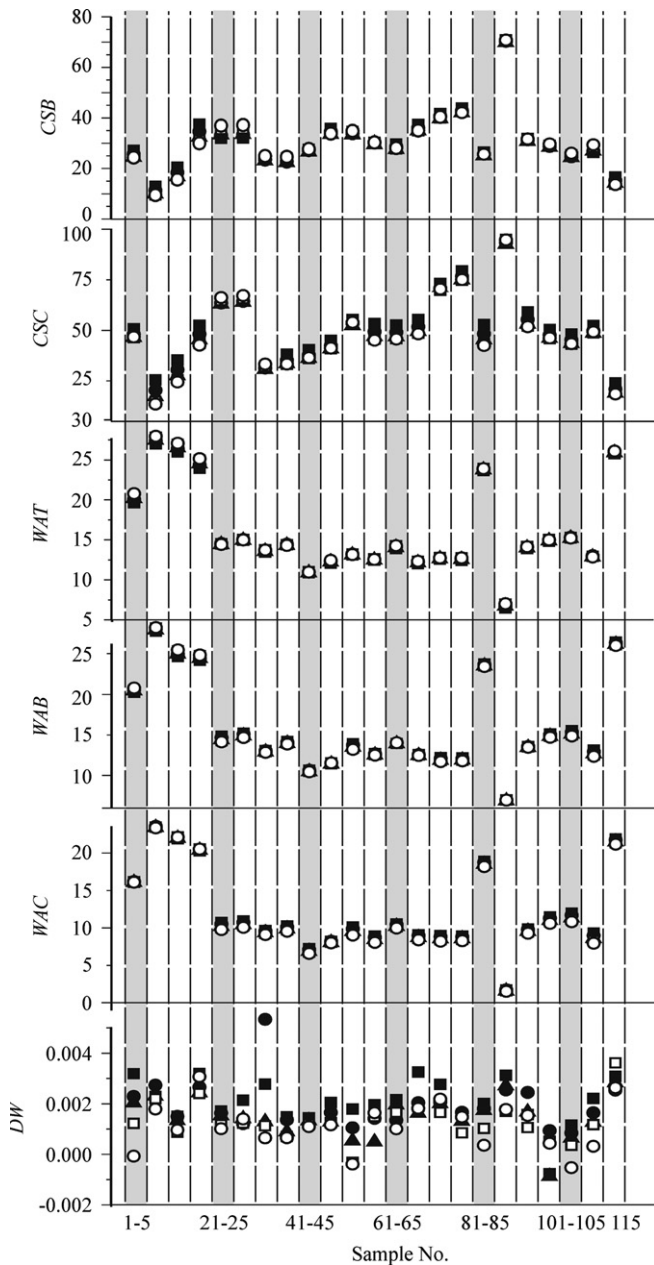


Fig. 1. Technological characteristics of the samples observed: ■—820 °C, ●—850 °C, ▲—870 °C, □—900 °C, and ○—920 °C.

strength of the material. The highest  $\text{SiO}_2$  content is observed in S2, C2, C1, S3, S1, and N6.

The highest  $CS$  values are determined, surprisingly, in the case of the cubes fired at 820 °C. The exceptions are noticed in the C1, C2 and S1 samples, where  $CSC$  at 920 °C was the highest because of low calcite and relatively high  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content. According to SOP model [1], except firing temperature, the most influential to  $CS$  are  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$  contents. High calcite content makes greater difference in final product properties, because it decomposes in a wide range of temperatures, starting below 650 °C (polycrystalline form) to nearly 850 °C (monocrystalline calcite). Finer particle sized calcite decomposes at lower temperatures [24]. This implies that larger grains

decompose at higher temperatures, thus lowering compressive strength by making the matrix more loose and not well sintered (micro-cracks) [15]. The lowest  $WAC$  values are found in the samples fired at 920 °C, except for N3 and N4. These samples contain the highest content of calcite, which partially decomposes and some pores are left closed, thus reducing  $WA$ . Also, the temperature is more affective to samples that contain more carbonates [2]. The lowest  $WA$  values are generally found, besides N6, in the S3, S4 and C4 samples.

Laboratory blocks were more sensitive to raw material composition: besides C1, C2 and S1, also S2, S6, S7 and S8 showed higher  $CS$  values at 920 than at 820 °C. The same behaviour, but to a lesser extent, is observed in the C3 and N6 samples. The exception from conclusion that low calcium content causes expected products behaviour ( $CS$  increasing with temperature) is observed in the S6, S7 and S8 samples. They contained 5% and 6% of  $\text{CaO}$ , but also high  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content (about 7%). The reason could be finer grained calcite that is present, as it is usually the case in South Serbia samples [24], but also a low relation of clay content to  $\text{CaO}$  content, the parameter which should be analysed in future research.  $WAB$  increased with temperature only in the case of N1, N2, N3, N4, S4 and S5 samples. It is obvious that  $CS$  and  $WA$  did not behave in the same manner and did not always follow each other, as mostly reported in literature [13–18].

The N6, C8 and C7 samples were generally the best sintered (the highest  $CS$ ), and N7 and N2 were the weakest. The samples behaved similar according to  $WA$ , where the highest values are observed in the N2 (23.4–28.2%), N7 (21.2–26.4%), and the lowest in the N6 (1.5–7.0%) sample. The cubes absorbed less water than the blocks (lowest values at 920 °C). Hollow blocks sintered very well since their walls are thin, which allowed all the reactions to take place [3]. This is not the case with solid products such as laboratory cubes and tiles.

$DW$  decreased in all samples when 820 and 920 °C are compared, and the observed difference was the most drastic in the samples N1, S1 and C3, and then in the S8, N5, C6, N6, S4 and C5, respectively, which pointed mostly to the larger calcite grains in these samples. DTG curves showed constant decrease of  $DW$  with higher firing temperature in the case of N1, C1, S2, S4, C3, N5, S7 and S8. In most of the samples, there are exceptions at certain temperatures (increase), but with general decrease tendency. It means that reactions that involve loss of weight take place mostly at lower temperatures [18], especially with smaller calcite grains and their similar size [14]. If there are larger grains, DTG curves can show exceptions from continual decrease in  $DW$ . Endothermic and exothermic reactions in this temperature range can be caused by destruction, crystallisation, redox reaction and the reaction in the solid phase [20]. It is concluded that  $DW$  behaved differently from other product parameters.

From the research presented, it is obvious that content of major oxides and final products properties are in a complex

connexion, and do not simply follow each other, so further analysis needs to be conducted.

### 3.2. Derivative weight SOP model

Table 2 shows the ANOVA calculation for the *DW* variable, revealing the major influences of input variables, and regression coefficients for non/linear SOP model of *DW*. The effect of each variable is quantified by its sum of squares. Very good coefficient of determination and statistically insignificant error term in ANOVA analysis confirms the validity of the model compared to experimental results. Compared to our previous results [1], compressive strength and water absorption are more susceptible to changes in content of major oxides and firing temperature than *DW*. This means that minor changes occurred because the initial values of *DW* parameter are low themselves.

Main influential parameters were temperature related terms, and the greatest impact was observed in the linear term of temperature. The next great influence observed, combined with firing temperature, was  $K_2O$  content. Actually, in this temperature range, densification occurs, with the help of fluxes,  $K_2O$  in the first place. The rest of the fluxes content ( $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$  and  $Fe_2O_3$ ) multiplied by firing temperature also showed statistically significant impact on *DW*. It is interesting that  $MgO$  showed a bit higher effect than  $CaO$  content, which was not the case with *CS* and *WA* SOP models. It may be presumed that dolomite, although expected to finish decomposition before  $800\text{ }^\circ\text{C}$  [25], decomposed more slowly than calcite, thus influencing the whole system within tested firing range. Since  $CaO$  showed significant influence on *DW*, it proved that the matrix still contained coarser calcite grains in the tested firing range [24].  $SiO_2$  showed non-significant effect on *DW* because it slowly melts in the selected firing range ( $820\text{--}920\text{ }^\circ\text{C}$ ), starting at  $870\text{ }^\circ\text{C}$ , which cannot be detected using DTG analysis [10,20]. Additionally, the quantity of silica that forms clay minerals is much lower than quartz content, so it was not detected as significant for the tested parameter in SOP model. Significant combined impacts of firing temperature and  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  and  $Al_2O_3$  correspond to clay minerals transformations during thermal treatment. Knowing that  $MnO$  content increases during weathering of feldspars [26], and that the tested raw materials almost always contain plagioclases [14], the significant influence of Temp  $\times$   $MnO$  parameter could be linked to decomposition of feldspars alone or associated clay minerals.

### 3.3. Sensitivity analysis

In this work, one-factor-at-a-time (OFAT) sensitivity analysis method, as one of the simplest and most common approaches, was used to access the output variables changes when one input varies for +1% or –1% of its nominal value, while other inputs keep their baseline

values. Sensitivity of observed output variables was measured at the outputs of developed SOP models. However, due to its simplicity, this approach does not fully explore the input space, since it does not take into account the simultaneous variation of input variables, and it cannot detect the presence of interactions between input variables [6,27].

Figs. 2 and 3 show changes in the technological characteristics of the products, when input variables vary individually for +1 % and –1 % from their nominal values. Firing temperature was excluded from analysis, in order to test SOP models within concrete values within the tested range  $820\text{--}920\text{ }^\circ\text{C}$ . Changes in technological characteristics were observed only when one input variable was changed for +1% or –1% of its nominal value, while others inputs maintained their original values. The greatest observed influence with 1% addition of inputs on outputs (*CS*, *WA* and *DW*) showed  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , and then  $CaO$ . Addition and decrease of these oxides content can negatively or positively affect all the outputs, depending on the original form they are found in the raw sample. With –1% inputs variation, situation is slightly different; influence is significant and decreased in the following order:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  and  $Fe_2O_3$ . Since the  $Fe_2O_3$  content above 5% presents high sinterable heavy clays [22], its content affects the product quality. This characteristic is reflected in the ability of the alkaline and alkaline–earth elements oxides, along with iron oxides, to promote liquid phase formation and development [16]. In this regard, greater problem arises when there is iron deficiency in the presented systems. All individual variations of content of major oxides at least, although significantly, influenced *DW*. The highest influence is observed in *CSB* and *CSC*. The lower influence of certain oxide content variation means its less individual effect on the final product characteristics. Generally, in all the cases, higher changes in outputs are caused by lowering oxides quantity. The SOP models [1] could not show this kind of differences.

Very high responses are observed in the case of *CSC* and *CSB*, when  $SiO_2$  content was lowered for 1% of the original nominal values. The samples N2, N7 and N3 showed the largest positive change, because they contained high calcite and quartz content, also with large grains, which influenced mechanical characteristics. For example, the N2 sample showed *CSC* 4–8% and *CSB* 5–7.2% higher values, than experimentally observed (the values increased with firing temperature). These samples also positively responded to decrease in  $Al_2O_3$  and  $CaO$  contents, in the case of which, *CSB* was much more sensitive. The N2 sample *CSB* increased for 1.1–1.5% and 0.9–1.2%, when  $Al_2O_3$  and  $CaO$  contents decreased for 1%, respectively (values increased with temperature). This is due to low clay minerals and high calcite content in these samples. Sensitivity analysis confirmed the previous conclusion that high calcite content induces more changes with temperature, since the spots on Figs. 2 and 3 were

Table 2  
Analysis of variance for *DW* output variables.

Term	<i>dF</i>	<i>DW</i>	
		Sum of squares	Regression coefficient
Temp. (linear)	1	3.65E-04*	$(2.61 \pm 0.97) \cdot 10^{-5*}$
Temp. (quad.)	1	7.73E-09 <sup>ns</sup>	–
Temp × SiO <sub>2</sub>	1	2.25E-10 <sup>ns</sup>	–
Temp. × Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2.93E-07*	$(-9.56 \pm 1.60) \cdot 10^{-7*}$
Temp. × Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	9.84E-07*	$(-2.03 \pm 0.19) \cdot 10^{-6*}$
Temp. × CaO	1	4.42E-07*	$(9.53 \pm 1.30) \cdot 10^{-7*}$
Temp. × MgO	1	1.48E-06*	$(-2.10 \pm 0.16) \cdot 10^{-7*}$
Temp. × Na <sub>2</sub> O	1	7.53E-07*	$(3.09 \pm 0.32) \cdot 10^{-6*}$
Temp. × K <sub>2</sub> O	1	1.79E-05*	$(-1.49 \pm 0.03) \cdot 10^{-5*}$
Temp. × MnO	1	4.78E-06*	$(-6.20 \pm 0.26) \cdot 10^{-5*}$
Temp. × TiO <sub>2</sub>	1	3.32E-07*	$(-4.05 \pm 0.64) \cdot 10^{-6*}$
Error	609	5.04E-06	
Coefficient of determination	<i>r</i> <sup>2</sup>	0.99857	

\*\*Significant at  $p < 0.10$  level.

\*Significant at  $p < 0.05$  level,

<sup>ns</sup>Not significant, *dF*—degrees of freedom.

mostly apart. This is why loess clays require special processing line with a cleaner machine, and grinding in degrees to grade below 0.5 mm [2]. *WA* showed changes among the lowest, compared to all the other tested samples. In the case of *WAT* and *WAB* the sensitivity was also decreased in the order  $-1\%$  SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and then CaO. Because of their thickness, cubes behave differently from other samples: quartz influences *CS* extremely negatively, but does not change *WA* much. It obviously does not change open porosity, but forms micro-cracks and lowers *CS*. *WAC* was not influenced by SiO<sub>2</sub> fluctuations, but was sensitive to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO contents decrease. The samples N5 and N4 behaved similarly, but less sensitive to oxides content induced changes, with the most variation in *CS* values. In the case of N4 sample, *CSB* and *CSC* were equally sensitive (responses about 2%), and in the N5 sample *CSC* was again more susceptible. The N1 sample showed greater changes in *CSB*, then in *CSC*, with slower increase with firing temperature than in the rest of loess samples. Since it contained more clay minerals and less calcite, the changes observed are less intensive. It also contained more fine-grained quartz, since the responses were similar at 870 and 920 °C.

Sensitivity analysis proved that the main influence on final product properties is owed to quartz. Loess clays generally contain fine-grained quartz [28], but tested samples also had larger particles which decreased compressive strength. Significant influence on *CS*, after quartz, belongs to calcite. The presence of carbonates in loess clays (North Serbia) in the form of larger concretions and “loess dolls” is common. Large calcite particles remain in the form of CaO after firing [2].

The most distinctive North Serbia sample was N6, since the oxides content fluctuations influenced more *WA* than *CS*.

Raw materials rich in clay minerals showed greater changes in quantity of open pores, thus influencing *WA*. Although the matrix is better sintered than in other samples, porosity is also improved, so *CS* is not changed as well. The influence to all responses respectively decreases when SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents are lowered. When SiO<sub>2</sub> content is decreased, *CS* increases for about 1% from experimentally observed values, remaining almost constant in the tested firing range. It can be concluded that this sample also contains coarse quartz grains [16]. The greatest changes are found in *WAC* values, especially at 870 and 920 °C, when quartz melts [2,16]. *WAT* is decreased for  $-2.9$  to  $-2.7\%$  (increases with temperature), and is not as much influenced by quartz melting. Although Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content decrease showed positive impact on mechanical properties, the values were low (about 0.10–0.15%). This implies that sensitivity analysis can be used to determine which sample contains more clay minerals on the basis of observed responses. Since Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in heavy clays can be in the form of illite, (K,H<sub>3</sub>O)(Al,Mg-Fe)<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>[(OH)<sub>2</sub>,(H<sub>2</sub>O)], or feldspar, for example KAl-Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, the responses should be negative when clay minerals (illite) content is lowered [29].

The samples S1, S2 and S3 showed the next largest positive contribution in *CS* values (about 2.5–3%), while decreasing SiO<sub>2</sub> content. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content decrease also improved *CS*, but a bit more than in the case of N6 sample, since it contains the highest content of clay minerals. Sensitivity analysis showed non-linear changes for the S1, S2 and S3 in *CS* with temperature, increase at 820 and 850 °C, and decrease at 870, 900 and 920 °C in *CSB* values. Finer calcite grains improve *CSB* in higher temperatures, while coarser quartz lowers it. *CSC* values showed the opposite trend, since calcite leaves more closed pores in laboratory cubes than in blocks. According to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content decrease affect, clay minerals content

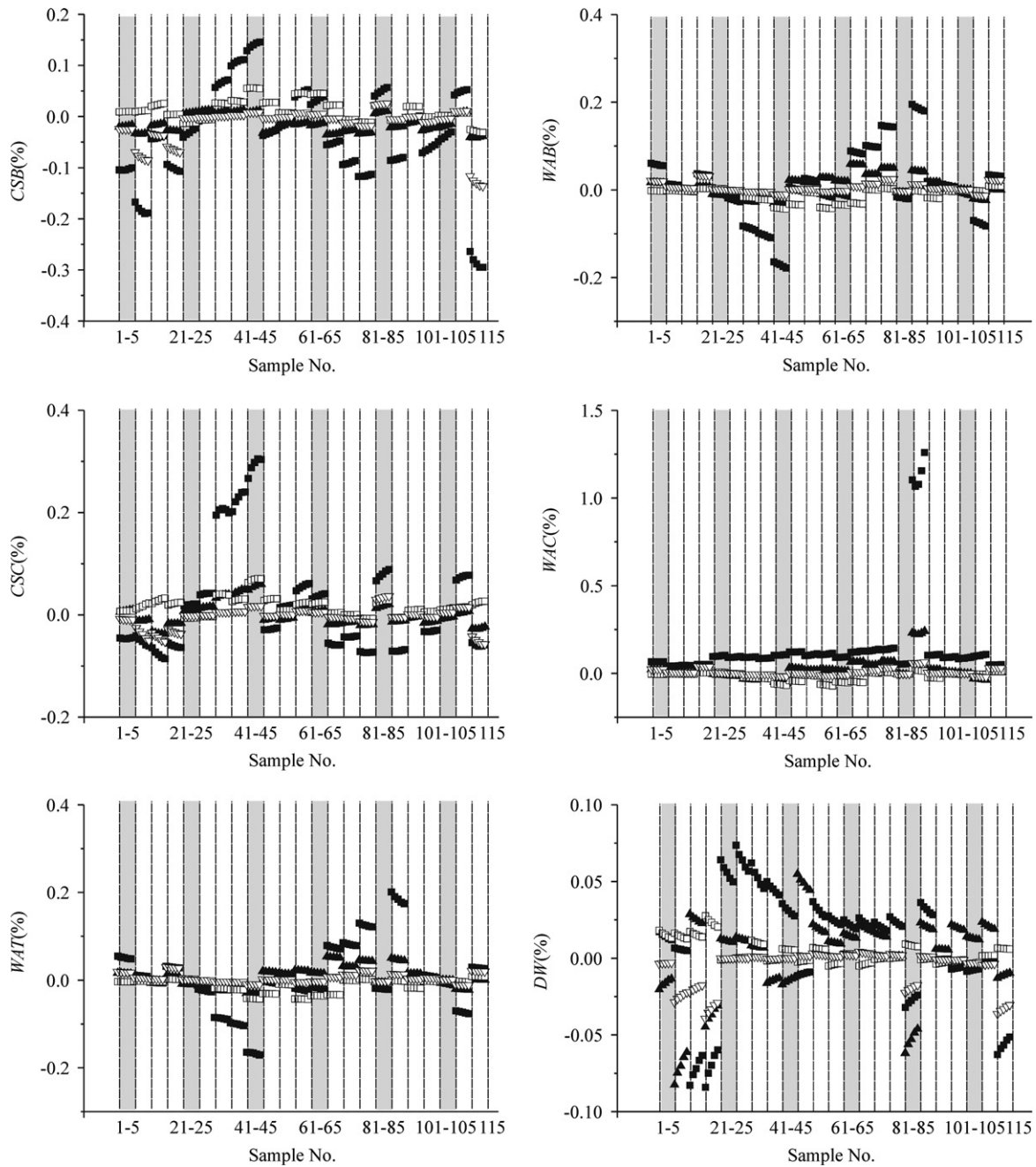


Fig. 2. Changes in technological characteristics of products, when input variables vary +1% ■—SiO<sub>2</sub>, ▲—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, □—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, △—CaO.

decreased in order S1, S2 and S3, which could not be seen clearly from the chemical analysis, although it could be expected that S1 had the highest content of potassium-feldspar, according to K<sub>2</sub>O content. *WA* changed also significantly, but less than *CS* (decreased for about 1.4–2%). CaO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content influenced mechanical characteristics when lowered, but to a small extent, the most S3 sample *WAC* values. The samples S3, S2 and S1 respectively showed the largest positive contribution in *CS* values, while increasing SiO<sub>2</sub> content, gaining greater affect with firing temperature. The S2 sample contained the highest content of SiO<sub>2</sub>, also S3 among the highest, and

it is mainly fine grained, according to sensitivity analysis. The samples S4–S8 also showed significant responses to oxide contents fluctuations, especially in the case of decreased SiO<sub>2</sub> content and changes in *CS*. The influence on *CSB* and *CSC* decreased in the order: S7, S8, S6 and S5. The same order is found when CaO content decrease is concerned. These four samples had the lowest Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO coefficients, above all other South Serbia samples, and the most proper behaviour with firing temperature. The S4 sample showed *CSC* changes among the highest, and *CSB* the lowest. S4 was also the least sensitive to CaO content, while Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO coefficient was the highest.

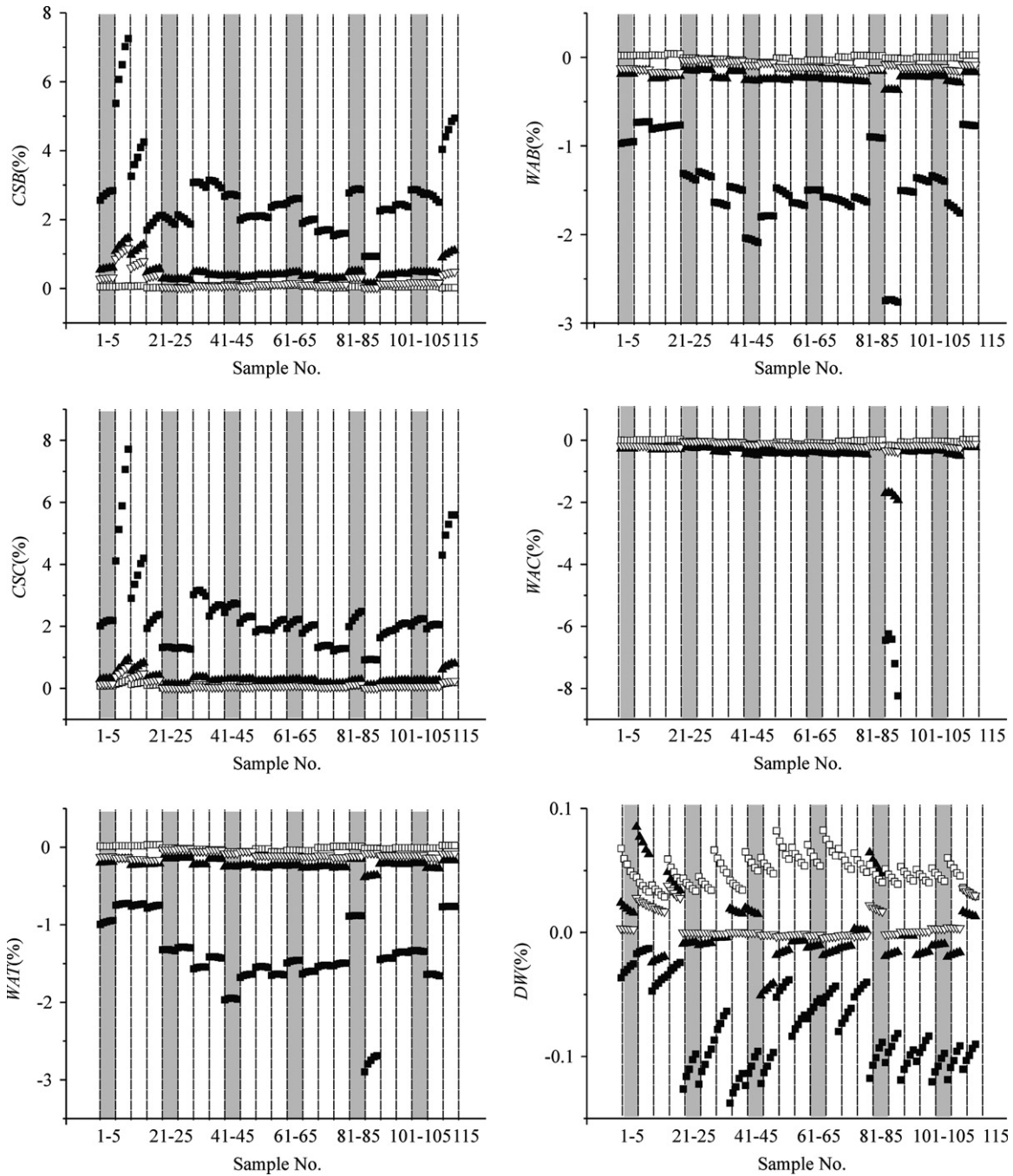


Fig. 3. Changes in technological characteristics of products, when input variables vary  $-1\%$  ■—SiO<sub>2</sub>, ▲—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, □—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, △—CaO.

*WAT* and *WAB* values of the samples from Central Serbia were positively influenced by positive changes in SiO<sub>2</sub> content. Increasing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content also caused an increase of *WAT* and *WAB* values. *WAT* and *WAB* were negatively influenced by negative changes in SiO<sub>2</sub> content. Decreasing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content caused *WAT* and *WAB* to decrease its value. *WAC* did not almost change at all with  $\pm 1\%$  oxides content variations. The C1, C2 and C3 reacted similarly in sensitivity analysis, the highest changes observed in *CSB* (about 2.1%) and *CSC* (about 1.3%, for C3 1.8%), when SiO<sub>2</sub> content is lowered. Sensitivity to CaO changes was the least in the case of samples with the

lowest Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO values—in C2, C1, C4 and C3. C7 and C8 were also similar samples, with the lowest sensitivity to oxides contents. In all the samples from C1–C8 groups, the highest temperature difference responses are observed in *WAB* values.

*DW* was mostly influenced by SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CaO negative content change, respectively. SiO<sub>2</sub> negative change showed mainly positive impact on *DW* values. The highest influence is observed in N4, N7, N2, N3 and N5, all low quality loess raw materials. Strongest influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content change is noticed in the samples N4, N3, N2, N7 and N1. *DW* in both cases decreased with

temperature. Since the greatest impact is observed in the North Serbia samples, which contained highest calcite content and lowest  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  values it is again confirmed that large quartz grains were mostly present in these samples and that calcite grains did not completely decompose before 820 °C.

#### 4. Conclusions

The intention of the presented research was to find the relationships between chemical composition of raw materials to compressive strength, water absorption and derivative weight as gained from DTG analysis in various laboratory heavy clay products. Experimental research showed that all the tested output parameters in the observed firing temperature range (820–920 °C) behaved differently, meaning that they did not decrease or increase by the same rules. Second order polynomial models developed before for CS and WA, and newly introduced for DW, were tested for sensitivity of responses by variation of content of major oxides for +1 and –1% of their nominal values. The analysis revealed in more detail the changes in products behaviour in every observed firing temperature. Although calcite induces greater changes in behaviour of individual samples with firing temperature, at the actual temperatures, quartz and feldspar or illite content induce greater changes.

#### Acknowledgements

The authors are grateful to the Serbian Ministry of Science and Technological Development for the financial support of this investigation included in the projects III450080 and TR 31055, project cycle 2011–2014.

#### References

- [1] M. Arsenović, S. Stanković, Z. Radojević, L. Pezo, Prediction and fuzzy synthetic optimization of process parameters in heavy clay brick production, *Ceramics International* 39 (2013) 2013–2022.
- [2] M. Arsenović, S. Stanković, L. Pezo, L. Mančić, Z. Radojević, Optimization of the production process through response surface method: Bricks made of loess, *Ceramics International*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.086>.
- [3] M. Arsenović, Z. Radojević, S. Stanković, Ž. Lalić, L. Pezo, What to expect from heavy clay? *Ceramics International* 39 (2013) 1667–1675.
- [4] J. Malaikiene, R. Maciulaitis, A. Kicaite, Dependence of ceramics physical–mechanical properties on chemical and mineralogical composition, *Construction and Building Materials* 25 (2011) 3168–3174.
- [5] E. Furlani, G. Tonello, E. Aneggi, S. Maschio, Preparation and characterization of sintered ceramics made with spent foundry olivine sand and clay, *Ceramics International* 38 (2012) 2619–2625.
- [6] C.F. Je-Wub Xianggui Qua, One-factor-at-a-time designs of resolution V, *Journal of Statistical Planning and Inference* 131 (2005) 407–416.
- [7] V.S. Ramachandran, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin, A.H. Delgado, *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*, Noyes Publications, Norwich, New York, U.S.A., 2002.
- [8] A.K. Mishra, S. Allauddin, R. Narayan, Characterization of surface-modified montmorillonite nanocomposites, *Ceramics International* 38 (2012) 929–934.
- [9] A.P. Luz, V.C. Panolfelli,  $\text{CaCO}_3$  addition effect on the hydration and mechanical strength evolution of calcium aluminate cement for endodontic applications, *Ceramics International* 38 (2012) 1417–1425.
- [10] M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic Publishers, New York Boston Dordrecht London Moscow, 2001.
- [11] J. Dweck, Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 92 (2008) 129–135.
- [12] B. Zhu, B. Fang, X. Li, Dehydration reactions and kinetic parameters of gibbsite, *Ceramics International* 36 (2010) 2493–2498.
- [13] S.M. Awadh, H.H. Abudllah, Mineralogical, geochemical, and geotechnical evaluation of Al-Sowera soil for the building brick industry in Iraq, *Arabian Journal of Geosciences* 4 (2011) 413–419.
- [14] M. Arsenović, Z. Radojević, S. Stanković, Removal of toxic metals from industrial sludge by fixing in brick structure, *Construction and Building Materials* 37 (2012) 7–14.
- [15] G. Görhan, O. Şimşek, Porous clay bricks manufactured with rice husks, *Construction and Building Materials* 40 (2013) 390–396.
- [16] M. Samara, Z. Lafhaj, C. Chapiseau, Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: factory scale experiment, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 701–710.
- [17] C. Manoharan, P. Sutharsan, S. Dhanapandian, R. Venkatachalapathy, R. Mohamed Asanulla, Analysis of temperature effect on ceramic brick production from alluvial deposits, Tamilnadu, India, *Applied Clay Science* 54 (2011) 20–25.
- [18] K. Elert, G. Cultrone, C.R. Navarro, E.S. Pardo, Durability of bricks used in the conservation of historic buildings-influence of composition and microstructure, *Journal of Cultural Heritage* 4 (2003) 91–99.
- [19] M. Vasić, Z. Radojević, Primena postupka mehaničke aktivacije u procesu pripreme neplastičnih opekarskih sirovina, *Izgradnja* 65 (9–10) (2011) 499–503.
- [20] M. Pansu, J. Gauthezrou, *Handbook of soil analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2003.
- [21] P. Bormans, *Ceramics are More than Clay Alone*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, UK, 2004.
- [22] V. Kornilov, Reasons for the different effects of calcareous clays on strength properties of ceramics, *Glass and Ceramics* 62 (2005) UDC:663.3:666.3.325.4:539.4.
- [23] F.H. Clews, *Heavy clay technology*, The British Ceramic Research Association, Stoke-on-trent, London, 1955.
- [24] V. Reyes-Zamudio, C. Angeles-Chávez, J. Cervantes, Clay minerals in historic buildings, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 104 (2011) 405–413.
- [25] H. Baccour, M. Medhioub, F. Jamoussi, T. Mhiri, A. Daoud, Mineralogical evaluation and industrial applications of the Triassic clay deposits, Southern Tunisia, *Materials Characterisation* 59 (2008) 1613–1622.
- [26] D. Proust, C. Fontaine, N. Dager, Impacts of weathering and clay mineralogy on heavy metals sorption in sludge-amended soils, *Catena* 101 (2013) 188–196.
- [27] F. Campolongo, R. Braddock, Sensitivity analysis of the IMAGE Greenhouse model, *Environmental Modelling and Software* 14 (1999) 275–282.
- [28] A. Plante, J.M. Fernández, J. Leifeld, Application of thermal analysis techniques in soil science, *Geoderma* 153 (2009) 1–10.
- [29] A.P. Reifenstein, H. Kahraman, C.D.A. Coin, N.J. Calos, G. Miller, P. Uwins, Behaviour of selected minerals in an improved ash fusion test: quartz, potassium feldspar, sodium feldspar, kaolinite, illite, calcite, dolomite, siderite, pyrite and apatite, *Fuel* 78 (12) (1999) 1449–1461.

## BIOGRAFIJA AUTORA

Milica V. Arsenović je rođena 17.10.1981. godine u Beogradu. Osnovnu školu i gimnaziju završila je u Beogradu odličnim uspehom. Studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu započela je školske 2000/01. godine. Diplomirala je 2006. godine sa prosečnom ocenom 8,33 i ocenom 10 odbranila diplomski rad. Školske 2006/07. upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, u oblasti Hemija i hemijska tehnologija. U okviru doktorskih studija uspešno je položila sve ispite predviđene planom i programom sa prosečnom ocenom 9,30.

Milica V. Arsenović radi u Institutu za ispitivanje materijala Srbije u Beogradu od maja 2006. godine, na istraživanju upotrebljivosti opekarskih sirovina u industriji. Angažovana je i na ispitivanju keramičkih pločica i sanitarne opreme prema evropskim standardima. U zvanje istraživač – saradnik izabrana je juna 2010. godine.

U periodu od 2008-2010. bila je član istraživačkog tima na dva domaća projekta (Br. projekata 19020 i 19017) finansiranih od strane Ministarstva za nauku i tehnologiju Republike Srbije. Od 2011. godine angažovana je na multidisciplinarnom projektu Ministarstva za nauku i tehnologiju Republike Srbije (III 450080) *Razvoj i primena multifunkcionalnih materijala na bazi domaćih sirovina modernizacijom tradicionalnih tehnologija.*

Tečno govori engleski, a služi se i nemačkim jezikom.



## Izjava o autorstvu

Potpisani-a Milica Arsenović

broj indeksa DS-26/06

### Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Optimizacija i predviđanje kvaliteta materijala, procesa  
i korisnih osobina operativnih proizvoda matematičnim modelovanjem  
karakterističnih parametara

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 23.08.2013.

Milica Arsenović

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Milica Arsenović  
Broj indeksa DS-26106  
Studijski program Hemija i hemijska tehnologija  
Naslov rada Optimizacija i predviđanje kvaliteta materijala,  
procesa i krajnjih osobina operativnih proizvoda  
matematičnim modeliranjem karakterističnih parametara

Mentor Dr Slavna Stanković, van. prof.

Potpisani/a Milica Arsenović

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 23.08.2013.

Milica Arsenović

## Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Optimizacija i predviđanje kvaliteta materijala, procesa  
i nekih osobina operativnih proizvoda matematičkim  
modelovanjem karakterističnih parametara

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, 23.08.2013.

M. J. J. J. J.