

UNIVERZITET „UNION-NIKOLA TESLA“ U BEOGRADU
FAKULTET ZA EKOLOGIJU I ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE

Vanja V. Đurđevac

NEUTRALIZACIJA SULFIDA U
FLOTACIJSKOJ JALOVINI ZA RAZVOJ
ALTERNATIVNIH VEZIVA U PROIZVODNJI
BETONA I ODRŽIVOG UPRAVLJANJA
RUDARSKIM OTPADOM

doktorska disertacija

Beograd, 2026. god.

UNIVERSITY "UNION – NIKOLA TESLA"

FACULTY OF ECOLOGY AND ENVIRONMENTAL
PROTECTION

Vanja V. Đurđevac

**SULPHIDE NEUTRALIZATION IN
FLOTATION TAILS FOR THE
DEVELOPMENT OF ALTERNATIVE
BINDERS IN CONCRETE PRODUCTION
AND SUSTAINABLE MANAGEMENT OF
MINING WASTE**

doctoral dissertation

Belgrade, 2026.god.

Mentor:

1. dr **Novica Staletović**, redovni profesor, Fakultet za ekologiju i zaštitu životne sredine, Univerzitet „Union Nikola Tesla“, Beograd.

Članovi komisije:

1. dr **Vladanka Presburger Ulniković**, redovni profesor, Fakultet za ekologiju i zaštitu životne sredine, Univerzitet „Union Nikola Tesla“, Beograd.
2. dr **Violeta Nikolić**, docent, Fakultet za ekologiju i zaštitu životne sredine, Univerzitet „Union-Nikola Tesla“, Beograd
3. dr **Vesna Krstić**, naučni savetnik, Institut za rudarstvo i metalurgiju, Bor.

ZAHVALNOST

Doktorska disertacija na temu "Neutralizacija sulfida u flotacijskoj jalovini za razvoj alternativnih veziva u proizvodnji betona i održivog upravljanja rudarskim otpadom" nastala je kao produkt dobrih ideja, dugogodišnjeg iskustva i timskog rada odabranih ljudi kojima ovim putem želim da se zahvalim.

Izražavam duboku zahvalnost svom mentoru, prof. dr Novici Staletoviću, na stručnoj podršci, korisnim savetima i kontinuiranom usmeravanju tokom izrade ove doktorske disertacije. Njegovo znanje, posvećenost i akademska rigoroznost bili su od ključnog značaja za uspešnu realizaciju ovog istraživanja.

Posebnu zahvalnost dugujem članovima komisije, prof. dr Vladanki Presburger Ulniković i dr Violeti Nikolić, na pažljivom čitanju rada, konstruktivnim komentarima i dragocenim sugestijama koje su značajno unapredile kvalitet disertacije.

Izuzetno sam zahvalna mojim dragim prijateljicama i koleginicama prof. dr Violeti Jovanović, dr Vesni Krstić, naučni savetnik, i dr Lidiji Đurđevac Ignjatović, naučni saradnik, na uspešnoj saradnji prilikom pisanja naučnog rada tematski vezanog za disertaciju.

Posebnu zahvalnost iskazujem kolegama koji su me uveli u svet SEM analize dr Silvani Dimitrijević, naučni savetnik, i dr Nikoli Vuković, naučni saradnik, na neiscrpoj pomoći i podršci pri rešavanju mnogih problema sa kojima smo se susretali tokom rada.

Zahvaljujem se kolegama i saradnicima iz Laboratorije za geomehaniku i Hemijsko – tehnološku kontrolu Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru na podršci, razmeni ideja i profesionalnoj saradnji tokom istraživačkog rada.

Na kraju, iskreno se zahvaljujem svojoj porodici, mami i Dragoljubu, i prijateljima na razumevanju, strpljenju i neprekidnoj podršci tokom svih faza mog akademskog usavršavanja.

Autor

REZIME

Rudarski otpad u vidu flotacijske jalovine (FJ), koji nastaje tokom procesa eksploatacije i pripreme rude bakra, predstavlja značajan ekološki problem, prvenstveno usled prisustva teških metala i sulfidnih mineralnih faza. U okviru savremenih koncepata održivog razvoja i cirkularne ekonomije, sve veći značaj pridaje se racionalnom korišćenju prirodnih resursa i smanjenju svih tokova otpada, naročito onih koji potiču iz rudarskih aktivnosti. U tom kontekstu, valorizacija flotacijske jalovine kroz njenu primenu u građevinskim materijalima predstavlja strateški značajan pristup ostvarivanju cirkularnosti materijalnih tokova između rudarskog i građevinskog sektora.

Predmet doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti primene flotacijske jalovine kao delimične zamene za cement u proizvodnji betona, sa ciljem smanjenja njenog negativnog uticaja na životnu sredinu. Ključni aspekt ovakve primene odnosi se na stabilizaciju i neutralizaciju sulfidnih faza prisutnih u jalovini, kako bi se obezbedile odgovarajuće mehaničke karakteristike i dugotrajnost kompozitnog materijala. U tu svrhu korišćeni su krečnjački agregati različitih granulometrijskih frakcija (0/4, 4/8 i 8/16 mm), kao sredstva za neutralizaciju sulfida.

Radi simulacije različitog sadržaja sulfida, piritni koncentrat je korišćen kao reprezentativni izvor sulfida, čime su formirane smeše FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 sa kontrolisanim sadržajem sumpora od 7,56%, 13,84%, 25,02% i 39,82%. Ove smeše su zatim korišćene kao delimična zamena za portland cement (PC) u pripremi betonskih uzoraka.

Eksperimentalna metodologija obuhvatila je primenu savremenih analitičkih i ispitnih tehnika, uključujući rendgensku difrakciju (XRD), rendgensku fluorescentnu spektrometriju (XRF), skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM), standardne i TCLP postupke izluživanja (LP i TCLP), procenu potencijala generisanja kiselina kroz parametre kao što su kiseli potencijal (AP), neutralizacioni potencijal (NP) i neto neutralizacioni potencijal (NNP), određivanje sadržaja teških metala u eluatu očvrstlog betona (NEN), kao i ispitivanje jednoosne čvrstoće na pritisak (UCS).

Pored toga, sprovedena je statistička obrada podataka čvrstoće na pritisak u cilju utvrđivanja značajnosti razlika između različitih sastava betona, pri čemu su statistički rezultati potvrdili trendove uočene eksperimentalnim ispitivanjima. Takođe, analizirana su svojstva trajnosti razvijenih betona, posebno u pogledu njihove otpornosti na agresivne uticaje spoljašnje sredine.

Dobijeni rezultati ukazuju na to da se flotacijska jalovina, na osnovu svojih fizičko-hemijskih karakteristika, može efikasno koristiti u proizvodnji betonskih kompozita. Ovakav pristup omogućava korisnu ponovnu upotrebu rudarskog otpada, doprinosi smanjenju negativnog uticaja na životnu sredinu i podržava primenu principa održivog razvoja u rudarskoj industriji.

Ključne reči: rudarski otpad – flotaciona jalovina; sulfidi; neutralizacija; očvrsljeni beton; statistika; zaštita životne sredine; održivi razvoj

ABSTRACT

Mining waste in the form of flotation tailings (FJ), generated during the processes of copper ore extraction and beneficiation, constitutes a significant environmental challenge primarily due to the presence of heavy metals and sulfide-bearing mineral phases. Within the contemporary paradigms of sustainable development and circular economy, increasing emphasis is placed on the rational utilization of natural resources and the reduction of waste streams, particularly those arising from mining activities. In this context, the valorization of flotation tailings through their incorporation into construction materials represents a strategically relevant approach to achieving material circularity between the mining and construction sectors.

The present research is focused on evaluating the feasibility of utilizing flotation tailings as a partial substitute for cement in concrete production, with the aim of mitigating their adverse environmental impact. A critical aspect of such application is the stabilization and neutralization of sulfide phases inherent in the tailings, in order to ensure the required mechanical performance and long-term durability of the composite material. To this end, limestone aggregates of different granulometric fractions (0/4, 4/8, and 8/16 mm) were employed as agents for sulfide neutralization.

In order to simulate varying sulfide contents, pyrite concentrate was used as a representative sulfide source, enabling the formulation of FJ mixtures (FJ-7, FJ-14, FJ-25, and FJ-40) with controlled sulfur contents of 7.56%, 13.84%, 25.02%, and 39.82%, respectively. These mixtures were subsequently applied as partial replacements for Portland cement (PC) in the preparation of concrete specimens.

The experimental methodology encompassed a comprehensive set of analytical and testing techniques, including X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), standard and toxicity characteristic leaching procedures (LP and TCLP), assessment of acid generation potential through parameters such as acid potential (AP), neutralization potential (NP), and net neutralization potential (NNP), determination of heavy metal concentrations in eluates from hardened concrete (NEN), as well as evaluation of uniaxial compressive strength (UCS).

In addition, statistical analysis of compressive strength data was conducted in order to determine the significance of differences among various concrete compositions, whereby the statistical outcomes corroborated the trends observed in the experimental results. Furthermore, the durability characteristics of the developed concrete, particularly in relation to resistance under aggressive environmental conditions, were systematically investigated.

The obtained results indicate that, based on its physicochemical characteristics, flotation tailings can be effectively utilized in the production of concrete mixtures. Such an approach enables the beneficial reuse of mining waste, contributes to the reduction of environmental impact, and supports the implementation of sustainable development principles within the mining industry.

Keywords: mining waste – flotation tailings; sulfides; neutralization; hardened concrete; statistics; environmental protection; sustainable development.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Polazne osnove istraživanja.....	3
1.2. Predmet istraživanja	4
1.3. Cilj istraživanja.....	4
1.4. Osnovne hipoteze istraživanja	5
1.5. Metode naučno – istraživačkog rada	6
1.6. Primenljivost rezultata istraživanja	7
1.7. Originalni naučni doprinos rada	7
I. TEORETSKA RAZMATRANJA	8
2. RUDARSKI OTPAD – FLOTACIJSKA JALOVINA	9
2.1. Poreklo, sastav i karakteristike flotacijske jalovine.....	9
2.1.1. Priprema mineralnih sirovina	9
2.1.2. Flotacijska koncentracija	10
2.1.3. Svetska iskustva o primeni flotacijske jalovine u drugim industrijskim sektorima.....	12
2.2. Sulfidni minerali u flotacijskoj jalovini i problem kisele drenaže.....	15
2.2.1. Teorijske osnove oksidacije pirita	15
2.2.2. Uticaj vode na oksidaciju pirita	20
2.2.3. Uticaj bakterija na oksidaciju pirita.....	21
2.2.3.1. Mehanizam oksidacije Fe^{2+} jona pomoću bakterija	23
2.2.4. Prevencija nastanka kiselih rudničkih voda.....	25
2.3. Metode tretmana i stabilizacije sulfidnih jona.....	25
2.3.1. Aktivni tretman kiselih rudničkih voda	26
2.3.2. Pasivni tretman kiselih rudničkih voda.....	27
2.4. Upravljanje flotacijskom jalovinom – deponovanje i uticaj na životnu sredinu ..	27
2.4.1. Uticaj flotacijske jalovine na životnu sredinu	29

3. CEMENT I CEMENTNI MATERIJALI	30
3.1. Portland cement – proizvodnja, sastav i hidratacija	30
3.1.1. Sastav i hidratacija portland cementa	31
3.2. Alternativna veziva u građevinarstvu – dopunski cementni materijali	36
3.2.1. Definicija i podela dopunskih cementnih materijala	36
3.2.1.1. Prirodni dopunski cementni materijali ili pucolani	37
3.2.1.2. Veštački dopunski cementni materijali	38
4. AGREGAT KAO GRADIVNA KOMPONENTA BETONA	39
4.1. Podela i karakteristike agregata	39
4.2. Uticaj agregata na svojstva betona	40
5. CIRKULARNA EKONOMIJA U RUDARSTVU	41
5.1. Principi cirkularne ekonomije	41
5.1.1. Putevi integracije principa cirkularne ekonomije u rudarskom sektoru	42
5.1.2. Strukturni okviri za podršku usvajanja cirkularne ekonomije u rudarskom sektoru.....	44
5.1.3. Cirkularna ekonomija u Republici Srbiji.....	46
5.2. Rudarski otpad kao sekundarna sirovina	47
5.2.1. Podela rudarskog otpada.....	47
5.2.2. Karakteristike rudarskog otpada	49
5.2.2.1. Količina rudarskog otpada.....	49
5.2.2.2. Veličina frakcija rudarskog otpada.....	49
5.2.2.3. Hemijski i mineraloški sastav rudarskog otpada.....	49
5.2.2.4. Opasan rudarski otpad	50
5.3. Integrisani koncept upravljanja otpadom i razvoj novih proizvoda	52
5.4. Regulatorna i standardi u oblasti korišćenja otpada u građevinarstvu.....	53

II. EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA	55
6. FAZE ISTRAŽIVANJA DOKTORSKE DISERTACIJE	56
7. NEUTRALIZACIJA SULFIDA U FLOTACIJSKOJ JALOVINI - (Prva faza istraživanja)	58
7.1. Plan i metodologija prve faze istraživanja.....	58
7.2. Karakterizacija polaznih sirovina	59
7.2.1. Određivanje granulometrijskog sastava flotacijskih jalovina i portland cementa	60
7.2.2. Određivanje granulometrijskog sastava agregata	61
7.2.3. Određivanje zapreminske mase čvrstih čestica – gustina čvrstih čestica	62
7.2.4. Mineraloška karakterizacija (rendgenska difrakcija – XRD)	63
7.2.5. Hemijska karakterizacija (rendgenska fluorescentna spektrometrija – XRF).....	63
7.2.6. Određivanje ukupnog sumpora.....	64
7.2.7. Procena potencijala stvaranja kiselih eluata (<i>Statik test</i>).....	65
7.3. Ispitivanje uticaja na životnu sredinu	66
7.3.1. Postupak luženja sa karakteristikom toksičnosti (<i>TCLP</i>)	66
7.3.2. Ponašanje otpada granulacije manje od 4 mm pri izluživanju.....	66
8. RAZVOJ ALTERNATIVNOG VEZIVA U PROIZVODNJI BETONA - (Druga i Treća faza istraživanja)	68
8.1. Koncept razvoja betonskih kompozita (Druga faza)	68
8.1.1. Projektovanje sastava betonskih kompozita	69
8.1.2. Priprema i negovanje uzoraka	70
8.2. Karakterizacija betonskih kompozita (Treća faza).....	71
8.2.1. Ispitivanje čvrstoće na pritisak	73
8.2.2. Rendgenska difrakciona analiza (<i>XRD</i>).....	73
8.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (<i>SEM</i>)	73
8.2.4. Određivanje poroznosti.....	74
8.2.5. Određivanje ukupnog sumpora.....	75

8.2.6. Procena potencijala stvaranja kiselih eluata (<i>Statik test</i>).....	75
9. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA - (Četvrta faza istraživanja)	76
10. UTICAJ NA ŽIVOTNU SREDINU - (Peta faza istraživanja)	77
10.1. Procena izluživanja teških metala i anjona iz monolitnih građevinskih materijala	77
11. REZULTATI I DISKUSIJA	81
11.1. Rezultati prve faze eksperimentalnog rada – Karakterizacija sirovina	81
11.1.1. Granulometrijski sastav flotacijske jalovine i portland cementa	81
11.1.2. Granulometrijski sastav agregata.....	82
11.1.3. Zapreminska masa čvrstih čestica	83
11.1.4. Mineraloški sastav polaznih sirovina (XRD)	84
11.1.5. Hemijski sastav portland cementa i flotacijske jalovine.....	86
11.1.6. Rezultati potencijala stvaranja kiselih eluata i ukupnog sumpora.....	87
11.1.7. Toksične karakteristike otpada (TCLP).....	88
11.1.8. Karakterizacija otpada i procednih voda sa deponije	89
11.2. Rezultati treće faze eksperimentalnog rada – Karakterizacija betonskih kompozita	90
11.2.1. Čvrstoća na pritisak	90
11.2.2. Rezultati rendgenske difrakcione analize (XRD) betonskih kompozita.....	96
11.2.3. Mikrostrukturna analiza (SEM).....	98
11.2.4. Poroznosti betonskih kompozita.....	102
11.2.5. Procena potencijala stvaranja kiselih eluata (<i>Statik test</i>) i ukupnog sumpora	103
11.3. Rezultati četvrte faze istraživačkog rada – Statistička obrada podataka	106
11.3.1. Statistička obrada rezultata za tip betona B1	106
11.3.2. Statistička obrada rezultata za tip betona B2	117
11.3.3. Statistička obrada rezultata za tip betona B3	117
11.3.4. Statistička obrada rezultata za tip betona B4.....	122

11.3.5. Statistička obrada rezultata za tip betona B5	127
11.4. Rezultati pete faze istraživačkog rada – Prognoza uticaja na životnu sredinu. 134	
11.4.1. Rezultati procene izluživanja teških metala i anjona iz monolitnih građevinskih materijala	134
12. ZAKLJUČAK	144
12.1. Zaključak i razmatranja	144
12.2. Buduće perspektive istraživanja	146
13. LITERATURA.....	148

SLIKE

Slika 2.1.1.1. Šematski prikaz fizičko – hemijske metode koncentracije i redosled primene procesa u PMS.....	9
Slika 2.1.2.1. Šema procesa flotacije.....	12
Slika 2.1.4.1. Uticaj sadržaja sumpora u jalovini (u masenim procentima) na gustinu jalovine i čvrstoću na pritisak	14
Slika 2.2.1.1. Brzina oksidacije Fe^{2+} u funkciji pH u abiotičkim sistemima.....	17
Slika 2.2.1.2. Dijagram zavisnosti konstante brzine oksidacije Fe^{2+} jona u funkciji pH vrednosti	17
Slika 2.2.1.3. Redukcija Fe^{3+} jona i povećanje koncentracije Fe^{2+} u prisustvu i nedostatku kiseonika	18
Slika 2.2.1.4. Šematski prikaz oksidacije pirita i neutralizacije kiseline sa kalcitom (Đurđevac i sar., 2025).....	19
Slika 2.2.1.5. Eh — pH dijagrami C-Ca-Fe-S- H_2O (plavo) i Fe- O_2 - H_2O (crveno) sistema pri standardnim uslovima (izračunato korištenjem HSC Chemistry).....	20
Slika 2.2.3.1.. Šematski prikaz oksidacije pirita u prisustvu bakterija kao katalizatora.....	24
Slika 3.1.1.1. SEM slika portlandita i etringita (a) i CSH gela (b).....	33
Slika 3.1.1.2. Hemijska jedinjenja u hemiji cementa	34
Slika 6.1. Tok istraživanja doktorske disertacije.....	56
Slika 7.1.1. Flotacijsko jalovište RTH.....	58
Slika 7.1.2. Kriveljski kamenolom	58
Slika 7.2.2.1. Granične krive mešavine agregata 0/8, 0/16, 0/31,5 i 0/63 mm.....	61
Slika 7.2.3.1. Merenje piknometra na elektronskoj vagi	62
Slika 7.2.4.1. Uređaj za XRD analizu.....	63
Slika 7.2.5.1. Uređaj za XRF analizu	64
Slika 8.1.1.1. Izlivanje svežeg betona u plastične kalupe: a) plastični kalupi za izlivanje betona, b) ugradnja svežeg betona u plastične kalupe pomoću vibro igle za beton i c) izliven svež beton u plastične kalupe	70

Slika 8.1.2.1. Negovanje uzoraka betonskih kocki	71
Slika 8.2.3.1. Skenirajući elektronski mikroskop.....	74
Slika 8.2.3.2. Uređaj za nanošenje zlata na uzorak	74
Slika 10.1.1. Postavljeni uzorci za NEN metodu.	78
Slika 11.1.1.1. Granulometrijski sastav FJ-7, FJ-14, FJ -25 i FJ -40 i portland cementa	81
Slika 11.1.2.1. Granična kriva za mešavinu agregata 0/16 mm i radna kriva.	83
Slika 11.1.4.1. XRD analiza flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40,.....	84
Slika 11.1.4.2. XRD analiza mešavine agregata 0/16 mm	85
Slika 11.2.1.1. Dijagrami zavisnosti čvrstoće na pritisak i sadržaja sumpora u flotacijskoj jalovini u različitim vremenskim periodima očvršćavanja betona a) B1, b) B2, c) B3, d) B4 i e) B5.	91
Slika 11.2.1.2. Uticaj zbira oksida SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 na čvrstoću na pritisak.....	95
Slika 11.2.2.1. XRD analiza uzoraka: B1/7, B1/14, B1/25 i B1/40 nakon a) 28 dana i b) 120 dana; B2/7, B2/14, B2/25 i B2/40 nakon c) 28 dana i d) 120 dana; B3/7, B3/14, B3/25 i B3/40 nakon e) 28 dana i f) 120 dana i B4/7, B4/14, B4/25 i B4/40 nakon g) 28 dana i h) 120 dana.	97
Slika 11.2.3.1. SEM slika i EDS analiza kontrolnog uzorka betona B100.	98
Slika 11.2.3.2. SEM slika i EDS analiza uzorka B3/7.	99
Slika 11.2.3.3. SEM slika i EDS analiza betonskog kompozita B3 (a), sa detaljima 1 (b) i 2 (c)	100
Slika 11.2.3.4. SEM slika i EDS analiza piritnog zrna u uzorku B3/25.....	102
Slika 11.4.1.1.. Izmereno kumulativno izluživanje anjona sulfata u periodu od 64 dana u funkciji kvadratnog korena vremena uzoraka: a) B1/7 i B4/7, b) B1/14 i B4/14, B) B1/25 i B4/25 i d) B1/40 i B4/40.	138

TABELE

Tabela 3.1.1.1. Nazivi i formule hemijskih jedinjenja i njihove skraćenice u hemiji cementa	35
Tabela 5.4.1.: Pravni akti Republike Srbije	53
Tabela 5.4.2.: Strateška dokumenta Evropske Unije	54
Tabela 7.2.1. Pregled materijala i primenjenih metoda karakterizacije materijala	59
Tabela 8.1.1. Obeležavanje uzoraka betona sa različitim masenim udelima portland cementa, flotacijske jalovine i sumpora u flotacijskoj jalovini	68
Tabela 8.1.1.1. Projektovanje 1 m ³ betonskih kompozita vodocementnog faktora 0,50	69
Tabela 8.2.1. Plan ispitivanja uzoraka betonskih kompozita na čvrstoću na pritisak	71
Tabela 8.2.2. Primenjene metode ispitivanja na uzorcima betonskih kompozita	72
Tabela 11.1.1.1. Vrednosti d ₁₀ , d ₆₀ , d ₉₀ , d _{sr} , d _{max} i C _U za uzorke PC, FJ-7, FJ-14, FJ -25 i FJ -40	81
Tabela 11.1.3.1. Zapreminske mase čvrstih čestica polaznih sirovina	83
Tabela 11.1.4.1. Sadržaj minerala u uzorcima FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40	85
Tabela 11.1.4.2. Sadržaj minerala u mešavini agregata 0/16 mm	85
Tabela 11.1.5.1. Hemijske analize portland cementa, FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40	86
Tabela 11.1.5.2. Ispunjenost zahteva standarda SRPS EN 450-1 uzoraka FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40	87
Tabela 11.1.6.1. Potencijal za stvaranje kiselih drenažnih voda i ukupni sumpor uzoraka flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40	87
Tabela 11.1.7.1. Toksične karakteristike uzoraka flotacijskih jalovina	89
Tabela 11.1.8.1. Rezultati izluživanja neorganskih supstanci i pH vrednost uzoraka flotacijskih jalovina	90
Tabela 11.2.1.1. Rezultati merenja i srednja vrednost čvrstoće na pritisak kontrolnog uzorka B-100 i uzoraka B1, B2, B3, B4 i B5 tokom perioda očvršćavanja	92
Tabela 11.2.4.1. Uporedna tabela poroznosti i čvrstoće na pritisak uzoraka betonskih kompozita	103

Tabela 11.2.5.1. Potencijal za stvaranje kiselih drenažnih voda i ukupni sumpor uzoraka betonskih kompozita B4/7, B4/14, B4/25 i B4/40 nakon 28 dana.....	104
Tabela 11.2.5.2. Potencijal za stvaranje kiselih drenažnih voda i ukupni sumpor uzoraka betonskih kompozita B4/7, B4/14, B4/25 i B4/40 nakon 120 dana.....	104
Tabela 11.2.5.3. Potencijal za stvaranje kiselih drenažnih voda i ukupni sumpor uzorka betonskog kompozita B5/40 nakon 28 dana	105
Tabela 11.2.5.4. Koncentracija sumpora u betonskim kompozitima	105
Tabela 11.3.1.1. Rezultati ANOVA testa za tip betona B1	107
Tabela 11.3.1.2. Rezultati post hoc Tukey HSD testa za tip betona B1	108
Tabela 11.3.1.3. Homogeni podskupovi za tip betona B1	109
Tabela 11.3.1.4. Rezultati One-Sample t-testa za tip betona B1	111
Tabela 11.3.2.1. Rezultati ANOVA testa za tip betona B2	112
Tabela 11.3.2.2. Rezultati Post hoc Tukey HSD testa za tip betona B2.....	113
Tabela 11.3.2.3. Homogeni podskupovi za tip betona B2.....	115
Tabela 11.3.2.4. Rezultati One-Sample t-testa za tip betona B2	116
Tabela 11.3.3.1. Rezultati ANOVA testa za tip betona B3	117
Tabela 11.3.3.2. Rezultati post hoc Tukey HSD testa za tip betona B3	118
Tabela 11.3.3.3. Homogeni podskupovi za tip betona B3.....	120
Tabela 11.3.3.4. Rezultati One-Sample t-testa za tip betona B3	121
Tabela 11.3.4.1. Rezultati ANOVA testa za tip betona B4	122
Tabela 11.3.4.2.. Rezultati Post hoc Tukey HSD testa za tip betona B4	123
Tabela 11.3.4.3.. Homogeni podskupovi za tip betona B4.....	125
Tabela 11.3.4.4. Rezultati One-Sample t-testa za tip betona B4	126
Tabela 11.3.5.1. Rezultati ANOVA testa za tip betona B5	127
Tabela 11.3.5.2. Rezultati Post hoc Tukey HSD testa za tip betona B5.....	129
Tabela 11.3.5.3. Homogeni podskupovi za tip betona B5.....	131
Tabela 11.3.5.4. Rezultati One-Sample t-testa za tip betona B5	132
Tabela 11.4.1. Uzorci koji su ispitani metodom EA NEN 7375	134

Tabela 11.4.1.1. pH vrednost i elektroprovodljivost betonskog kompozita B1 tokom 64 dana ispitivanja	134
Tabela 11.4.1.2. pH vrednost i elektroprovodljivost betonskog kompozita B4 tokom 64 dana ispitivanja	135
Tabela 11.4.1.3. Izmereno kumulativno izluživanje teških metala i anjona (ϵ_n *), [mg/m ² kg dm]	137
Tabela 11.4.1.4. Mehanizam luženja „ukupnog inkrementa“ (2-7) testa i parametri linearne zavisnosti $\log \epsilon_n - \log t$	140
Tabela 11.4.1.5. Inkrementi kontrolisani difuzijom, parametri linearne zavisnosti $\log \epsilon_n - \log t$ i izvedeno kumulativno izluživanje tokom 64 dana (ϵ_{64}).....	141
Tabela 11.4.1.6. Dostupan sadržaj anjona sulfata za izluživanje (U_{avail})	142
Tabela 11.4.1.7. Parametri difuzije izluženih anjona sulfata za period od 64 dana	143

SKRAĆENICE:

XRD – rendgenska difrakcija

XRF – rendgenska fluorescentna spektrometrija

SEM – skenirajuća elektronska mikroskopija

LP – postupak izluživanja

TCLP – postupak izluživanja za karakterizaciju toksičnosti

AP – kiseli potencijal,

NP – potencijal neutralizacije

NNP – neto potencijal neutralizacije

NEN – određivanje teških metala u eluatu očvrslog betona

UCS – jednoosna čvrstoća na pritisak očvrslog betona

FJ – flotacijska jalovina

B - beton

CPB – cementna pasta

PC – portlan cement

C – kalcijum oksid (CaO)

S – silicijum dioksid (SiO_2)

A – aluminijum dioksid (Al_2O_3)

F – gvožđe(II) oksid (Fe_2O_3)

$\bar{\text{S}}$ – joni sulfata (SO_4^{2-})

H – voda (H_2O)

C_3S – trikalcijum – silikat ili alit ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)

C_2S – dikalcijum – silikat ili belit ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)

C_3A – trikalcijum – aluminat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)

C_4AF – tetrakalcijum – alumoferit ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)

CSH gel – kalcijum – silikatni hidrat ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$)

$C_3S_2H_3$ – CSH gel ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$)

CH – kalcijum hidroksid ili portlandit ($Ca(OH)_2$)

$C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S} \cdot 32H$ - trikalcijum – alumotrisulfatni hidrat ili etringit ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)

$C_3A \cdot \bar{C}\bar{S} \cdot 12H$ – trikalcijum – alumomonosulfatni hidrat ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$)

C_4AH_{13} – tetrakalcijum – alumo hidrat ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$)

C_2AH_8 – dikalcijum – alumo hidrat ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$)

C_3AH_6 – trikalcijum – alumo hidrat ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$)

AFt – trisulfatna forma

AFm – monosulfatna forma

SCMs – dopunski cementni materijali

LP – leteći pepeo ili elektrofilterski pepeo

MS – mineralne sirovine

PMS – priprema mineralnih sirovina

1. UVOD

Savremeni razvoj industrije doveo je do značajnog povećanja količina mineralnog otpada, među kojima flotacijska jalovina (FJ) zauzima posebno mesto zbog svog volumena i potencijalnog negativnog uticaja na životnu sredinu.

Primena industrijskih nusproizvoda kao dopunskih cementnih materijala (SCMs – *eng. supplementary cementitious materials*) predmet je brojnih istraživanja, posebno u slučaju letećeg pepela, visokopećne zgure i silikatne prašine. Za razliku od njih, potencijal flotacijske jalovine kao zamene za cement još uvek nije dovoljno istražen, naročito u pogledu njene hemijske varijabilnosti, reaktivnosti i dugoročne stabilnosti u cementnim matricama.

Povećanje proizvodnje u rudarskoj industriji doprinosi rastu bruto nacionalnog dohotka, stvaranju novih radnih mesta i poboljšanju životnog standarda stanovništva (Nuorivaara i sar., 2019). Međutim, s obzirom na intenzitet eksploatacije i karakteristike rudarskih procesa, negativni uticaji na životnu sredinu su značajni, uključujući degradaciju zemljišta i zagađenje vazduha i vode (Castillo Araiza i sar., 2024). Eksploatacija ruda, kako površinskim tako i podzemnim metodama, zahteva zauzimanje velike površine zemljišta za skladištenje rudničke jalovine i flotacijske jalovine. Flotacijska jalovina, nastala kao nusproizvod flotacije metaličnih ruda (kao što su rude gvožđa, bakra i cinka), sadrži visok procenat pirita i toksične teške metale, uključujući olovo, cink, arsen i živu, što može uzrokovati ozbiljno veliko zagađenje životne sredine (Mafra i sar., 2020; De Carvalho i sar., 2023).

Izloženost flotacijske jalovine atmosferskim uticajima i površinskim vodama dovodi do njenog luženja, što rezultira izluživanju teških metala i stvaranju kiselih drenažnih voda zbog oksidacije pirita u prisustvu vode i kiseonika. Dakle, kako su naglasili Saedi i saradnici (Saedi i sar., 2022), dolazi do zagađenja površinskih i podzemnih voda, kao i zagađenja tla. Osim toga, flotacijska brana koja se koristi za skladištenje flotacijske jalovine predstavlja potencijalni izvor opasnosti od udesa i zagađenja životne sredine ako se ošteti ili sruši (Saedi i sar., 2023). Za proizvodnju jednog kilograma bakra iz rude nastaje oko 987 kg flotacijske jalovine, što predstavlja veliki rizik za životnu sredinu i ljudsko zdravlje (Mends i sar., 2024). Prema procenama koje su objavili Cacciuttolo i Cano (Cacciuttolo i sar., 2022), ukupna količina flotacijske jalovine na globalnom nivou dostigla je 14 milijardi metričkih tona u 2022. godini.

S obzirom na ove izazove, razmišljanja su da li flotacijska jalovina može da posluži za razvoj proizvoda, obezbeđivanje ekonomskih koristi i smanjenje rizika po životnu sredinu i zdravlje ljudi. Nažalost, izdvajanje metala i drugih vrednih komponenti iz jalovine ne rešava problem odlaganja rudarskog otpada. Poslednjih godina istraživanja su se fokusirala na primeni flotacijske jalovine u cementnim pastama (CPB – eng. *cemented paste backfill*) (Đurđevac i sar., 2022; Lu i sar., 2018) i betonima, kao materijala koji bi zamenio korišćenje tradicionalnog portland cementa (PC).

Portland cement, kao najčešće korišteni sastojak betona, čini oko 75% ukupne cene betona, ali istovremeno ima značajan negativan uticaj na životnu sredinu zbog emisija CO₂ tokom njegove proizvodnje, što čini približno 5 – 7% globalnih emisija CO₂ (Na i sar., 2024). Stoga bi zamena dela portland cementa sa flotacijskom jalovinom mogla doneti višestruke koristi u smislu smanjenja emisija i zagađenja životne sredine.

Korišćenjem rudarskog otpada kao sekundarnog resursa u građevinarstvu, omogućava se njegova valorizacija, što je u skladu s principima cirkularne ekonomije i održivog razvoja (Pomponi i sar., 2017; Barbosa Júnior i sar., 2023).

Ovakav pristup direktno doprinosi principima održivog razvoja kroz smanjenje uticaja rudarske industrije na životnu sredinu i promociju cirkularne ekonomije, u skladu sa ciljevima održivog razvoja Ujedinjenih nacija — posebno ciljevima definisanim tačkama 9 (Industrija, inovacije i infrastruktura), 11 (Održivi gradovi i zajednice), 12 (Odgovorna potrošnja i proizvodnja) i 13 (Akcija za klimu).

Flotacijska jalovina, kao nusproizvod eksploatacije i prerade rude bakra, predstavlja značajan aspekt u pogledu zagađenja životne sredine zbog prisustva teških metala i sulfidnih jedinjenja. U cilju smanjenja negativnog uticaja flotacijske jalovine na životnu sredinu, istražena je mogućnost primene flotacijske jalovine u kombinaciji sa piritnim koncentratom, kao zamene za deo cementa u proizvodnji betona. Postoji veliki broj objavljenih radova (Saedi i sar., 2022; Fall i sar., 2004; Đurđevac i sar., 2025) koji su pokazali da prisustvo sumpora iz sulfidnih jedinjenja može izazvati probleme u kvalitetu betona tokom vremena očvršćavanja. Dosadašnjim pregledom literatura u svetu i kod nas, nije poznat podatak o primeni agregata krečnjaka u proizvodnji betona u cilju neutralizacije sulfidnih jona iz flotacijske jalovine.

U tom smislu, ova doktorska disertacija predstavlja iskorak u neutralizaciji sulfidnih jona u betonu što omogućava očuvanje mehaničkih i hemijskih svojstava betona tokom vremena. Na ovaj način pripremljeni beton može naći svoju primenu u industriji građevinskih materijala.

Uz smanjenje troškova proizvodnje portland cementa i zadržavanje kvaliteta u pogledu fizičko mehaničkih osobina, imaće i veliki uticaj na smanjenje zagađenja životne sredine i postizanje održivog razvoja u pogledu iskorišćenja rudarskog otpada.

U doktorskoj disertaciji korišćeni su sledeći materijali: portland cement, dopunski cementni material flotacijska jalovina i drobljeni separisani krečni agregat. U nastavku rada u poglavlju **I Teoretska razmatranja** dato je nekoliko reči o njihovom nastanku, pripremi, ulozi i značaju u proizvodnji betona, pregled dostupne literature sa posebnim osvrtom na valorizaciji flotacijske jalovine, mehanizmu oksidacije pirita i neutralizaciji sulfidnih jona.

Osnovni naučni problem ovog istraživanja odnosi se na nedovoljno razjašnjenu mogućnost bezbedne i efikasne primene flotacijske jalovine kao sekundarne sirovine u cementnim kompozitima, posebno u pogledu uticaja na mehanička svojstva i ekološku prihvatljivost

1.1. Polazne osnove istraživanja

Jedan od ključnih faktora ekonomskog i društvenog razvoja je rudarstvo. Sa jedne strane rudarstvo poboljšava društveni standard, dok sa druge strane uzrokuje degradaciju životne sredine i iscrpljivanje prirodnih resursa. Tokom eksploatacije i prerade mineralnih sirovina dolazi do formiranja velike količine rudarskog otpada. Rudarski otpad ima karakteristike opasnog otpada i predstavlja značajni problem zagađenja životne sredine što zahteva inovativne pristupe u upravljanju i valorizaciji rudarskog otpada.

Polazna hipoteza ovog istraživanja je primena rudarskog otpada – flotacijske jalovine kao zamene cementa u proizvodnji betona.

Jedan od minerala koji se nalazi u flotacijskoj jalovini je mineral pirita (FeS_2). Sulfidni joni iz pirita onemogućuju primenu flotacijske jalovine u proizvodnji betona jer dovode do degradacije betona, zbog čega je potrebno izvršiti njihovu neutralizaciju u betonu (Đurđevac i sar., 2025). Neutralizacija sulfida se ostvaruje ugrađivanjem flotacijske jalovine u betonski kompozit koji sadrži agregat krečnjaka, pri čemu kalcit (CaCO_3) deluje kao neutralizator.

1.2. Predmet istraživanja

Predmet istraživanja doktorske disertacije je proces neutralizacije sulfidnih jona, iz flotacijske jalovine, u betonu u cilju primene flotacijske jalovine kao alternativnog veziva u proizvodnji betona. U toku istraživanja rađene su sledeće analize:

- hemijska analiza početnih komponenti – flotacijska jalovina i piritni koncentrat;
- hemijska i granulometrijska analiza agregata – drobljeni separisani prirodni agregat krečnjaka;
- projektovanje betonskih mešavina sa različitim koncentracijama sumpora i različitim učešćem cementa i flotacijske jalovine u betonu;
- ispitivanje čvrstoće na pritisak betona u različitim vremenskim periodima očvršćavanja;
- uticaj betona na životnu sredinu.

Iako brojna istraživanja razmatraju primenu industrijskog otpada u građevinarstvu, nedostaju sistematske studije koje povezuju hemijski sastav flotacijske jalovine sa njenim ponašanjem u cementnim matricama. Pored toga, istraživanja koja se odnose na materijale karakteristične za region Jugoistočne Evrope su ograničena.

1.3. Cilj istraživanja

Osnovni cilj ovog istraživanja je ispitivanje mogućnosti upotrebe flotacijske jalovine kao zamene dela cementa u proizvodnji betona, čime bi se doprinelo smanjenju količine deponovanog rudarskog otpada i smanjenju potrošnje portland cementa, a samim tim i smanjenju emisije CO₂.

U skladu s definisanim osnovnim ciljem, postavljeni su sledeći specifični ciljevi istraživanja:

- hemijska i mineraloška karakterizacija flotacijske jalovine;
- priprema betonskih kompozita sa različitim udelima flotacijske jalovine;
- ispitivanje mehaničkih svojstava (čvrstoća na pritisak) dobijenih kompozita;
- procena ekološke prihvatljivosti primenom testova izluživanja;
- analiza međuzavisnosti između sastava materijala i njihovih performansi.

1.4. Osnovne hipoteze istraživanja

U okolini Bora postoje velike površine zemljišta prekrivene flotacijskim jalovištima, nastalim kao posledica višedecenijske prerade mineralnih sirovina. Ova flotacijska jalovišta dovela su do narušavanja kvaliteta vazduha, vode i zemljišta, odnosno do zagađenja životne sredine. Zbog prisustva ovog zagađenja javila se potreba za pronalaženjem rešenja koje bi smanjilo odlaganje rudarskog otpada i omogućilo upotrebu flotacijske jalovine kao polazne sirovine u građevinskoj industriji.

Osnovna hipoteza ovog istraživanja zasniva se na pretpostavci da se flotacijska jalovina može valorizovati kao alternativno vezivo u proizvodnji betona, čime se delimično zamenjuje komercijalni portland cement i dobija novi proizvod – beton sa zadovoljavajućim karakteristikama.

Da bi se realizovala osnovna hipoteza, postavljene su sledeće pomoćne hipoteze:

- I. karakterizacija polaznih sirovina (portland cement, agregat, flotacijska jalovina i piritni koncentrat) predstavlja osnovu za razumevanje njihovih hemijskih, mineraloških i mehaničkih svojstava;
- II. utvrđivanje pucolanskih svojstva flotacijske jalovine da bi se izvršila procena njene pogodnosti za delimičnu zamenu cementa u betonskim mešavinama;
- III. projektovanje betonskih mešavina sa različitim: koncentracijama sumpora i masenim udelima flotacijske jalovine kao zamene za portland cement, radi optimizacije performansi betona;
- IV. praćenje uticaja sumpora na fizičko – mehaničke karakteristike betona tokom procesa očvršćavanja kroz ispitivanje čvrstoće na pritisak;
- V. statistička obrada rezultat čvrstoće na pritisak za različite tipove betona radi utvrđivanja značajne različitosti čvrstoće na pritisak u zavisnosti od tipa betona;
- VI. analiza procesa neutralizacije sumpora u betonu pomoću drobljenog separisanog agregata krečnjaka uz primenu odgovarajućih hemijskih metoda;
- VII. procena uticaja novoproducenog betona na životnu sredinu, kroz adekvatne hemijske analize, kao krajnji cilj istraživanja.

1.5. Metode naučno – istraživačkog rada

Na osnovu predmeta i cilja istraživanja vrši se odabir metoda naučno-istraživačkog rada. S obzirom na to da je planirano eksperimentalno istraživanje, posebne naučne metode koje će biti primenjene su:

- eksperiment;
- analiza i sinteza;
- apstrakcija i konkretizacija;
- indukcija i dedukcija;
- statistika.

Eksperimentalna metoda naučnog saznanja primenjena je kroz laboratorijsko ispitivanje fizičko-hemijskih i mehaničkih karakteristika polaznih sirovina i betonskih kompozita, uz kontrolu uslova i ponovljivost merenja.

Polazeći od ciljeva i zadataka u toku istraživanja, u radu će se koristiti kombinacija više metoda, pre svega:

- metoda naučne deskripcije, sa ciljem da se objektivno, potkrepljeno naučnom podlogom, opiše predmet istraživanja, da bi se uočile ključne komponente problema;
- metoda analize sadržaja kako bi se analizirali primeri prakse i relevantni dokumenti.

Pored posebnih metoda naučno-istraživačkog rada, neizostavna je i primena **opštih metoda**.

U ovom istraživanju koristiće se različite statističke metode. Utvrđivanje međusobnih odnosa analiziranih svojstava obuhvatiće pet osnovnih faza:

- prikupljanje i selekcija relevantnih podataka za formiranje statistike;
- tabelarno i grafičko predstavljanje statističkih serija i matematičkih funkcija;
- ocena o pravoj sredini;
- izvođenje zaključaka.

1.6. Primenljivost rezultata istraživanja

Rezultati ovog istraživanja, daju značajan doprinos u oblasti primene rudarskog otpada – flotacijske jalovine u proizvodnji betona.

Korišćenjem flotacijske jalovine, u cilju zamene dela cementa, i agregata krečnjaka u proizvodnji betona uz održavanje ključnih mehaničkih svojstva betona – čvrstoća na pritisak, trajnost i poroznost, što mu omogućava primenu kao zamena za beton napravljen od čistog portland cementa.

1.7. Originalni naučni doprinos rada

Originalni naučni doprinos ovog rada ogleda se u:

- integrisanom pristupu koji objedinjuje hemijsku, mehaničku i ekološku analizu flotacijske jalovine;
- dobijanju novih eksperimentalnih podataka o ponašanju flotacijske jalovine u cementnim kompozitima;
- identifikaciji optimalnih uslova za njenu primenu kao sekundarne sirovine;
- doprinosu razvoju održivih građevinskih materijala u skladu sa principima cirkularne ekonomije.

Na taj način, istraživanje doprinosi povezivanju inženjerskih rešenja i zaštite životne sredine, što predstavlja jedan od ključnih ciljeva savremenog održivog razvoja.

I. TEORETSKA RAZMATRANJA

2. RUDARSKI OTPAD – FLOTACIJSKA JALOVINA

2.1. Poreklo, sastav i karakteristike flotacijske jalovine

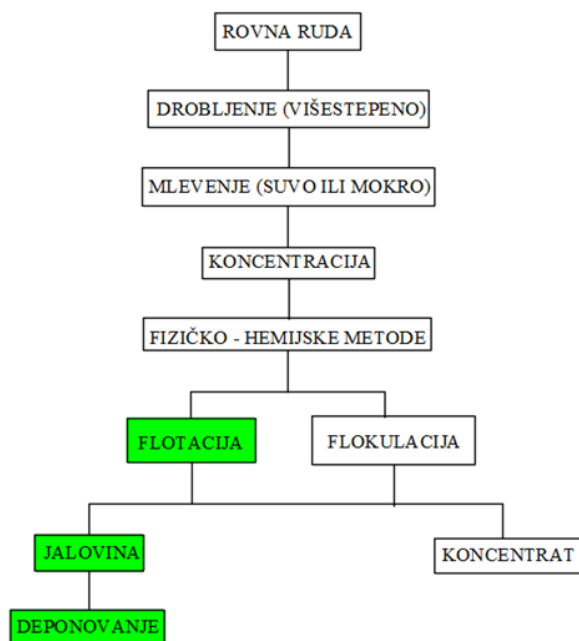
2.1.1. Priprema mineralnih sirovina

Nakon rudaske eksploatacije dobijene mineralne sirovine (MS) potrebno izvršiti njihovu pripremu. *Pod pripremom mineralnih sirovina (PMS) podrazumeva se skup tehnoloških procesa čiji je cilj unapređenje kvaliteta i fizičko-mehaničkih svojstava mineralnih sirovina, tako da one odgovaraju zahtevima tržišta ili narednih faza prerade u okviru tehnološkog lanca* (Knežević, 2001).

Na osnovu podataka dobijenih tokom geoloških istraživanja usklađuje se proces prerade mineralnih sirovina, a mnogi detalji samog procesa prerade su uslovljeni zahtevima kasnijeg korisnika, odnosno tržišta (Knežević, 2001).

Priprema mineralnih sirovina se sastoji iz tri procesa: glavni, pripremni i pomoćni. U **glavnom procesu** se dobija najmanje jedan proizvod određenih karakteristika, to su tzv. procesi koncentracije korisnih komponenti iz rovne mineralne sirovine. **Pripremni procesi** podrazumevaju mlevenje, drobljenje i klasifikaciju mineralnih sirovina. **Pomoćni procesi** su procesi odvodnjavanja, okrupnjavanja ili usitnjavanja mineralnih sirovina radi poboljšanja njenog kvaliteta.

Na *Slici 2.1.1.1.* šematski su prikazane fizičko – hemijske metode koncentracije i redosled primene procesa u PMS.



Slika 2.1.1.1. Šematski prikaz fizičko – hemijske metode koncentracije i redosled primene procesa u PMS

Pojam **koncentracija** podrazumeva razdvajanje minerala iste vrste iz agregata koji sadrži više minerala, često se još naziva i razdvajanje. Razdvajanje se bazira na razlikama u fizičkim i fizičko – hemijskim osobinama pojedinih minerala.

U zavisnosti od osobine korišćene za razdvajanje pojedinih minerala razvili su se i posebni postupci koncentracije. U svetskoj praksi najširu primenu imaju (Knežević, 2001):

- flotacijska koncentracija (koristi osobine površinskog sloja minerala, odnosno različitu kvašljivost – prirodnu ili reagensima pripremljenu – površinskog sloja različitih minerala)
- gravitacijska koncentracija (koristi razliku u gustini i u brzini kretanja – usled različite gustine, krupnoće i oblika zrna – pojedinih minerala kroz neku sredinu), i
- magnetska koncentracija (koristi razlike u magnetskoj susceptibilnosti (*svojstvo materije da može da bude magnetizovano u magnetnom polju*) pojedinih minerala).

2.1.2. Flotacijska koncentracija

Flotacijska koncentracija je najzastupljenija metoda koncentracije u odnosu na masu mineralnih sirovina koja se godišnje preradi u postrojenjima za PMS. U svetu se godišnje flotacijskim putem preradi nekoliko miliona tona rude. Flotacijska koncentracija se danas primenjuje za valorizaciju mnogih sirovina. Najčešće su to rude obojenih metala (bakar, olovo, cink, molibden itd.), potom retkih i crnih metala, mnogih nemetala i kvalitetnijih ugljeva. Za siromašne sulfidne rude obojenih metala flotacija je jedini postupak koji, danas, obezbeđuje ekonomičnu valorizaciju.

Proces flotacijske koncentracije zasniva se na fizičko – hemijskim karakteristikama površine minerala, *Slika 2.1.2.1.* Osnovna razlika na kojoj se flotacijsko razdvajanje bazira je kvašljivost, odnosno nekvašljivost pojedinih minerala. U kontaktu sa vodom sva zrna se nakvase, osim što su neka zrna više neka manje nakvašena. Minerali sa izrazito kvašljivim – hidrofilnim površinama su silikati, alumosilikati, oksidi, karbonati i većina sulfidnih mineral, ne kvašljivi – hidrofobni minerali su sumpor, grafit, talk, molibdenit, kameni uglj i ugljovodonici.

Cilj flotiranja je maksimalno iskorišćenje korisnih komponenata uz obezbeđenje koncentrata prilagođenog kvaliteta i minimalnu potrošnju flotacijskih reagenasa i energije.

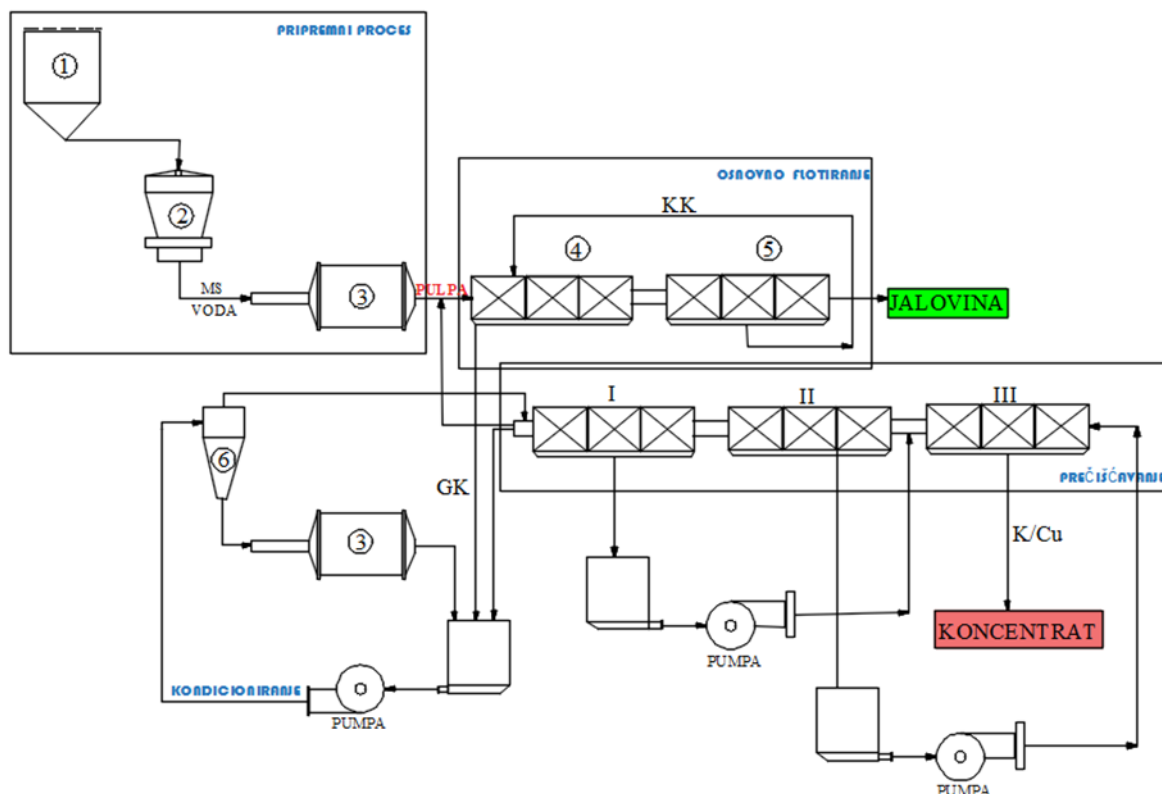
Proces PMS počinje *pripremnim procesima* drobljenjem i mlevenje. Tokom procesa drobljenja u drobilicama MS se usitnjuju od maksimalne početne frakcije od 1000 do 1500 mm do minimalne 4 do 5 mm. Nakon drobljenja MS melju se u odabranim mlinovima radi otvaranja MS pri čemu dolazi do potpunog raskidanja prirodnih veza između jalovih i korisnih MS. U mlinu se formira *pulpa* i započinje dodavanje *flotacijskih reagenasa*.

Mešanje pulpe i reagensa (kolektora) vrši se u kondicionerima, gde dolazi do potrebnih reakcija i pripreme MS za flotacijsku koncentraciju. Uloga kolektora kao reagensa je da se adsorbuje na površini prirodnih hidrofobnih (nekvašljivih) mineral i na površini hidrofilnih (kvašljivih) mineral čime smanjuju njihovu kvašljivost i omogućavaju pripijanje mineral za vazdušni mehur. Nakon kondicioniranja pulpa se uvodi u hidrociklon gde se vrši klasiranje tj. odvajanje po masi čestica pod dejstvom centrifugalne sile. Preliv iz hidrociklona se uvodi u ciklus *grubog flotiranja*.

Grubi koncentrat bakra obično se šalje na domeljavanje. Mlin za domeljavanje radi u zatvorenom ciklusu sa hidrociklonom. Preliv hidrociklona se podvrgava trostrukom *prečišćavanju* do izdvajanja krajnjeg proizvoda – koncentrat tržišnog kvaliteta.

Koncentrat se dalje upućuje na odvodnjavanje i metaluršku preradu. Otok grubog flotiranja, masa koja se nije izdvojila u grubi koncentrat, nastavlja flotiranje u sklopu *kontrolnog flotiranja*.

Kontrolni koncentrat ne predstavlja krajnji proizvod već se vraća na ulaz grubog flotiranja. Tokom kontrolnog flotiranja izdvaja se otok flotiranja koji predstavlja konačni proizvod jednog flotiranja. Kod monomineralnih sirovina on se naziva jalovina i predstavlja nekorisni proizvod procesa flotiranja u kome je učešće korisnih komponenti minimalan, dok učešće štetnih i nekorisnih komponenti je veći nego na ulazu procesa flotiranja. Nakon završene flotacijske koncentracije dobijaju se dva produkta jedan je *koncentrat, koristan produkt, i rudarski otpad – floatacijska jalovina, kao nus proizvod tehnološkog procesa*. Navedene produkte je potrebno skladištiti, koncentrat se skladišti privremeno zbog dalje prerade, dok se rudarski otpad – flotacijska jalovina skladišti trajno na flotacijskom jalovištu. Tokom skladištenja mora se obratiti pažnja da ne dođe do rasipanja koncentrata, dok kod odlaganja floatacijske jalovine treba zaštititi životnu sredinu od uticaja rudarskog otpada – flotacijske jalovine.



Slika 2.1.2.1. Šema procesa flotacije

Legenda: 1 – bunker rovne rude sa rešetkom; 2 – drobilica; 3 – mlin; 4 – gruba flotacija; 5 – kontrolna flotacija; 6 – hidrociklon; **KK** – kontrolni koncentrat; **GK** – grubi koncentrat; **K/Cu** – koncentrat bakra

2.1.3. Svetska iskustva o primeni flotacijske jalovine u drugim industrijskim sektorima

Velika količina flotacijske jalovine, nastala tokom procesa dobijanja obojenih i plemenitih metala, kako kod nas tako i u svetu, podstakla je inovativnost za primenu u drugim industrijskim sektorima kao input sirovina.

Flotacijska jalovina svoju primenu je našla u sledećim oblastima:

- u procesu podzemne eksploatacije, gde se koristi kao materijal za zapunjavanje podzemnih prostorija radi dalje bezbedne podzemne eksploatacije (Đurđević-Ignjatović i sar. 2022);
- u procesu proizvodnje pasta zasipa;
- u proizvodnji cementnog maltera (Prakash i sar., 2023);

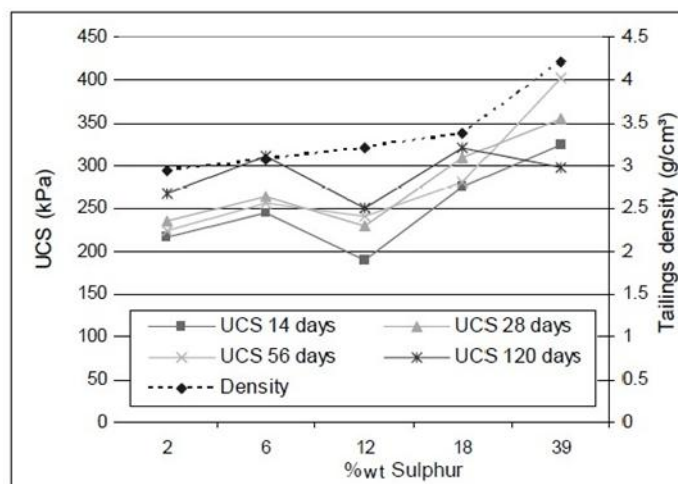
Pored navedenog, istraživanja su pokazala da flotacijska jalovina može imati i sledeće primene:

- istraživanja su pokazala da flotacijska jalovina koja sadrži 7 % sumpora može zameniti 20% cementa u proizvodnji betona, a flotacijska jalovina koja sadrži 14, 25 i 40% sumpora može imati svojstvo filera u betonu (Đurđević i sar., 2025);
- proizvodnja betona, iskustvo je pokazalo da flotacijska jalovina može da zameni 5 – 20% cement u betonu i mora da ima pucolanska svojstva (Adiguzel i sar., 2022);
- zamena finih čestica agregata u betonu, 10 – 40% flotacijske jalovine može zameniti fine čestice agregata, tada flotacijska jalovina ima ulogu filera u betonu (Adiguzel i sar., 2022);
- proizvodnja cigle (Nikvar-Hassani i sar., 2022);
- proizvodnja sitnozrnog betona (Huynh i sar.,2022; Lam i sar., 2020);
- proizvodnja ploča za popločavanje trotoara (Lam i sar., 2020).

Mnogi istraživači radili su na primeni flotacijske jalovine kao zamene cementa u proizvodnji betona radi ostvarivanja višestruke koristi u smislu smanjenja emisija CO₂ a samim tim i smanjenja zagađenja životne sredine.

Korišćenjem flotacijske jalovine kao ulazne sirovine u građevinarstvu stvorila bi se vrednost od rudarskog otpada, što je u skladu s principima kružne ekonomije i održivog razvoja (Pomponi i sar., 2017; Barbosa i sar., 2023).

Kada se u proizvodnji betona koristi flotacijska jalovina bogata piritom (FeS₂) treba voditi računa o koncentraciji sulfidnih jona (S²⁻). Istraživanja su pokazala da povećanje sadržaja sulfida u flotacijskoj jalovini doprinosi značajnom smanjenju čvrstoće na pritisak betona tokom perioda očvršćavanja nakon 120 dana (Fall i sar.,2004; Dong i sar.,2019). Na *Slici 2.1.4.1.* prikazan je uticaj sadržaja sumpora u jalovini na gustinu jalovine i čvrstoću na pritisak (Fall i sar., 2004).



Slika 2.1.4.1. Uticaj sadržaja sumpora u jalovini (u masenim procentima) na gustinu jalovine i čvrstoću na pritisak (Fall i sar., 2004).

Saedi i kolege (Saedi i sar., 2022) koristili su flotacijsku jalovinu kao zamenu za cement sa učešćem FJ od 20% do 80% i koncentracijom sumpora 0,4% i 19%. Rezultati TCLP testa pokazali su da se s povećanjem vremena stvrdnjavanja smanjuje brzina ispiranja toksičnih metala (kadmij, hrom, kobalt, olovo, cink, bakar). Čvrstoća na pritisak, uzoraka koji sadrže 20% jalovine i koncentracijom sumpora 0,4% i 19%, povećavala se sa povećanjem vremena očvršćavanja, što ukazuje na to da se do 20% cementa može zameniti flotacijskom jalovinom. Međutim, visok sadržaj sulfida u flotacijskoj jalovini predstavlja problem, jer utiče na stvaranje produkata hidratacije i dovodi do stvaranja sulfidnih soli, što zauzvrat slabi kvalitetu betona.

Mlevenjem flotacijske jalovine dobijaju se fino mleveni materijali koji se mogu koristiti kao dopunski cementni materijali. Ovaj fini materijal može delovati kao inertno punilo u betonu, obezbeđujući više mesta nukleacije za produkte hidratacije (Zunino i sar., 2016). Gutteridge i kolege (Gutteridge i sar., 1990) su otkrili da inertni fini materijali pokazuju efekat punila prilikom zamene cementa do 20%. U slučaju korišćenja fine sulfidne jalovine u malteru, pri malom učešću jalovine, mogu se poboljšati svojstva maltera, čak i ako jalovina ima niska pucolanska svojstva ili hidrauličku reaktivnost (Martins i sar., 2021).

2.2. Sulfidni minerali u flotacijskoj jalovini i problem kisele drenaže

Kisele rudničke vode (AMD – *acid mine drainage*) nastaju, u okolini napuštenih rudnika i jalovišta, oksidacijom rudarskog otpada koji je bogat sulfidnim mineralima. Oksidacijom pirita, sulfidnog minerala, u prisustvu kiseonika, bakterija i vode nastaje sumporna kiselina i metal. Nastali produkti oksidacije odgovorni su za stvaranje niske pH vrednosti, visoke koncentracije sulfidnih jona i teških metala u kiselim rudničkim vodama. Kisele rudničke vode imaju negativan uticaj na životnu sredinu, mogu izazvati zagađenje rečnih vodotokova i zemljišta.

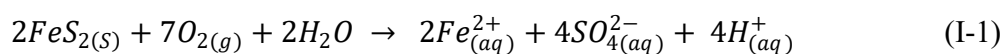
Oksidacija pirita, kao ključni proces u stvaranju kiselih rudničkih voda (AMD), složen je biogehemijski fenomen koji uključuje brojne reakcije, abiotičke i biotičke, uz ulogu različitih faktora kao što su pH, temperatura, prisustvo mikrobnih katalizatora i koncentracija kiseonika. Proces se uglavnom odvija u tri faze: početna oksidacija pirita kiseonikom; oksidacija fero jona (Fe^{2+}) do feri jona (Fe^{3+}); i u završnoj fazi, kada Fe^{3+} postaje dominantno oksidaciono sredstvo za pirit.

2.2.1. Teorijske osnove oksidacije pirita

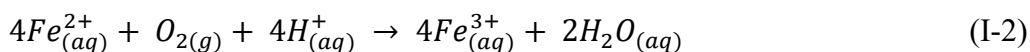
Oksidacija pirita u jalovini, zbog izloženosti atmosferskim uticajima, je proces u kojem pirit oksidira u prisustvu kiseonika i vode. Ovaj biogehemijski proces stvara kisele vodene rastvore koji utiču na formiranje kiselih rudničkih voda, taloženje topljivih minerala gvožđa i formiranje kiselog sulfatnog zemljišta. Oksidacija pirita ima negativan uticaj na životnu sredinu jer doprinosi mobilizaciji teških metala i sulfata u prirodnim vodotokovima, što ima dugoročne posledice na zagađenje životne sredine. Ovaj proces detaljno je opisao Nordstrom (Nordstrom i sar., 1982).

Proces oksidacije pirita može se predstaviti kroz sledeće reakcije:

I reakcija: U početnoj fazi oksidacije pirita – inicijalna reakcija, kada je sredina neutralna do slabo bazna, kiseonik je glavno oksidaciono sredstvo. U zavisnosti od brzine oksidacije sumpora u sulfat, pH sredine se smanjuje do 4.5, kao što je prikazano reakcijom (I-1) (Singer i sar., 1968):

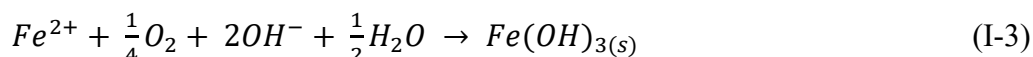


II reakcija: U neutralnoj i alkalnoj sredini oksidacija Fe^{2+} jona brzo raste, a koncentracija rastvorenih Fe^{3+} jona opada zbog taloženja gvožđe(III) hidroksida, kao što je prikazano reakcijom (I-2) (Smith i sar., 1968)



Oksidacija Fe^{2+} u Fe^{3+} je izuzetno spora reakcija zbog čega se naziva reakcijom koja određuje brzinu oksidacije pirit (rate-determining step), a samim tim i brzinu stvaranja kiselih drenažnih voda iz rudnika (Singer i sar., 1970). Jedan od najboljih katalizatora ove reakcije je bakterija *Thiobacillis ferrooxidans*, koja brzinu oksidacije Fe^{2+} jona povećava za red veličine od 5-6 puta (Singer i sar., 1970; Lacey i sar., 1970; Nordstrom i sar., 1976).

Singer i Strumm (Singer i sar., 1970) analizirali su oksidaciju Fe^{2+} sa kiseonikom u zavisnosti od pH u abiotičkom sistemu, Slika 2.2.1.1. Rezultati analize su pokazali da u intervalu pH od 4 do 7 brzina oksidacije Fe^{2+} zavisi od pH, reakcija se odvija prema jednačini (I-3):

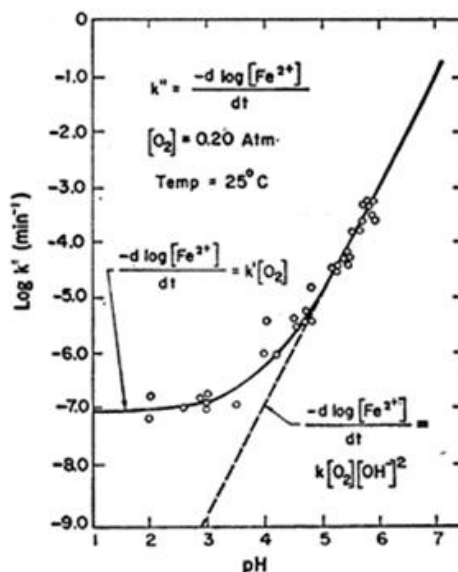


kojoj odgovara jednačina brzine reakcije trećeg reda prema formuli (I-4), (Stumm i sar., 1961):

$$\frac{-d[Fe^{2+}]}{dt} = k[Fe^{2+}][O_2][OH^{-}]^2 \quad (I-4)$$

Za $pH < 4.5$, reakcija (I-2) postaje reakcija drugog reda i brzina reakcije ne zavisi od pH vrednosti, već zavisi od koncentracije kiseonika, kao što se može videti iz jednačine (I-5):

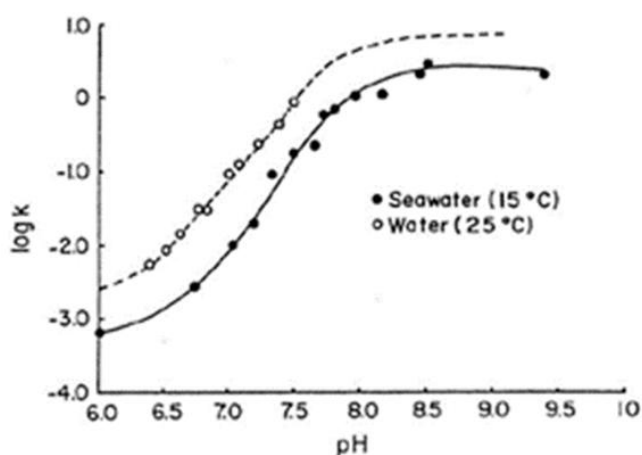
$$\frac{-d[Fe^{2+}]}{dt} = k'[Fe^{2+}][O_2] \quad (I-5)$$



Slika 2.2.1.1. Brzina oksidacije Fe²⁺ u funkciji pH u abiotičkim sistemima (Singer i sar., 1970)

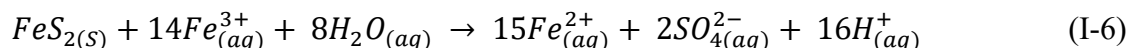
Millero (Millero i sar., 1985) je ispitivao brzinu oksidacije Fe²⁺ u rastvoru čija je pH vrednost veća od 6, Slika 2.2.1.2. Rezultati su pokazali da pri pH>8 brzina oksidacije ne zavisi od pH rastvora. Dok za vrednosti pH u intervalu od 6 do 8 postoji zavisnost od pH, što je u skladu sa dijagramom koji su dobili Singer i Strumm, Slika 2.2.1.1. (Singer i sar., 1970).

Na osnovu Millerovog, Slika 2.2.1.2., i Singer i Strummovog dijagrama, Slika 2.2.1.1., koji predstavljaju zavisnost brzine oksidacije Fe²⁺ od pH vrednosti, može se uočiti da u intervalu 4,5<pH<8 reakcija osidacije zavisi od pH, dok za 4,5>pH>8 brzina reakcije ne zavisi od pH.



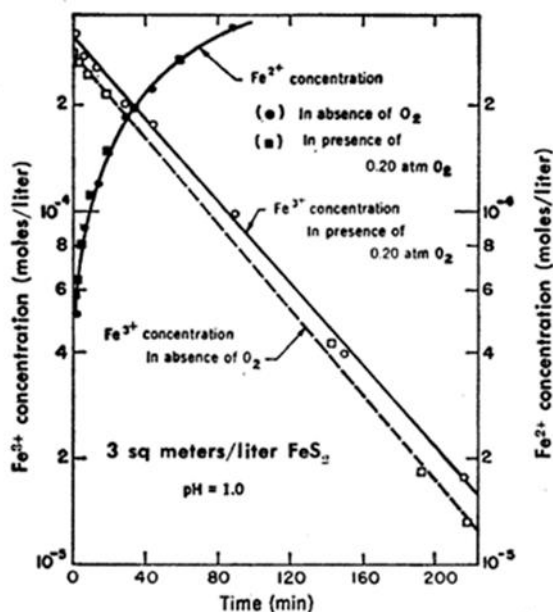
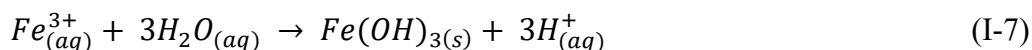
Slika 2.2.1.2. Dijagram zavisnosti konstante brzine oksidacije Fe²⁺ jona u funkciji pH vrednosti (Millero i sar., 1985).

III reakcija: U kiseloj sredini ($\text{pH} < 3$) koncentracija Fe^{3+} jona se povećava zbog čega Fe^{3+} joni postaju glavno oksidaciono sredstvo tokom oksidacije pirit. Ovu tvrdnju su dokazali Garrels i Thompson (Garrels i sar., 1960) i Smith (Smith i sar., 1968). Oni su pokazali da pirit mnogo brže oksiduje u prisustvu Fe^{3+} jona u kiseloj sredini ($\text{pH} < 3$) u odsustvu kiseonika prema reakciji (I-6):



Singer i Stumm (Singer i sar., 1970) vršili su ispitivanja uticaja kiseonika na redukciju Fe^{3+} jona piritom i brzinu stvaranja Fe^{2+} jona, Slika 2.2.1.3. Na dijagramu je predstavljena koncentracija Fe^{2+} i Fe^{3+} jona u funkciji vremena. Dve paralelne prave na dijagramu predstavljaju redukciju Fe^{3+} jona u prisustvu i nedostatku kiseonika. Paralenost prava ukazuje da kiseonik nema uticaja na redukciju Fe^{3+} jona piritom. Uticaj kiseonika na formiranje rastvornog Fe^{2+} jona predstavljena je krivom linijom na dijagramu, Slika 2.2.1.3. Može se videti da kiseonik nema uticaja na formiranje Fe^{2+} jona, jer tačke merenja u prisustvu i nedostatku kiseonika leže na istoj krivi.

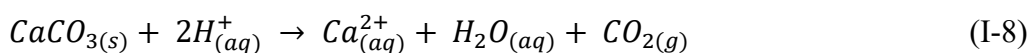
Ako je $\text{pH} > 4,5$ dolazi do hidrolize i taloženja Fe^{3+} kao $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zbog čega se smanjuje količina oksidatora u rastvoru, reakcija I-7.



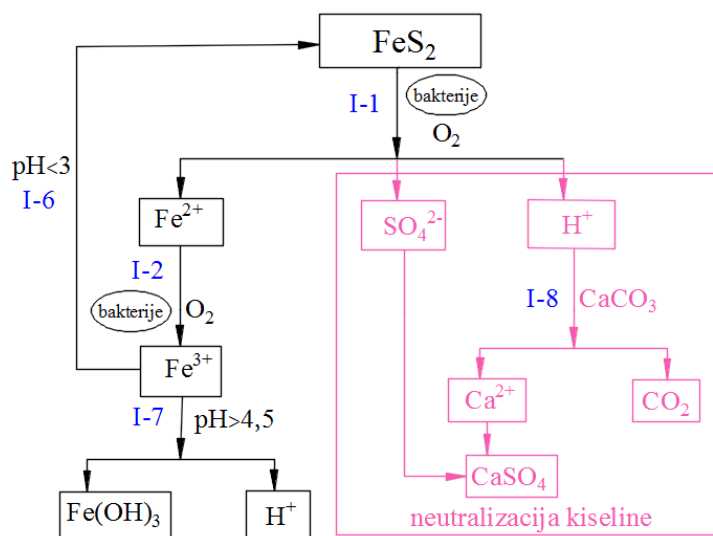
Slika 2.2.1.3. Redukcija Fe^{3+} jona i povećanje koncentracije Fe^{2+} u prisustvu i nedostatku kiseonika (Singer i sar., 1970).

Reakcija (I-1) može se odvijati i u biotičkoj i abiotičkoj sredini. Reakcija (I-2) je izuzetno spora reakcija zbog toga joj je potreban biotički katalizator, dok reakcija (I-6) je jako brza reakcija. Reakcije (I-1) i (I-2) su najefikasnije u kiseljoj sredini, jer se oksidacija Fe^{2+} u Fe^{3+} odvija pri $\text{pH} < 2$, i u prisustvu bakterije *Acidobacillus ferrooxidans* kao katalizatora (Móricz i sar., 2012).

Ako je u sistemu gde se odvija proces oksidacije pirita prisutan neutralizacioni mineral, kao što je kalcit (CaCO_3), dolazi do povećanja pH i smanjenja brzine oksidacije. U jednačini neutralizacije (I-8) je prikazano ponovno rastvaranje kalcita čime se vrši neutralizacija kiseline:



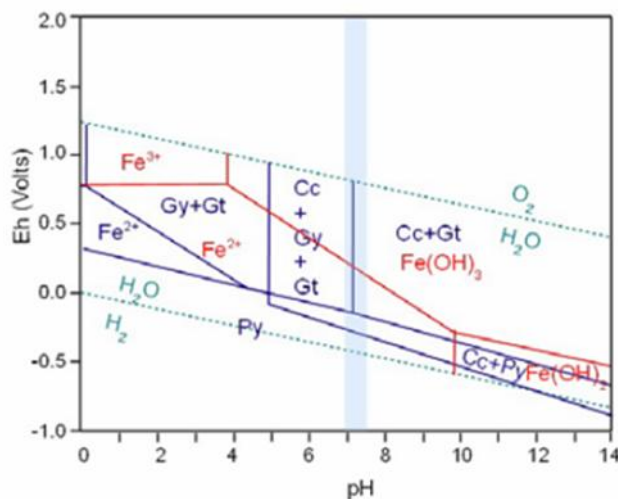
Na Slici 2.2.1.4. prikazana je šema oksidacije pirita (reakcije (I-1), (I-2), (I-6) i (I-7)) i neutralizacije kiseline (reakcija (I-8)), koja nastaje oksidacijom pirita, sa kalcitom.



Slika 2.2.1.4. Šematski prikaz oksidacije pirita i neutralizacije kiseline sa kalcitom (Đurđevac i sar., 2025).

Slika 2.2.1.5. prikazuje Eh-pH dijagrame sistema C-Ca-Fe-S-H₂O (plava boja) i Fe-O₂-H₂O (crvena boja) pri standardnim uslovima, izračunatim pomoću HSC Chemistry softvera (Móricz i sar., 2012). Vertikalna plava traka označava izmereni stabilni pH opseg procedne vode, što je ključno za razumevanje hemijskih reakcija i stabilnosti sulfidnih jedinjenja u sistemu. Ovi dijagrami su važni za analizu neutralizacije sulfida u flotacijskim jalovinama, koje se koriste kao zamena za cement u betonskim konstrukcijama.

Prikazani podaci, *Slika 2.2.1.5.*, doprinose boljem razumevanju procesa neutralizacije i stabilizacije sulfida, što omogućava efikasniju primenu flotacijske jalovine u betonskim konstrukcijama uz smanjenje negativnog uticaja na životnu sredinu i podržavanje održivog razvoja.



Slika 2.2.1.5. Eh — pH dijagrami C-Ca-Fe-S-H₂O (plavo) i Fe-O₂-H₂O (crveno) sistema pri standardnim uslovima (izračunato korištenjem HSC Chemistry) (Móricz i sar., 2012).

2.2.2. Uticaj vode na oksidaciju pirita

Još jedan od bitnih faktora, pored pH, koji utiču na oksidaciju pirita je zasićenost uzorka vodom. Na ovom problemu radio je Alarcon Leon i saradnici (Alarcon Leon i sar., 2004) i došli su do saznanja da zasićenost uzorka vodom ima velikog uticaja na oksidaciju pirita i da je 25% zasićenosti uzorka vodom optimalno za reakciju oksidacije.

Wang sa saradnicima (Wang i sar., 2019) je predložio model brzine reakcije koji se može primenjivati za predviđanje i modelovanje nivoa oksidacije pirita u stenskim masivima i jalovištima gde su različiti uslovi zasićenja vodom kada je pH u opsegu od 6,5 – 7,5 (cirkum neutralno) do alkalne sredine. Tokom ispitivanja došli su do pretpostavke da pri uslovima nezasićenosti vodom i cirkum neutralnom do alkalnog pH, dolazi do formiranja difuzione barijere na površini pirita, koja sprečava difuziju kiseonika do površine za reakciju i smanjuje brzinu reakcije tokom vremena.

Difuziona barijera je u vidu tankog filma a mogu je formirati rastvorljivi i nerastvorljivi proizvodi oksidacije što zavisi od zasićenosti vodom i pH. Propustljivost difuzione barijere je u funkciji zavisnosti od zasićenosti vodom i temperature.

Postoje dva načina uticaja vode na oksidaciju pirita (Wang i sar., 2019):

- *I način:* Prisustvo velike količine vode sprečava difuziju kiseonika iz gasne faze do površine pirita i smanjuje koncentraciju kiseonika u vodi jer se kiseonik slabije rastvara u vodi nego u vazduhu
- *II način:* Nedovoljna količina vode omogućava taloženje i prezasićenje produkta reakcije. Talozenjem produkta reakcije sprečava se difuzija kiseonika do novih površina pirita zbog čega bi se usporila reakcija oksidacije.

Ova dva uticaja vode na oksidaciju pokazuju da velika količina vode smanjuje koncentraciju kiseonika, a povećava propustljivost difuzione barijere. Ako prihvatimo konstataciju Alarcon Leona i saradnika, da je 25% zasićenosti vodom optimalno za oksidaciju pirita, onda sledi da ako je zasićenost vodom veća od 25% doći će do rastvaranja svih rastvorljivih produkta oksidacije i propustljivost difuzione barijere biće konstanta. Ako je zasićenost vodom manja od 25% doći će do taloženja produkta oksidacije i propustljivost difuzione barijere smanjivaće se sa smanjenjem količine vode.

2.2.3. Uticaj bakterija na oksidaciju pirita

Ključna reakcija, koja definiše brzinu oksidacije pirita i stvaranje kiselih rudničkih voda, je oksidacija Fe^{2+} u prisustvu kiseonika, kako je prikazano reakcijom (I-4). Ova reakcija spada u izuzetno spore

reakcije kada se odvija u abiotskim uslovima. Dugogodišnja istraživanja su pokazala da ista reakcija kada je u biološkim uslovima, u prisutvu bakterija, odvija se mnogo brže. Zbog ove pojave došlo se do zaključka da određene bakterije mogu da vrše funkciju katalizatora reakcije oksidacije Fe^{2+} jona. Postoji širok spektar bakterija koje mogu doprineti biogeochemijskoj oksidaciji Fe^{2+} jona u prirodnom okruženju. U tu grupu bakterija spadaju *Thiobacillus* koji su acidofili, i za njihov optimalan rast je potrebno $\text{pH} < 3$, a nađene su u sulfidnoj rudničkoj jalovini (Trafford i sar., 1973; Amaro i sar. 1991).

Iz kiselih rudničkih voda izolovano je tri vrste *Thiobacillus* (Nordstrom i sar., 1982):

- *Thiobacillus ferrooxidans* – ova vrsta bakterije oksiduje Fe^{2+} u kiseloj sredini, brzina oksidacije na terenu može biti 10^5 do 10^6 puta brže nego u laboratorijskim abiotskim uslovima (Nordstrom i sar., 1985). Optimalna kiselost sredine potrebne za razvoj bakterija je $\text{pH} < 3$ (Schnaitman i sar., 1969). Ove bakterije vrše i oksidaciju pirita i sumpora;
- *Thiobacillus thiooxidans* – vrši oksidaciju sumpora i pirita;
- *Thiobacillus acidophilus* - je aerobna bakterija i fakultativni autotrof (podjednako se razvija i na organskim i na neorganskim supstratima), vrši oksidaciju sumpora, ali ne i Fe^{2+} jona. Pirit može da oksiduje ako se nađe u mešovitim bakterijskim kulturama. Sredina u kojoj se razvija je kisela, pH od 2 do 3, a može opstati u pH od 6 do 7.

Thiobacillus ferrooxidans karakterišu sledeće osobine:

Hemolitotrofnost (*eng. chemolithotrophic*, u prevodu znači „žderači kamena“, osobina organizma da stvara energiju oksidacijom neorganskih molekula za biosintezu ili očuvanje energije putem aerobnog ili anaerobnog disanja) – bakterije potrebnu energiju za rast i razvoj dobijaju prilikom oksidacije Fe^{2+} ili redukovanih jedinjenja sumpora (Bacon i sar., 1989)

- Autotrofnost (*eng. autotrophic*, sposobnost organizma da sam stvara organske materije (hranu) iz neorganskih materija) – ćelijski izvor ugljenika je ugljen dioksid. Hranljivi sastojci za ćelijski rast su azot i fosfor u sintezi sa kalijumom, magnezijumom, natrijumom, kalcijumom i kobaltom koji su u tragovima (Jensen i sar., 1995);
- Aerobnost (*eng. aerobic*) kiseonik je potreban kao akceptor elektrona
- Mezofilnost (*eng. mesophilic*, organizam, posebno mikroorganizam, živi i napreduje na umerenim temperaturama) optimalna temperatura za rast organizma i oksidaciju Fe^{2+} je 33°C , sa povećanjem optimalne temperature smanjuje se rast organizma i oksidacija (MacDonald i sar., 1970)
- Acidofilnost (*eng. acidophilic*, organizmi koji „vole“ kiselinu) razvoj bakterija se javlja u opsegu pH od 1,5 - 6,0 , optimalna vrednost pH je od 2,0 - 2,5. Opstanak bakterije za $\text{pH} > 6,5$ i manji od 1,0 nije moguć (Leduc i sar., 1994).

Na *Slici 2.2.3.1.* šematski je prikazan process oksidacije pirita gde su predstavljene reakcije u kojima je kiseonik i Fe^{3+} oksidaciono sredstvo pirita, reakcije oksidacije Fe^{2+} i elementarnog sumpora u kojima su katalizatori bakterije, *T. ferrooxidans* i *T. thiooxidans*, respektivno.

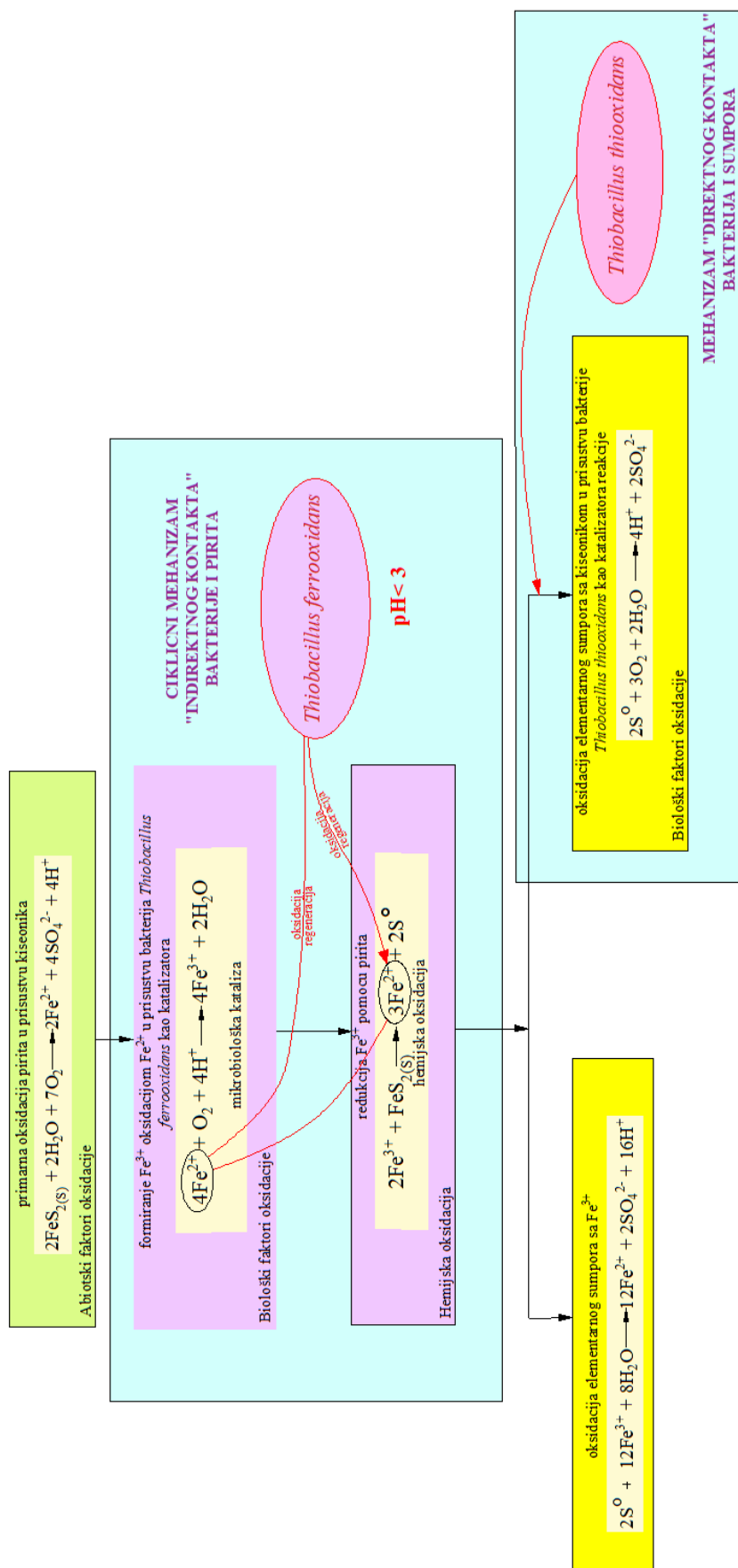
2.2.3.1. Mehanizam oksidacije Fe^{2+} jona pomoću bakterija

Bakterije roda *Thiobacillus* energiju dobijaju oksidacijom redukovanih jedinjenja sumpora. Donor elektrona kod *Thiobacillus ferrooxidans* je gvožđe. Za izgradnju svojih ćelijskih materijala bakterije povezuju energiju dobijenu oksidacijom neorganskih jedinjenja sa proizvodnjom redukcionog agensa, NADPH (nikotinamid adenin dinukleotid fosfat), i sintezom ATP (adenozin trifosfat) (Suzuki i sar., 1974).

Istraživanja su pokazala da bakterije ne mogu stopostotno da iskoriste energiju nastalu oksidacijom gvožđa, došlo se do rezultata od 3,2 % (Temple i sar., 1951) do čak 30 % (Lyalikova i sar., 1958). Iz tog razloga bakterije treba da oksiduju velike količine gvožđa da bi obezbedile dovoljno energije za svoj rast.

Pomoću teorije hemiosmoze moguće je objasniti povezanost sinteze adenozin trifosfata (ATP) i oksidacije gvožđa u *Thiobacillus ferrooxidans* (Hooper i sar., 1985; Ingledew i sar., 1980; Ingledew i sar., 1982). Hemiosmoza se odvija pomoću protonske sile koja razdvaja naelektrisanja sa obe strane ćelijske membrane. Tokom oksidacije gvožđa, koja se odvija na površini ćelije, dolazi do prodora elektrona do kiseonika koji se nalazi unutar ćelije. Tokom ovog procesa iz ćelije se "ispumpavaju" protoni, zbog čega se van ćelije stvara veća koncentracija protona nego unutar ćelije što se naziva protonski gradient (Hooper i sar., 1985). Pri transportu, sa površine do unutrašnjeg dela ćelije, elektroni prolaze kroz kanale, koji se nalaze na zidu membrane, pri čemu se stvara energija potrebna za sintezu adenozin trifosfata (ATP) iz adenozin difosfata (ADP) i fosfora.

Katalizator sinteze je enzim ATPase. Kada bi efikasnost hemiosmoze bila sto posto, onda bi se sintetizovao jedan molekul ATP-a po elektronskom paru, koji dospe do kiseonika, oksidacijom dva Fe^{2+} jona (Nemati i sar., 1998). Ova efikasnost se ne ostvaruje, zato je potrebno oksidovati veću količinu gvožđa zbog opstanka bakterija.



Slika 2.2.3.1.. Šematski prikaz oksidacije pirita u prisustvu bakterija kao katalizatora.

2.2.4. Prevencija nastanka kiselih rudničkih voda

U aktivnim rudnicima prevencija nastanka AMD vrši se zatrpavanjem jalovišta, preusmeravanjem vode i pravljenjem krečnjačkih rovova oko rudnika (Skousen i sar., 2000).

Za rešenje problema AMD potrebno je kontrolisati oksidaciju Fe^{2+} jona, reakcija (I-2), koja određuje brzinu oksidacije pirita. Predložena su dva načina kontrole reakcije (Singer i sar., 1970):

- termodinamička kontrola
- kinetička kontrola

Termodinamička kontrola podrazumeva potpunu eliminaciju kiseonika i održavanje redukcionih uslova u rudniku. Istiskivanjem kiseonika iz rudnika napravila bi se anaerobna sredina čime bi se sprečila početna oksidacija pirita i razvoj aerobnih bakterija. U podzemnim rudnicima teško je postići potpunu eliminaciju kiseonika zbog prisutnosti velikog broja pukotina i raseda u zidovima rudnika. Postoje bakterije koje i pri niskim koncentracijama kiseonika mogu se razvijati i biti katalizatori oksidacije pirita. Jedno od rešenja je plavljenje rudnika, ova metoda se može primeniti samo gde su rudnici ispod nivo podzemnih voda, u suprotnom došlo bi do zagađenja vode (Woodley i sar., 1967).

Kinetička kontrola zahteva suzbijanje bakterija, katalizatori oksidacije pirita, da bi se smanjila brzina oksidacije pirita (Lorenz i sar., 1962). Baktericidna sredstva su rešenje za ovaj problem, mogu se primenjivati na lokacijama gde se vrši prikupljanje kiselih drenažnih voda. Ova metoda primenljiva je na površinskim kopovima i jalovištima (Singer i sar., 1970).

2.3. Metode tretmana i stabilizacije sulfidnih jona

Na ugroženim mestima na kojima je došlo do formiranja kiselih rudničkih voda mogu se koristiti dva sistema sanacije: aktivni ili pasivni tretmani kiselih rudničkih voda (Kirby i sar., 2014).

2.3.1. Aktivni tretman kiselih rudničkih voda

Aktivni ili hemijski tretman predstavlja dodavanje hemikalija pomoću mehanizacije u kiselih rudničkih voda radi povećanja pH vrednosti i taloženja metala. Postoji niz hemikalija koje se koriste i to: krečnjak (CaCO_3), kalcijum hidroksid (Ca(OH)_2), šljunkovit kalcijum oksid (CaO) (*eng. pebble quicklime*), natrijum karbonat (Na_2CO_3), natrijum hidroksid (NaOH), amonijak (NH_3) i čelična šljaka. Izbor hemikalije zavisi od hemijskog sastava i pH vrednosti kiselih rudničkih voda, sistema isporuke i lokacije. Svaka hemikalija ima svoja hemijska svojstva, cenu koštanja i način primene na terenu.

Krečnjak (CaCO_3) se primenjuje kod drenaža koje nisu previše kisele i sadrže malo metala. Osobina krečnjaka je da se slabo rastvara u vodi i pravi prevlake koje sprečavaju kontakt sa vodom. Prednost ovog materijala je niska cena koštanja i bezbedno rukovanje sa njim. Tokom rada dozirano se dodaje (Skousen i sar., 1996)

Kalcijum hidroksid (Ca(OH)_2) se koristi u područjima gde je veliki protok ili kiselost kiselih rudničkih voda. Ova hemikalija se najviše koristi za tretman kiselih rudničkih voda. Kada se koristi kalcijum hidroksid potrebno je imati mehaničke mešalice koji će pre ispuštanja hemikalije u kiselih rudničkih voda da je promešaju (Skousen i sar., 1996).

Šljunkovit kalcijum oksid (CaO) se primenjuje za područja koja imaju periodičnu drenažu iz rudnika. Kalcijum oksid (negašeni kreč) burno reaguje sa vodom oslobađajući toplotu. Princip doziranja hemikalije se vrši prilikom proticanja vode kroz mašinu. U trenutku kada voda prođe kroz mašinu, za doziranje, pomera se vodeni točak i dozira se hemikalija za tretiranje kiselih rudničkih voda (Skousen i sar., 1996).

Natrijum – karbonat (Na_2CO_3) se primenjuje za udaljena područja, koja imaju male probleme za kiselim rudničkim vodama, koja imaju male sisteme za periodično doziranje hemikalije u vodu (Skousen i sar., 1996).

Natrijum hidroksid (NaOH) našo je primenu u nepristupačnim mestima gde stuja nije dostupna jer se doziranje vrši gravitacijskim sistemima. Sa natrijum hidroksidom (kaustična soda) mora se oprezno rukovati, jer u dodiru sa kožom stvara opekotine. Brzo podiže pH vode i na mestima tremana čuva se u rezervoarima (Skousen i sar., 1996).

Amonijak (NH_3) je gas koji se ubrizgava u vodu i veoma brzo povećava pH vrednost. Osobe koje rukuju sa njim moraju biti veoma pažljive i da znaju tačnu dozu hemikalije. Primena amonijaka se procenjuje prema dostupnosti lokacije, vrlo je efikasan i jeftin u odnosu na druge reagensne.

Čelična šljaka se dobija u procesu topljenja i rafinacije čelika, odlaže se na deponijama koje se nalaze u neposrednoj blizini čeličana. U vodi je rastvorljiva i oslobađa okside kalcijuma i magnezijuma, oksidi koji povećavaju pH vrednost. Nedostatak šljake je što može da sadrži teške metale. Ne koristi se tako često kao kreč jer drugačije reaguje u jako kiselim sredinama.

Tokom tretmana kiselih rudničkih voda dolazi do taloženja teških metala i stvaranja taloga na dno mesta gde je vršen tretman. Jedno od rešenje za uklanjanje taloga je ispumpavanje u gomile ili deponovanje u napuštene rudnike ili jame (Lorenz i sar., 1962).

2.3.2. Pasivni tretman kiselih rudničkih voda

Kod pasivnog tretmana kiselih rudničkih voda prečišćavanje vode vrši se prirodnim putem, korišćenjem prirodnih i bioloških prečišćivača vode. Kod pasivnog tretmana ne koriste se hemikalije kao kod aktivnog tretmana. Suština pasivnog tretmana je pravljenje vodosabirnika u kojima bi se preusmeravale kisele rudničke vode i vršilo prirodno tretiranje vode. Vodosabirnici bi bili u obliku taložnika ili veštački napravljenih močvara. Poznate su tri vrste veštačkih močvara: aerobne, anaerobne i vertikalnog toka. Aerobne močvare se koriste za alkane vode kod kojih je potrebno izvršiti aeraciju i taloženje teških metala. Dubina močvare je do 30 cm (Skousen i sar., 2005). Anaerobne močvare primenjuju se kod kiselih voda, tretman vode vrši se pomoću biljaka i bakterija. Dubina močvare je veća od 30 cm (Skousen i sar., 2005). Močvare vertikalnog toka napravljene su od sloja organskog porekla i sloja krečnjaka. Vertikalnim prolazom vode kroz slojeve vrši se tretman kiselih rudničkih voda i taloženje teških metala.

2.4. Upravljanje flotacijskom jalovinom – deponovanje i uticaj na životnu sredinu

U procesu pripreme mineralnih sirovina dolazi do formiranja flotacijske jalovine, kao nusproizvoda, koja se tokom tehnološkog procesa bezbedno odlaže uz minimalne troškove na odlagalište. Mesto za odlaganje jalovine mora biti tako projektovano da ne ugrožava životnu i radnu sredinu.

Količina flotacijske jalovine koja se formira tokom pripreme mineralnih sirovina, kod metalnih ruda je približno jednaka masi ulaza, dok kod nemetalnih MS i kvalitetnog uglja te količine su neznatne.

Kvalitativne karakteristike flotacijske jalovine čine: veličina zrna, hemijski sastav, specifična težina i određeni geomehanički parametri: ugao unutrašnjeg trenja, kohezija, stišljivost, nosivost itd. Po pravilu, procesi PMS se ne prilagođavaju jalovini. Deponovanje flotacijske jalovine treba prilagoditi karakteristikama jalovine.

U hemijskom i mineralnom pogledu flotacijska jalovina može biti veoma slična ulaznoj mineralnoj sirovini (kod postrojenja u kojima se prerađuju rude obojenih metala), odnosno može se od ulaza bitno razlikovati (karakteristično za nemetale, uglj i sl.).

Prema veličini frakcije flotacijska jalovina se deli na (Knežević, 2001):

- krupnozrnu;
- sitnozrnu.

Prema vlažnosti, procentno učešće vode, flotacijska jalovina se deli na (Knežević, 2001):

- suhu;
- vlažnu ili u obliku hidromešavine;
- pulpu – karakteristična je za jalovinu koja se izdvaja na kraju procesa flotacijske koncentracije.

Prostor na kojem se deponuje flotacijska jalovina naziva se **odlagalište** (kada se tu deponuje krupnozrna i suva jalovina) i **jalovište** (obično se odnosi na sitnozrnu, hidraulički deponovanu jalovinu).

Jalovišta su tehnološki uređeni rudarski objekti koji imaju višestruke namene. Osnovna uloga jalovišta je (Knežević, 2001):

- trajno deponivanje jalovine;
- privremeno skladište u kome se vrši bistrenje vode radi ponovne upotrebe u procesu pripreme mineralnih sirovina;
- akumulacija vode za tehnološki proces u periodu nepovoljne hidrološke situacije.

Osnovni zadatak koji treba da ispuni dobro projektovano jalovište, u odnosu na životnu sredinu, je stabilnost jalovišta radi sprečavanja akcidentne situacije izlivanja jalovine u životnu sredinu.

2.4.1. Uticaj flotacijske jalovine na životnu sredinu

Proces flotacijske koncentracije može imati višestruki nepovoljni uticaj na radnu i životnu sredinu. Osnovni zagađivači su *fine frakcije*, koje nastaju tokom mlevenja mineralnih sirovina, *industrijske vode*, koje mogu biti otrovne i agresivne, i *velika količina jalovine*, koja se formira u toku tehnološkog procesa. Sa površine jalovišta, tokom sušnog perioda, dolazi do odnošenja finih čestica što dovodi do zagađenja vazduha. Tokom odlaganja flotacijske jalovine može doći do zagađenja podzemnih i površinskih voda zbog prodora zagađenih industrijskih voda u nezagađene vodotokove.

Mere zaštite životne sredine se usmeravaju na mesto deponovanja jalovine i prostor koji ga okružuje. Kada se projektuju jalovišta bitno je pravilno dimenzionisanje veličine jalovišta i izbor podesne lokacije jalovišta. Problem finih čestica može se rešiti držanjem taložnog jezera do maksimalno dozvoljene veličine, orošavanjem otkrivenih delova jalovišta i formiranjem biopokrivača na nasipima. Problem zagađenja podzemnih i površinskih voda rešava se pravilnim izborom vodonepropusnih materijala sa kojima se oblaže dno jalovišta (geotekstil), materijala za tampon zonu u jalovištu (glina), ugradnjom odgovarajućih drenažnih sistema i vraćanjem vode u proces prerade (povratni vod). Stalna tehnička kontrola i oskultacija jalovišta predstavljaju poseban vid mera potrebnih za bezbedno odlaganje flotacijske jalovine na jalovištu.

Jedan od ozbiljnijih problema kod jalovišta je formiranje kiselih rudničkih drenažnih voda. Pirit, koji se nalazi u jalovini, u kontaktu sa vodom i vazduhom oksiduje, produkt reakcije je sumporna kiselina koja formira kisele drenažne rudničke vode. Više reči o kiselim rudničkim drenažnim vodama biće u narednom poglavlju.

Jedinjenja koja ulaze u sastav flotacijske jalovine sa jalovišta iz Velikog Krivelja, koja je korišćena u ovom istraživačkom radu, su silicijum – dioksid, pirit i glina.

3. CEMENT I CEMENTNI MATERIJALI

3.1. Portland cement – proizvodnja, sastav i hidratacija

“Cement” kao pojam pominje se još kod starih Rimljana. Rimljani su vulkanski pepeo i mleveni kamen dodavali negašenom kreču (CaO) da bi dobili hidraulično vezivo.

Stari Egipćani su cement pravili kao smešu krečnjaka, gline i vode. Ovu smešu Rimljani su zvali pucolan po oblasti Pocuoli (*Pozzuoli*). Iz ove oblasti uzimali su vulkansko tlo koje je bilo sastava 60 – 90 % gline i 10 – 40 % kreča, u zavisnosti od izvora (Bušatlić i sar, 2020). Građevine napravljene od smeše hidratnog kreča i pucolana su Panteon u Rimu, Karakala kupatila u Rimu, Rimski akvadukt. U Evropi cement počinje ponovo da se koristi u kasnom srednjem veku.

Početkom 18. veka francuski i britanski inženjeri su sistematizovali tehnološko znanje u proizvodnji hidrauličnog cementa. Sredinom 18. veka engleski inženjer Džon Smiton (*John Smeaton*) došao je do saznanja da prilikom pečenja krečnjaka sa primesama gline dobija vezivo dobrih svojstva. U Britaniji Džejms Parker (*James Parker*) je 1786. godine patentirao “*Rimski cement*” koji je dobio pečenjem laporovitog krečnjaka. Naziv je dobio “*Rimski cement*” zbog slične boje sa malterom koji su pravili antički građevinari. Sa pronalaskom “*Rimskog cementa*” počinje industrijska proizvodnja hidrauličnih veziva (Bušatlić i sar, 2020).

Forst u Engleskoj i Visat u Francuskoj samleli su krečnjak i glinu nakon čega su dobijenu smešu pekli i dobili hidraulički krečnjak. Dobijeno vezivo, nazvano britanski cement, predstavlja preteču današnjeg cementa.

Džozef Aspdin (*Joseph Aspdin*) je 1824. godine patentirao portland cement, on je pečeni i samleveni krečnjak mešao sa glinom i dobijenu smešu pekao u peći za proizvodnju kreča. Kvalitet tog portland cementa nije odgovarao današnjem portland cementu po osobinama i sastavu jer nije dobijen na visokim temperaturama.

Portland cement je dobio taj naziv zbog sličnosti boje očvrslih maltera i betona sa bojom kamena iz Engleske provincije Portland (Bušatlić i sar, 2020). Aspdinov sin Vilijam 1840. godine je usavršio postupak dobijanja portland cementa i napravio prvi moderni portland cementa. Prva cementara je počela sa radom 1846. godine.

3.1.1. Sastav i hidratacija portland cementa

Portland cement je hidraulično vezivo koje se dobija finim mlevenjem Portland cementnog klinkera sa dodatkom određene količine gipsa radi regulisanja vremena vezivanja.

Pod pojmom vezivo podrazumeva se supstanca čije je osnovno svojstvo da povezuje iste ili različite materijale u jednu celinu. Hidraulična veziva su veziva koja pri reakciji sa vodom, reakcija hidratacije, daju produkte koji su stabilni i nerastvorni kako na vazduhu tako i u vodi. Osnovni konstituent cementa je klinker. Klinkeri su jedinjenja dobijena sinterovanjem smeše kalcijum oksida (CaO , /C/), silicijum dioksida (SiO_2 , /S/), aluminijum oksida (Al_2O_3 , /A/) i gvožđe oksida (Fe_2O_3 , /F/). Tokom sinterovanja, *proces dobijanja materijala homogene strukture zagrevanjem ispod tačke topljenja*, na temperature od 1450 – 1470 °C nastaju nova jedinjenja poznata kao *faze klinkera* ili “*minerali*” klinkera i to:

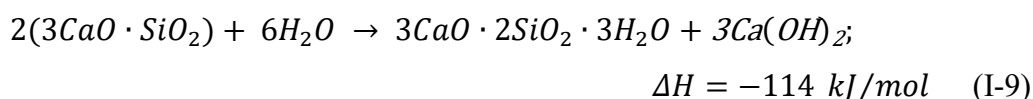
- **trikalcijum – silikat ili alit** ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, /C₃S/), je najvažniji “mineral” klinkera čije učešće u PC klinkeru je 50 – 70 % i ima najviše uticaja na fizičko – hemijske karakteristike cementa. Proces hidratacije kod alita je brz i manifestuje se oslobađanjem velike količine toplote.
- **dikalcijum – silikat ili belit** ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, /C₂S/), javlja se u tri polimorfne modifikacije, od kojih samo beta oblik ima hidraulična svojstva. Vezivanje i očvršćavanje belita je spor process zbog čega se oslobađa mala količina toplote.
- **trikalcijum – aluminat** ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, /C₃A/), zauzima 5 – 10 % PC klinkera i spada u naj reaktivnije klinkerske “minerale”, zbog čega mu je brzina reakcije sa vodom najveća. Proces hidratacije se odvija u kratkom vremenskom intervalu oslobađajući veću količinu toplote. Krajnja čvrstoća se postiže vrlo brzo. Glavni nedostatak C3A je mala otpornost na sulfate.

- **tetrakalcijum – alumoferit** ili braunmillerit (*brownmillerit*) ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, / C_4AF /), hidratizuje vrlo brzo i oslobađa veću količinu toplote. Tokom vremena dolazi do blagog smanjenja čvrstoće. Ima osobinu da povećava hemijsku otpornost betona (Bušatlić i sar., 2020).

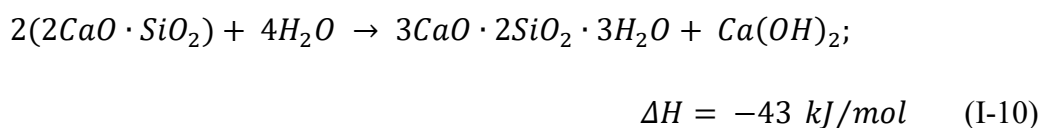
Osnovne karakteristike navedenih četiri “minerala” cementnog klinkera su da tokom reakcije sa vodom daju nova stabilna jedinjenja. Proces reakcije sa vodom naziva se *hidratacija*, a produkti reakcije su *hidrati*. Hidratacija “minerala” klinkera predstavlja proces očvršćavanja cementa koji se javlja kod svih vrsta cementa (Petrovski i sar., 2006).

Proces hidratacije klinkernih “minerala” je heterogeni višefazni hemijski proces koji se može predstaviti sledećim hemijskim reakcijama (Bušatlić i sar., 2020):

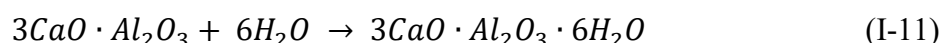
a) hidratacija trikalcijum – silikata ili alita:



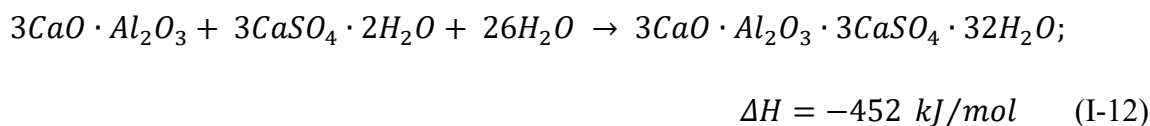
b) hidratacija dikalcijum – silikata ili belita:



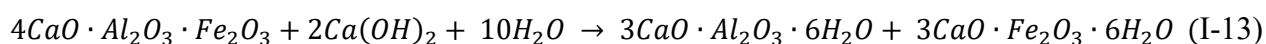
c) hidratacija trikalcijum – aluminata:



d) hidratacija trikalcijum – aluminata u prisustvu gipsa:

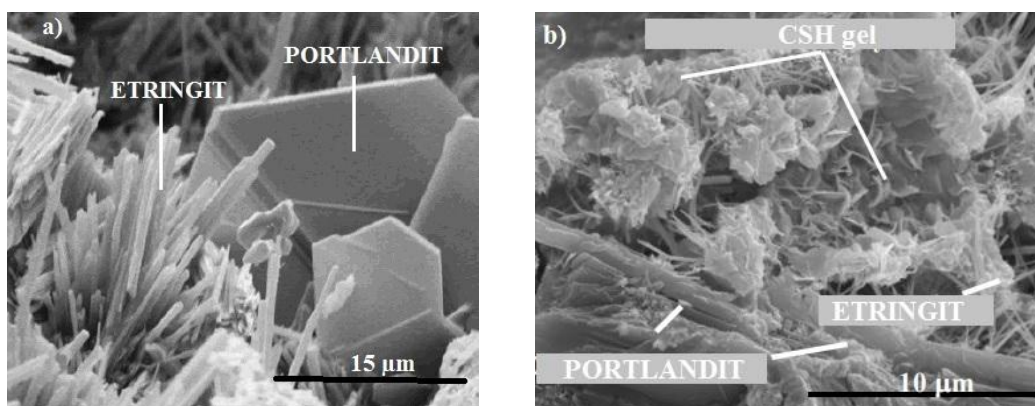


e) hidratacija tetrakalcijum - alumoferita:



Hidratacijom dva kalcijum silikata, trikalcijum – silikata (C_3S) i dikalcijum – silikata (C_2S) nastaju sledeći hidrati, kao posledica reakcije (I-9) i (I-10), Slika 3.1.1.1. (a,b):

- **kalcijum – silikatni hidrat** u hemiji cementa poznat kao **CSH gel** ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$, $/C_3S_2H_3/$), Slika I-10 (b), je primarna faza u očvrstloj cementnoj pasti (Picker i sar., 2014; Picker i sar., 2017; Hou i sar., 2015), amorfne strukture (Geng i sar., 2024), sa značajnim uticajem na makro svojstva betona kao što je čvrstoća i trajnost (Wang i sar., 2020). Zauzima 60 – 70 % ukupne mase cementne paste (DeJong i sar., 2007; Missana i sar., 2017; Kilcoyne i sar., 2014).
- **kalcijum hidroksid – portlandit** ($Ca(OH)_2$, $/CH/$), kristal heksagonalnog oblika koji je dva do tri puta veći od CSH gela, Slika I-10 (a), zauzima 25 % ukupne mase cementne paste. Formira se unutar kapilarnih pora veličine 0,1 mm, koje su ispunjene vodom u cementnoj pasti. U hidratiziranoj cementnoj pasti povećava alkalnost čime se štiti čelična armatura od korozije (Chatterjee i sar., 2018).

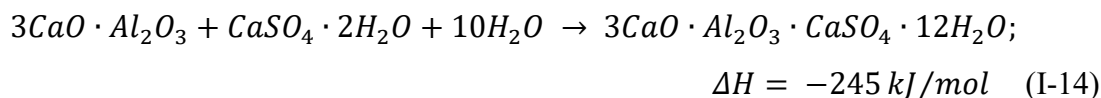


Slika 3.1.1.1. SEM slika portlandita i etringita (a) i CSH gela (b) (Stutzman i sar., 2001)

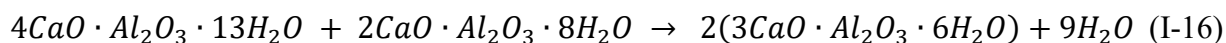
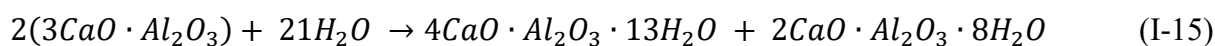
Hidratacija trikalcijum – aluminata (C_3A) odvija se u prisustvu gipsa koji se dodaje cementu u fazi mlevenja klinkera, služi kao regulator brzine vezivanja. Produkt hidratacije je kompleksni trikalcijum – alumotrisulfatni hidrat ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, $/C_3A \cdot 3C \bar{S} \cdot 32H/$), reakcija (I-12), poznat pod nazivom **etringit (AFt)**. Etringit formira heksagonalno – prizmatične kristale igličastog oblika (Stark i sar., 1992), Slika 3.1.1.1. (a).

Formiranje etingita, tokom hidratacije, zavisi od količine sulfat u cementu.

- Kada je koncentracija sulfatnih jona manja od 0,889 g SO₃ / 1 g C₃A dolazi do formiranja trikalcijum – alumomonosulfatni hidrat 3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O, /C₃A·CS̄·12H/ (*AFm*), prema reakciji (I-14) (Bušatlić i sar., 2020):



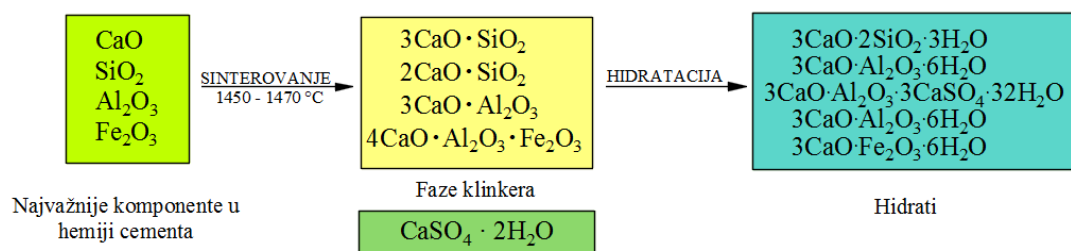
- Ako se hidratacija C₃A odvija u odsustvu sulfata dolazi do formiranja dva nestabilna jedinjenja, 4CaO·Al₂O₃·13H₂O /C₄AH₁₃/ i 2CaO·Al₂O₃·8H₂O /C₂AH₈/, reakcija (I-15), koja kasnije prelaze u stabilno jedinjenje 3CaO·Al₂O₃·6H₂O /C₃AH₆/, reakcija (I-16) (Josepha i sar., 2019):



Hidratacija tetrakalcijum – alumoferita (C₄AF) zavisi od koncentracije sulfatnih jona. Tokom hidratacije C₄AF veći deo neizreaguje zbog nedostatka gipsa koji je potrošen tokom hidratacije C₃A. Zbog toga C₄AF nema velikog uticaja na hidratacijsko ponašanje cemente paste kao ostale komponente.

Tokom hidratacije C₄AF u prisustvu gipsa prvo se formira kalcijum – alumoferit trisulfat (*AFt*), prvi pik je zabeležen nakon 3 sata, nakon 49 dana primećeno je prvo formiranje kalcijum – alumoferit monosulfata (*AFm*). Nakon 90 dana od početka hidratacije uočeno je prisustvo neizreagovanog C₄AF, što ukazuje na sporost reakcije (Bušatlić i sar., 2020).

Bitna hemijska jedinjenja u hemiji cementa, o kojima je pisano do sada, predstavljena su u pojednostavljenoj šematskoj formi, *Slika 3.1.1.2.*, i to od osnovnih oksida koji se nalaze u polaznoj smeši za izradu klinkera, preko faza klinkera koje su nastale sinterovanjem polazne smeše do hidrata koji se formiraju nakon hidratacije klinkera tj. očvšćavanja cementa.



Slika 3.1.1.2. Hemijska jedinjenja u hemiji cementa

U Tabeli 3.1.1.1. nalaze se hemijski nazivi i formule jedinjenja koja se pominju u hemiji cementa, a koja su pomenuta u dosadašnjem izlaganju, i njihove skraćenice u hemiji cementa.

Tabela 3.1.1.1. Nazivi i formule hemijskih jedinjenja i njihove skraćenice u hemiji cementa

	Hemijsko jedinjenje	Hemijska formula	Skraćenica u hemiji cementa	Trivijalni nazivi	Formula
Oksidi polazne smese	Kalcijum oksid	CaO	C	-	-
	Silicijum dioksid	SiO_2	S	-	-
	Aluminijum dioksid	Al_2O_3	A	-	-
	Gvožđe(II) oksid	Fe_2O_3	F	-	-
	Sulfatni jon	SO_4^{2-}	S	-	-
	Voda	H_2O	H	-	-
"Minerali" - klinkera	Trikalcijum -silikat	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	Alit	-
	Dikalcijum -silikat	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	Belit	-
	Trikalcijum -aluminat	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	-	-
	Tetrakalcijum -aluminat	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_4AF	brownmillerit	-
Hidrati	Kalcijum -silikatni hidrat	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	CSH	CSH-gel	-
	Kalcijum hidroksid	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH	Portlandit	-
	Trikalcijum -aluminat-sulfatni hidrat	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot 32\text{H}$	Etringit	AFt
	Trikalcijum -aluminat-sulfatni hidrat	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CS} \cdot 12\text{H}$	-	AFm
	Tetrakalcijum -aluminat-hidrat	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	C_4AH_{13}	-	-
	Dikalcijum -aluminat-hidrat	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	C_2AH_8	-	-
	Trikalcijum -aluminat-hidrat	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C_3AH_6	-	-

3.2. Alternativna veziva u građevinarstvu – dopunski cementni materijali

Problem klimatskih promena koji se odnosi na emisije gasova staklene bašte učinio je podsticaj za razvoj i primenu dodatnih cementnih materijala kao zamene za cement. Kao što je pomenuto u uvodno delu, cementna industrija je odgovorna za 5 – 7 % emisija gasova staklene bašte, na svetskom nivou. Predviđanja su da će u zemljama u razvoju proizvodnja PC biti drastično povećana (IEA, 2021; Lehne i sar., 2023). Iz tog razloga cementna industrija pred sobom ima zadatak da napravi proizvod sa što manjim utroškom energije i mogućnosti zamene cementa drugim materijalima bez žrtvovanja mehaničkih i fizičkih osobina betona.

Postavljeni društveni normativi za emisiju CO₂ u cilju smanjenja zagađenja vazduha postaju izuzetno važno pitanje za cementnu industriju (Damtoft i sar., 2008; Habert i sar., 2010). Kao odgovor na to, trenutno najčešći razvoj s ograničenim uticajem na konvencionalni proizvodni proces je povećano mešanje dodatnih cementnih materijala ili pucolana s portland cementom (Gartner i sar., 2004).

3.2.1. Definicija i podela dopunskih cementnih materijala

Dopunski cementni materijali (SCMs - *eng. supplementary cementitious materials*) je fini neorganski hidraulični ili latentno hidraulični ili pucolanski materijal koji se dodaju betonu da bi se poboljšala određena svojstva betona.

Hidraulična veziva su materijali koji u kontaktu sa vodom, putem procesa hidratacije, formiraju hidrate, koji omogućavaju vezivanje, očvršćavanje i trajnost kako na vazduhu, tako i u vodi. U ovu grupu spadaju cement i hidraulični kreč (Bušatlić i sar., 2020).

Latentno hidraulična svojstva veziva su osobine materijala da imaju “prikrivene” hidraulične osobine koje je potrebno aktivirati dodavanjem hemijskih ili fizičkih sredstava. Zgura ili šljaka visoke peći ima osobine latentno hidrauličkih veziva, njihova hidraulična aktivnost je relativno niska u poređenju sa portland cementom zbog čega je potrebno uraditi aktivaciju hemiskim ili fizičkim sredstvima da bi se pokrenula i ubrzala reakcija hidratacije (Regourd i sar., 1986; Lang i sar., 2002). Hemijska aktivacija zgure vrši se dodavanjem alkalnih hidroksida, sulfata u obliku gipsa (CaSO₄·2H₂O) ili anhidrida (CaSO₄), dodavanjem kalcijum hidroksida (Ca(OH)₂) ili materijala koji proizvode kalcijum hidroksid kao što je portland cement.

Hidraulični materijali mogu zameniti portland cement u mnogo većoj meri od materijala koji pokazuju pucolanska svojstva.

Pucolani su materijali koji nemaju vezivnu sposobnost u kontaktu sa vodom, ali kada su fino samleveni i u prisustvu vode oni reaguju sa rastvorenim kalcijum – hidroksidom ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) formirajući hidrate kalcijum – silikate i kalcijum – aluminat koji daju čvrstoću. Nastali hidrati imaju slične osobine cementnih hidrata. Pucolani se u osnovi sastoje od silicijum – dioksida (SiO_2) i aluminijum – oksida (Al_2O_3), poneki sadrže i gvožđe – oksid (Fe_2O_3). Materijali sa izraženim pucolanskim svojstvima su leteći pepeo i vulkanske stene (piroklastične stene). Pucolanska aktivnost se opisuje kao stepen reakcije između pucolana i Ca^{2+} jona iz $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u prisustvu vode u funkciji vremena. Pokretačka sila koja je osnov pucolanske aktivnosti je razlika *Gibbsove* slobodne energije između početne i završne faze reakcije, dok je kinetika reakcije određena barijerom energije aktivacije koju je potrebno savladati da bi se reakcija nastavila (Felipe i sar., 2001).

Podela dopunskih cementnih materijala

Po definiciji SCMs obuhvataju veliki broj materijala koji se razlikuju po poreklu, hemijskom i mineraloškom sastavu i karakteristikama čestica. Zbog različitosti materijala izvršena je podela SCMs po poreklu na (Massazza i sar., 2001):

- materijale prirodnog porekla
- materijale veštačkog porekla.

3.2.1.1. Prirodni dopunski cementni materijali ili pucolani

Prirodni SCMs ili pucolani su materijali koji se mogu koristiti kao SCMs u svom prirodnom obliku. Kod ovih materijala potrebno je izvršiti kondicioniranje čestica pomoću mlevenja i prosejavanja. Tipični predstavnici prirodnih SCMs su materijali vulkanskog i sedimentnog porekla. Materijali vulkanskog porekla su piroklasti koji se mogu dijagenetskim procesima transformisati u tufove koji su bogati zeolitom. Piroklasti nastaju erupcijom vulkana pri čemu se formira porozna struktura i vezikularna priroda (*vulkanske stene sa brojnim šupljinama ili porama, koje formiraju zarobljeni mehurići gasa tokom očvršćavanja*). Magma bogata oksidima silicijuma formira materijale boljih pucolanski osobina.

Glavna komponenta koja čini strukturu piroklasta je silicijum – dioksid, u značajnim količinama je prisutan aluminijum – dioksid, dok je gvožđe – oksid i magnezijum – oksid prisutan u manjim količinama, što je tipično za kisele magmatske stene sa visokim sadržajem SiO₂. Sadržaj kalcijum – oksida i alkalija je neznatan. Gubitak žarenjem ima male vrednosti, u slučaju većeg sadržaja gline ili zeolita može biti veće od 10 w%. U sedimentne materijale spadaju prirodno spaljene gline, kao što je gliz. Prirodni SCMs našli su široku primenu, zbog velikih prirodnih rezervi, u zemljama kao što su Italija, Nemačka, Grčka i Kina (Snellings i sar., 2012).

3.2.1.2. Veštački dopunski cementni materijali

Veštački SCMs su materijali koji su nastali kao nusproizvodi iz različitih sektora kao što su industrija, poljoprivreda, i komunalni otpad iz urbanih i ruralnih sredina. Odlaganje i nepravilno upravljanje otpadom može imati štetan uticaj na životnu sredinu. Deponovani otpad dugo se zadržava na deponijama, tokom vremena dolazi do njegove razgradnje i prodora štetnih materija u životnu sredinu, što je dovelo do zabrinutosti za zdravlje ljudi i životnu sredinu. Jedan od održivih pristupa rešavanju ovog problema jeste reciklaža otpada u korisne građevinske materijale.

Dugi niz godina radi se na valorizaciji otpada u cilju korišćenja kao dopunskog cementnog materijala. Rezultati dugogodišnjeg istraživanja su doveli do toga da se već decenijama kao dopunski cementni materijal koristi leteći pepeo, silicijumska prašina, mlevena granulirana zgora, pepeo od pirinčanih ljuski i pepeo od palminog ulja (Park i sar., 2004; Nurdeen i sar., 2012; Lian i sar., 2010; Yusuf i sar., 2014; Hesami i sar., 2014).

Delimičnom ili potpunom zamenom portland cementa sa dopunskim cementnim materijalom postiže se višestruka korist: rešava se problem deponija i odlagališta, redukuju se troškovi građevinskog materijala, uspešno se rešavaju ekološki problem i problem pravilnog upravljanja otpadom, štedi energija i doprinosi se zaštiti životne sredine.

4. AGREGAT KAO GRADIVNA KOMPONENTA BETONA

4.1. Podela i karakteristike agregata

Agregat je inertni zrnasti građevinski materijal koji čini dve trećine mase betona, može biti prirodan, proizveden ili recikliran. **Prirodni agregat** je agregat dobijen drobljenjem prirodnog kamena. Pesak i šljunak spadaju u prirodno nevezane agregate. Mešanjem drobljenog i nevezanog prirodnog agregata dobija se mešani agregat.

Proizvedeni agregat je nastao tokom termičke obrade drugih minerala (leteći pepeo, granulirana zgura visoke peći, bakarna i cinkova šljaka, i drobljeno staklo). **Reciklirani agregat** je agregat dobijen reciklažom građevinskog materijala (drobljeni beton, malter i cigla, hirdaulički vezani i nevezani materijali, i mešavina svih navedenih materijala) (Pravilnik, 2020).

Za proizvodnju betona koristi se prirodni agregat: *rečni, drobljeni* ili *njihova mešavina*. **Rečni agregat** karakterišu zaobljena zrna glatke površine zbog čega je potrebno manje vode da bi se dobila određena konzistencija betona u poređenju sa drobljenim agregatom. Sadržaj sitnih čestica, frakcija manja od 0,09 mm, kod rečnog agregata je minimalan zbog lakog spiranja tokom eksploatacije iz reke. **Drobljeni agregat** se dobija drobljenjem i separacijom prirodnih stena. Separacijom se razdvaja kameni agregat na frakcije: 0/4 mm, 4/8 mm, 8/16 mm, 16/31,5 mm, 31,5/63 mm i ređe krupnije frakcije. Zrna drobljenog agregata su oštra i hrapava zbog čega je površina veća i zahteva više vode prilikom pravljenja betona. U pogledu mineraloško – petrografskog aspekta drobljeni agregat je homogenije strukture od rečnog agregata, zbog čega je moguće postići veću čvrstoću na pritisak kod betona. U praksi se pokazalo da se dobija beton sa boljim karakteristikama ako se frakcija 0/4 mm drobljenog agregata zameni rečnim agregatom (Grdić, 2011).

4.2. Uticaj agregata na svojstva betona

Pre upotrebe agregata kao gradivne komponente betona potrebno je uraditi niz potrebnih analiza koje propisuje Pravilnik o tehničkim zahtevima za frakcionisani agregat za beton i asfalt („Službeni glasnik RS“, br. 78/2020).

Jedna od propisanih analiza je određivanje granulometrijskog sastava agregata. Po definiciji *granulometrijski sastav predstavlja raspodelu čestica (zrna) materijala prema njihovoj veličini, izraženu u procentualnom učešću pojedinih frakcija u ukupnoj masi uzorka*. Pravilnim odabirom učešća frakcija agregata u proizvodnji betona postiže se dobra obradljivost i zbijenost betona.

Sitne čestice, frakcije agregata manje od 0,063 mm, koje nastaju tokom drobljenja stena imaju štetan uticaj na kvalitet betona. Osobina sitnih čestica je da se lepi na površinu agregata i na taj način sprečava vezivanje cementnog matriksa i agregata, što za posledicu ima manju čvrstoću na pritisak betona. Takođe na mestu kontakta agregat – cementni matriks stvara se tranzitna zona koja sadrži mnogo kapilarnih pora kroz koje se vrši transport vode kroz beton tj. beton postaje vodopropustljiv. Takav beton ima malu otpornost na smrzavanje i odmrzavanje i hemijsku agresiju.

5. CIRKULARNA EKONOMIJA U RUDARSTVU

5.1. Principi cirkularne ekonomije

Po definiciji cirkularna ekonomija (CE) je ekonomski model čiji je prioritet smanjenje eksploatacije prirodnih resursa kroz maksimiziranje ponovne upotrebe i recikliranja otpada, uz održavanje materijala u proizvodnom ciklusu što duže (MacArthur i sar., 2013). Stratageja cirkularne ekonomije je da poveže industrijski razvoj sa zaštitom životne sredine i održivim razvojem. Cirkularnu ekonomiju čini hijerarhija principa upravljanja resursima i otpadom, koji uključuju 5R i to: Redizajn (*Redesign*), Recikliranje (*Recycle*), Obnavljanje (*Recover*) i Popravka (*Refurbish*) i Restauracija (*Repair*) pomoću kojih se povećava vrednost otpada i resursa, a smanjuje količina otpada koji odlazi na deponije.

Osnovni principi cirkularne ekonomije su jednostavni: sprečavanje nastajanja otpada i zagađenja životne sredine, produžavanje životnog veka materijala i proizvoda kroz popravku i ponovnu upotrebu i smanjen uticaj na prirodne ekosisteme. Da bi se unapredila primena cirkularne ekonomije u rudarskom sektoru Srbije, neophodno je dalje razvijati nove tehnologije i prakse za efikasno upravljanje rudarskim otpadom. Povećanje efikasnosti procesa oporavka resursa, poboljšanje metoda neutralizacije otpada i primena inovativnih strategija reciklaže ključni su za dugoročne rezultate. Donosioci odluka treba da pruže podršku kroz odgovarajuće regulatorne i finansijske okvire koji podstiču reciklažu i ponovnu upotrebu rudarskog otpada, čime se otvara put ka održivom i odgovornom rudarstvu. Podizanje svesti javnosti o prednostima cirkularne ekonomije kroz obrazovne kampanje i istraživačku podršku može ubrzati širu primenu ovih principa.

Primena cirkularne ekonomije u rudarskim sektorima koji intenzivno koriste resurse predstavlja složen izazov. U rudarskom sektoru vrši se eksploatacija ograničenih resursa, što je suprotno ciljevima cirkularne ekonomije zbog čega imamo jaz između eksploatacionog industrijskog sistema i tranzicije održivosti (De Palacios i sar., 2022). Jedan od predstavnika ovog sektora je rudarstvo koje predstavlja istovremeno velikog uzročnika degradacije životne sredine i kamen temeljac za odgovoran odnos prema životnoj sredini. Zagađenje životne sredine nastaje tokom eksploatacije mineralnih sirovina i podrazumeva stvaranje efekta staklene bašte, gubitak biodiverziteta i promene reljefa zemljišta (Peša i sar., 2021).

Poslednjih godina, rudarska industrija odgovara na negativne uticaje na životnu sredinu i ekonomske pritiske ulaganjem u efikasnije tehnologije prerade rude i proširivanjem obnovljivosti i osnovnih i plemenitih metala (Phiri i sar., 2022; Upadhyay i sar., 2021a). Napredak poput hidrometalurgije sada omogućava veće stope oporavka i manje količine otpada (Cisternas i sar., 2022; Lèbre i sar., 2017a).

Neke rudarske kompanije su takođe počele sa ponovnom preradom rudarskog otpada – ne samo da bi ekstrahovale preostale količine minerala, već i da bi upravljale zaštitom životne sredine (Kinnunen i sar., 2022). Ovi razvoji ukazuju na određeni stepen adaptacije unutar sektora.

5.1.1. Putevi integracije principa cirkularne ekonomije u rudarskom sektoru

Zbog složenosti rudarskog sektora primena cirkularne ekonomije nailazi na sledeće poteškoće tokom procesa integracije:

- 1) *Geološka i tehnološka ograničenja* – Proces prerade mineralnih sirovina radi dobijanja korisnih metala nije isti za sve metale. Na jednoj strani imamo metale koji se dobijaju sa visokim stepenom efikasnosti, kao što su zlato i bakar, dok na drugoj strani imamo metale čija je ekstrakcija teška jer se nalaze u malim koncentracijama u rudi, tu spadaju retki elementi zemlje, 17 hemijskih elemenata (skandijum, itrijum i lantanoidi), litijum i metali platinske grupe. Na primer, retki minerali u rudi se nalaze u malim koncentracijama, što povećava ekonomske troškove i troškove zaštite životne sredine (Liu i sar., 2024). Reciklaža litijuma iz iskorišćenih baterija zahteva više faza hemijskog odvajanja što je skup i zahtevan proces koji nije isplativ (Cisternas i sar., 2022; Golev i sar., 2014).
- 2) *Regulatorni i upravljački sistemi* – Poslednjih godina, u širem kontekstu održivosti, vlade su uvele regulatorne alate kao što su poreske olakšice, grantovi, obaveze izveštavanja i šeme proširene odgovornosti proizvođača. Međutim, ove mere se i dalje neravnomerno primenjuju i često ne uspevaju da se pozabave složenim realnostima cirkularnosti u rudarstvu (Domenech i sar., 2019). Institucionalno učvršćivanje, kako su naglasili Kahupi sa saradnicima (Kahupi i sar., 2024), pokazalo se ključnim za prevazilaženje ovih nedostataka. Principi i načela zaštite životne sredine moraju biti ugrađeni u ključne institucije kao što su regulatorna tela, industrijski standardi i strukture upravljanja, u suprotnom bi napori mogli ostati fragmentirani i neefikasni.

Institucionalno učvršćivanje osigurava da prakse zaštite životne sredine prevaziđu usvajanje i postanu sastavni deo osnovnih operacija i strategija rudarskog sektora (Kahupi i sar., 2024).

Iz predhodnog izlaganja može se zaključiti da primena cirkularne ekonomije u rudarstvu predstavlja veliki izazov. Ipak pojavljuju se nove prakse i inovacije čiji je cilj prevazilaženje linearnog modela rudarenja, eksploatacija – prerada – upotreba – odlaganje rudarskog otpada, i implementacija cirkularne ekonomije u rudarstvu.

Nove prakse pokazuju nove načine za stvaranje profita, ukazuju na pravilno upravljanje resursima i kako se upravlja rudarskim otpadom. U sledeće tri oblasti vrši se primena nove prakse:

- 1) *Tehnološki razvoj* – Primena cirkularne ekonomije u rudarstvu karakteriše se nizom novih tehnoloških dostignuća koja akcenat stavljaju na efikasnost materijala, obnavljanje resursa i procesnim inovacijama (Reuter, 2016; Shevchenko i sar., 2024). Ove putanje omogućavaju pomak prema regenerativnijim i pristupima koji zadržavaju vrednost (Corona i sar., 2019). Inovacije poput *naprednog digitalnog sortiranja rude* i *integrisanih sistema za otpadne vode* ilustruju tehnološke promene i učvršćivanje nove cirkularne prakse (Akcil i sar., 2024; Liu i sar., 2024). Umesto da u potpunosti zamene linearni model, ove tehnologije formiraju pilot projekte koji rekonfigurišu tokove materijala, strategije obnavljanja i dizajn procesa u specifičnim rudarskim kontekstima.
- 2) *Cirkularni poslovni modeli* – Poslednjih godina cirkularna ekonomija uvodi *cirkularne poslovne modele* koji nastoje da ugrade održivost, čuvanje resursa i upravljanje otpadom u rudarstvu (Pavloudakis i sar., 2022; Whalen, 2019). Osnovni princip cirkularnih poslovnih modela je ponovna upotreba rudarskog otpada, koji se tradicionalno smatra štetnim za životnu sredinu, da bi se dobio vredni inputi koji se može ponovo koristiti. Ovo smanjuje korišćenje ograničenih prirodnih resursa, ublažava uticaje na životnu sredinu i usklađuje rudarske operacije sa ciljevima zaštite životne sredine i ciljevima održivog razvoja. Tehnologije koje omogućavaju ekstrakciju sekundarnih sirovina ključne su za ovu promenu, transformišući tokove rudarskog otpada u nove izvore ekonomske vrednosti (Kinnunen i sar., 2022; Sulista i sar., 2023). Na primer, flotacijska jalovina je pokazala osobinu da može da zameni cement u betonu, istovremeno rešavajući problem nestašice sirovina i upotrebe rudarskog otpada (Adiguzel i sar., 2022).

Takve prakse pokazuju kako *cirkularni poslovni modeli* mogu podsticati zaštitu životne sredine i generisanje prihoda, nudeći put ka održivom razvoju u rudarstvu.

- 3) *Rudarstvo u urbanim sredinama* –se odnosi na obnavljanje vrednih materijala, posebno metala, iz odbačenih proizvoda kao što je elektronski otpad. Ovo podrazumeva ekstrakciju vrednih materijala iz izvora kao što su elektronski i građevinski otpad. Urbana područija sve više funkcionišu kao rezervoari sekundarnih sirovina, na primer, elektronski otpad može da sadrži veće koncentracije plemenitih metala od mnogih prirodnih ruda (Xavier i sar., 2021, 2023).

Urbano rudarenje urbane sredine prevodi u rezervoare sekundarnih sirovina (Chen i sar., 2022; Junior i sar., 2023). Ova promena ne samo da smanjuje potražnju za novim resursima, već i minimizira uticaj na životnu sredinu tradicionalnih rudarskih operacija, koje su često povezane sa degradacijom zemljišta, gubitkom biodiverziteta i značajnom potrošnjom energije. Međutim, uprkos svojim obećanjima, urbano rudarenje ostaje nerazvijeno, posebno u zemljama u razvoju, gde nedostatak znanja, ograničena tehnološka infrastruktura i slaba politička podrška ometaju implementaciju (Ouro-Salim, 2024). Strateška integracija u puteve kontinuirane ekološke privrede zahteva politike koje ne samo da olakšavaju oporavak sekundarnih resursa, već i promovišu inovacije u procesima tretmana i reciklaže otpada. Na primer, nove tehnike kao što su elektrokinetički i procesi odvajanja za oporavak amonijaka iz otpadnih voda (Chand i sar., 2021) ili napredni rudarski rad na deponijama za oporavak višestrukih materijala (Jones i sar., 2013), pokazuju kako tehnologija može podržati kružne tokove u rudarskom sektoru. Uključivanjem urbanog rudarstva u šire strategije životne sredine, kreatori politike i akteri u industriji mogu negovati otporniju i održivu ekonomiju resursa – onu koja usklađuje reciklažu sa smanjenim uticajem na životnu sredinu i dugoročnom očuvanjem resursa.

5.1.2. Strukturni okviri za podršku usvajanja cirkularne ekonomije u rudarskom sektoru

Strukturni okvir opisuje tri analitička nivoa: *mikro*, *mezo* i *makro*, i bavi se tehnološkom, organizacionom, institucionalnom i društvenom dimenzijom tranzicije cirkularne ekonomije. Prepoznajući sistemsku prirodu ovih transformacija, okvir teži da usvoji holistički pristup koji integriše inovacije, rekonfiguriše industrijske lance vrednosti, usklađuje regulatorne okvire i obezbeđuje inkluzivne socio-ekonomske ishode.

Mikro nivo (firma i tehnološki proces) – focus je na transformaciji internog poslovanja unutar rudarskih kompanija kroz tehnološke inovacije i cirkularnih poslovnih modela koji poboljšavaju efikasnost resursa i minimiziraju uticaje na životnu sredinu. Na mikro nivou, okvir je usmeren na tehnološki razvoj i cirkularnih poslovnih modela koji smanjuju rudarski otpad i direktno ugrađuju cirkularnu ekonomiju u rudarske operacije. Primeri mikro nivoa su: biološko luženje i hidrometalurške metode koje omogućavaju izdvajanje vrednih metala iz ruda i flotacijske jalovine (Lorenzo Tallafigo i sar., 2022), a prihvatljivi reagensi pomažu u minimiziranju uticaja na životnu sredinu.

Poslovni modeli za opremu, kao što su *lizing*, omogućava pristup opremi uz određenu naknadu i period, nudeći fleksibilnost i niže početne troškove, i *regeneracija opreme*, vraća polovnu opremu u stanje slično novoj, nudeći prednosti i uštede troškova u poređenju sa kupovinom nove opreme, i ako ima veće početne troškove, podržava obnavljanje opreme i produženje radnog veka opreme.

Mezo nivo (lanci snabdevanja i industrijski sistemi) – naglasak je na formiranju povezanosti između industrija i negovanje inovacija u sistemu životne sredine. Industrijski povezane platforme olakšavaju korišćenje rudarskog otpada kao inputa u drugim sektorima, dok urbano rudarenje vrši ekstrakciju korisnih materijala iz otpada u gradovima (Xavier i sar., 2023). Međusektorska saradnja između rudarstva, proizvodnje i reciklaže je neophodna radi ostvarivanja kružnog kretanja materijala u sektorima (Singh i sar., 2021). Razviti programe obuke i stručnog osposobljavanja prilagođene kompetencijama cirkularne ekonomije. Omogućiti mreže razmene znanja između rudarstva i susednih sektora, kao što su proizvodnja i upravljanje otpadom.

Makro nivo (politički i društveni nivo) – prioritet je regulatorna koherentnost, socijalna pravda i participativno upravljanje. Harmonizovani okviri politike usklađeni sa principima cirkularne ekonomije su ključni za stvaranje podsticajnog okruženja (Luthra i sar., 2022). Alati za digitalno praćenje mogu promovisati transparentnost i održivo snabdevanje (Upadhyay i sar., 2021b). Učešće zajednice kroz zajedničko upravljanje i aranžmane za raspodelu koristi osigurava legitimitet i pravednu raspodelu koristi od cirkularne ekonomije (Osei i sar., 2023). Socijalne politike, uključujući programe tranzicije radne snage i mreže sigurnosti, pomažu u ublažavanju negativnih efekata na rad i obezbeđuju inkluzivnost u procesu transformacije (Sikander, 2024).

Ključne akcije makro nivo su:

- obezbediti poreske podsticaje za investicije u oblasti alternativnih izvora energije;
- uskladiti propise o rudarstvu sa ciljevima alternativnih izvora energije i poboljšati mehanizme sprovođenja;
- implementirati sisteme transparentnosti i sledljivosti lanca snabdevanja;
- uključiti lokalne zajednice kroz participativno donošenje odluka i strukture zajedničkog upravljanja;
- uspostaviti šeme raspodele koristi koje obezbeđuju pravednu raspodelu ekonomskih i društvenih dobitaka.
- razviti programe tranzicije radne snage i mreže socijalne sigurnosti za podršku ugroženim radnicima i zajednicama.

Ukratko, ovaj integrativni okvir obuhvata višedimenzionalnu prirodu tranzicija cirkularne ekonomije u rudarstvu. On naglašava važnost usklađivanja tehničkih, institucionalnih i društvenih inovacija kako bi se prevazišle ustaljene linearne prakse. Iako su izazovi značajni, posebno imajući u vidu zastarelu infrastrukturu, ekstraktivne poslovne modele i regulatornu inerciju, koordinisan pristup sa više zainteresovanih strana može ubrzati transformativne promene. Stavljajući inovacije, koherentnost politika, saradnju u lancu vrednosti i društvenu ravnopravnost u središte, ovaj okvir ocrta strateški put za reosmišljanje rudarstva u eri planetarnih ograničenja i rastuće potražnje za resursima.

5.1.3. Cirkularna ekonomija u Republici Srbiji

Jedan od novijih pojmova iz oblasti unapređenja životne sredine u Srbiji je cirkularna ekonomija. Republika Srbija je 2015. godine počela da se bavi cirkularnom ekonomijom kada je Evropska komisija uvela zakonodavni okvir po principu *proizvedi – upotrebi – proizvedi*. Početak primene cirkularne ekonomije započeo je izmenama i dopunama Zakona zaštite životne sredine i Zakona o upravljanju otpadom.

Ministarstvo za zaštitu životne sredine je 2020. godine formiralo dokument “Mapa puta cirkularne ekonomije” (Mapa puta, 2020). Cilj Mape puta cirkularne ekonomije je zaštita životne sredine i čuvanje resursa.

Pojam cirkularne ekonomije primenjen je u Zakonu o upravljanju otpadom, Zakonu o zaštiti životne sredine i drugim zakonima.

5.2. Rudarski otpad kao sekundarna sirovina

Rudarstvo kao stub ekonomskog i društvenog razvoja, sa jedne strane poboljšava životni standard, dok istovremeno dovodi do degradacije životne sredine i povećane eksploatacije prirodnih resursa. Prema objavi Ujedinjenih nacija o Globalnom izveštaju o resursima (2024), eksploatacija sirovina se utrostručila u poslednjih 50 godina (Dale, 2025).

Tokom procesa eksploatacije mineralnih sirovina nastaju velike količine rudarskog otpada koji predstavlja veliki rizik po životnu sredinu. Procenjuje se da rudarske aktivnosti stvaraju preko 100 milijardi tona čvrstog otpada na godišnjem nivou širom sveta, što predstavlja značajno zagađenje životne sredine i zahteva odgovarajuću strategiju upravljanja rudarskim otpadom (Lèbre i sar., 2017). Procenjuje se da je godišnja globalna proizvodnja rudarskog otpada oko 4 milijarde tona (Haas i sar., 2015).

Prema Zakonu o rudarstvu i geološkim istraživanjima („Službeni glasnik RS“, br. 101/2015, 95/2018 i 40/2021) pod pojmom rudarskog otpada podrazumeva se otpad koji nastaje tokom geoloških istraživanja, eksploatacije i pripreme rude.

5.2.1. Podela rudarskog otpada

U svetskoj praksi, prema Rankinu (Rankin, 2011) i Lottermoseru (Lottermoser, 2010), rudarski otpad je podeljen u sledeće kategorije:

Čvrst otpad:

- *Otkrivka*: materijal koji se nalazi iznad mineralnih sirovina, koje se žele eksploatirati. Sastoji se od zemlje i kamenja, sa niskim nivoom zagađenja, pa se odlaže kao nezagađena zemlja. Na otkrivci može se formirati vegetacioni sloj zbog čega se koristi za sanaciju pojedinih delova kopa i jalovišta.
- *Jalove stene*: su materijali sa malim koncentracijama korisnih metala, zbog čega nema ekonomske opravdanosti za njihovu dalju preradu. Sadrže sulfidne minerale koji u kontaktu sa vodom i vazduhom formiraju kisele rudničke drenažne vode (AMD) što uzrokuje zagađenje podzemnih i površinskih voda.

- *Flotacijska jalovina*: materijal prašinsto-peskovite strukture koji sadrži ostatke hemikalija koje su dodavane tokom pripreme mineralnih sirovina. Odlaganje flotacijske jalovine vrši se u posebno uređene prostore poznate kao *odlagališta* ili *jalovišta*. Odlagališta su prirodni ili izgrađeni objekti predviđeni za odlaganje rudarskog otpada u čvrstom ili tečnom stanju, kao rastvor ili suspenzija. Flotacijska jalovina sadrži ostatke minerala i hemikalije za flotaciju. Tokom odlaganja u jalovištu dolazi do ispiranja štetnih hemikalija iz flotacijske jalovine i zagađenja površinskih i podzemnih voda. Veliku opasnost za životnu sredinu predstavlja proboj brane jalovišta koji može izazvati kontaminaciju velikih površina zemljišta i vodotokova.

Otpadne vode:

- *Rudničke vode*: nastaju tokom eksploatacije i prerade mineralnih sirovina. Kisele rudničke drenažne vode (AMD) spadaju u rudničke vode. AMD predstavljaju veliku opasnost za podzemne i površinske vode i zemljište, zbog visokog sadržaja teških metala i sulfata.

Mulj:

- *Mulj*: nastaje tokom prerade otpadnih voda iz postrojenja za preradu mineralnih sirovina. Može da sadrži otrovne elemente kao što su arsen, olovo i kadmijum, što predstavlja veliki problem prilikom odlaganja. Pri odlaganju mora se voditi računa da ne dođe do prodiranja u životnu sredinu.

Gasovi:

- *Prašina*: podrazumeva aerozagađenje finim česticama koje nastaju tokom eksploatacije ili pripreme mineralnih sirovina.
- *Emisija gasova iz rudarskih procesa*: gasovi koji nastaju tokom prerade mineralnih sirovina. Tokom procesa flotiranja i topljenja rude dolazi do emitovanja sumpor oksida i azot oksida u vazduh, što dovodi do stvaranja kiselih kiša i zagađenja vazduha.

5.2.2. Karakteristike rudarskog otpada

Osnovne karakteristike rudarskog otpada čine količina, veličina frakcije, hemijski i mineraloški sastav, toksičnost i samozapaljivost.

5.2.2.1. Količina rudarskog otpada

Kada se radi analiza rudarskog otpada i njegovog uticaja na životnu sredinu, razmatra se apsolutna i relativna količina rudarskog otpada u odnosu na korisne elemente. Kod rudarskog otpada odnos otpada i korisnih elemenata je daleko veći u korist otpada.

Analizom količine rudarskog otpada u Rudniku bakra "Veliki Krivelj" Bor pokazano je da se iz 1000 kg rude sa sadržajem bakra od 0,3 % dobija svega 2,5 kg bakra i 2.048,5 kg otpada nastalog tokom eksploatacije (1.051 kg otkrivke), pripreme mineralnih sirovina (987 kg flotacijske jalovine) i metalurškog procesa prerade (10,5 kg šljake), što znači da je odnos korisne supstance i rudarskog otpada 1:820 (Nišić i sar., 2019).

5.2.2.2. Veličina frakcija rudarskog otpada

Ispitivanjem frakcija rudarskog otpada uočeno je da se frakcije rudarskog otpada kreću od 20 μm do 80 mm. Otkrivka sa površinskih kopova maseno dominira ali nema negativnog uticaja na životnu sredinu jer se posmatra kao nus – proizvod, a ne kao otpad. Otpad nastao nakon flotacije, po količini je najzastupljeniji posle otkrivke, i predstavlja opasnost po životnu sredinu i stabilnost deponija na kojima se odlaže (Nišić i sar., 2019). Odnos finih čestica (<1 mm) sa površine jalovišta moguće je rešiti nanošenjem inertnog materijala na površinu jalovišta.

5.2.2.3. Hemijski i mineraloški sastav rudarskog otpada

Mineraloški sastav rudarskog otpada – flotacijske jalovine čine minerali kvarca, pirita, plagioklasa, hlorita i ilita. U mineralu pirita nalazi se sulfidni sumpor koji u kontaktu sa slobodnom vodom i kiseonikom iz vazduha formira kisele drenažne vode. Ovaj proces je potpuno prirodan i javlja se u okolini mineralnih ležišta i pre početka eksploatacije.

Proces otkopavanja pospešuje ovaj hemijski proces, dok proces pripreme mineralnih sirovina “otvara” zrna pirita za reakciju sa vodom koja se inače koristi u procesu pripreme. Kisele drenažne vode postaju opasnost po životnu sredinu kada se završi proces odlaganja flotacijske jalovine na jalovištu jer tada kreće hemijska reakcija između sulfidnog sumpora, vode i kiseonika. Rešenje ovog problema je pravilno zatvaranje jalovišta nanošenjem inertnog zemljišta na površinu jalovišta, na taj način se vrši izolovanje jalovišta od kiseonika i vode (Pritchard i sar., 2010; Anon, 1996; Nišić i sar., 2018).

5.2.2.4. Opasan rudarski otpad

Toksične materije mogu se naći u rudarskom otpadu, bilo tokom eksploatacije, transporta, skladištenja ili u slučaju akcidentnih situacija. U Zakonu o upravljanju otpadom („Službeni glasnik RS“, br. 36/2009, 88/2010, 14/2016, 95/2018 i 35/2023) opasni otpad je otpad koji na osnovu porekla i koncentraciji opasnih materija može imati negativan uticaj na životnu sredinu.

Prema ovoj definiciji rudarski otpad može se svrstati u opasan otpad, naročito flotacijska jalovina koja nastaje u procesu flotacije mineralnih sirovina. Prema vrsti rudarskog otpada različiti su uticaji na životnu sredinu:

Nezagađena otkrivka:

- Ova vrsta zemljišta ne sadrži opasne supstance, koje su nastale tokom rudarskih aktivnosti, koje bi narušavale životnu sredinu. Ne dovodi do zagađenja vode, vazduha i zemlje.

Mineralizovana otkrivka:

- Nema karakteristike opasnog otpada. Sredina u kojoj se manifestuje kao opasan otpad:
 - *Voda:* formiranj kiselih rudničkih drenažnih voda;
 - *Vazduh:* aerozagađenje;
 - *Zemljište:* u kontaktu sa vodom.

Jalovina iz pripreme mineralnih sirovina:

- Flotacijska jalovina je opasan otpad. Sredina u kojoj se manifestuje kao opasan otpad:
 - *Voda*: opasne materije u prelivnoj vodi;
 - *Vazduh*: fine čestice sa površine jalovišta mogu dovesti do aerozagađenja;
 - *Zemlja*: kontakt sa zagađenom vodom ili taloženje finih čestica.

Rudničke vode:

- Rudničke vode predstavljaju zagađivače. Okruženje u kojem se pojavljuje kao opasan otpad:
 - *Voda*: kiselost vode i prisustvo tekih metala predstavljaju opasnost za površinske i podzemne vode;
 - *Vazduh*: nema opasnosti;
 - *Zemljište*: moguće zagađenje.

Mulj:

- Mulj predstavljaju zagađivače. Okruženje u kojem se pojavljuje kao opasan otpad:
 - *Voda*: moguća kontaminacija;
 - *Vazduh*: nema opasnosti;
 - *Zemljište*: moguća kontaminacija;

Prašina:

- Prašina može da bude opasan otpad. Okruženje u kojem se pojavljuje kao opasan otpad:
 - *Voda*: nema opasnosti;
 - *Vazduh*: ugrožava sve u okruženju;
 - *Zemljište*: zbog taloženja finih čestica ugrožava zemljište.

5.3. Integrisani koncept upravljanja otpadom i razvoj novih proizvoda

Upravljanje rudarskim otpadom vezano je za Zakon o rudarstvu i geološkim istraživanjima („Službeni glasnik RS“, br. 101/2015, 95/2018 - dr. zakon i 40/2021). Nadležno ministarstvo izdaje dozvolu za odlaganje i upravljanje otpadom.

Izrada plana upravljanja rudarskim otpadom vezana je za Uredbu o uslovima i postupku izdavanja dozvole za upravljanje otpadom, kao i kriterijumima, karakterizaciji, klasifikaciji i izveštavanju o rudarskom otpadu (“Službeni glasnik Republike Srbije” br. 53/2017). Uredba se odnosi na Član 144, stav 2, Zakona o rudarskim i geološkim istraživanjima. Uredba je usaglašena sa evopskom Direktivom 2006/21/EC Evropskog parlamenta i Saveta od 15. marta 2006. o upravljanju otpadom iz ekstraktivnih industrija, kojom se menja Direktiva 2004/35/EC i njenim pratećim dokumentima.

Ministarstvo rudarstva i energetike je od 2017 do 2020. godine, formirao *Katastar rudarskog otpada*. Cilj Katastra je formiranje baze podataka o lokaciji, vrsti i količini rudarskog otpada na teritoriji Srbije. Rudarski otpad sadrži opasne materije koje mogu štetan uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi. Na osnovu formirane baze podataka moguće je napraviti plan o sanaciji deponija u cilju očuvanja životne sredine.

Cilj projekta je bio da tokom tri godine:

- detaljno mapira rudarska odlagališta i njihov uticaj na ekosistem,
- razvije strategiju smanjenja rudarskog otpada,
- prikuplja podatke u naučno – istraživačke svrhe reciklaže otpada,
- podizanje svesti ljudi o važnosti zaštite životne sredine.

Ugroženost životne sredine na terenu i rešenja koja daje projektni tim su sledeća:

- primena novih metoda za sanaciju terena koji je zagađen kiselim rudničkim vodama,
- primena bioremedijacije u cilju sanacije negativnih uticaja rudarskog otpada,
- katastar rudarskog otpada predstavlja koordinaciju između državnih organa, industrije i nevladinih organizacija u cilju održivog upravljanja rudarskim otpadom.

Državni revizori su 2024. godine ukazali na nedostatke web aplikacije Katastra rudarskog otpada, na postojanje nepotpunih i netačnih podataka o otpadu, a rudarski otpad se i dalje odlaže bez potrebnih dozvola. Stručnjaci naglašavaju hitnu potrebu za transparentnim i sveobuhvatnim upravljanjem da bi se smanjio negativni uticaj na životnu sredinu (Marković, 2024).

5.4. Regulatorika i standardi u oblasti korišćenja otpada u građevinarstvu

Zakonodavstvo Republike Srbije uložio je velike napore za poboljšanje Zakona o zaštiti životne sredine i Zakona o rudarstvu i geološkim istraživanjima u cilju zaštite zajednica koje žive u blizini rudnika i očuvanju životne sredine, uz podsticanje odgovornog i etičkog poslovanja. U *Tabeli 5.4.1.* predstavljeni su Pravni akti o upravljanju rudarskim otpadom u Republici Srbiji. Tabela klasifikuje zakone koji pružaju smernice za rekultivaciju rudarskih područja i očuvanje vode i vazduha, doprinoseći održivom razvoju i zaštiti životne sredine. Strateška dokumenta vezana za otpad Evropske Uniji prikazana su u *Tabeli 5.4.2.*

Tabela 5.4.1.: Pravni akti Republike Srbije

Zakon/Pravilnik	Opis pravnog akta
Zakon o zaštiti životne sredine, („Službeni glasnik RS“, br. 135/2004-29, 36/2009-144, 36/2009-115, 72/2009-164, 43/2011-88, 14/2016-3, 76/2018-3, 95/2018-267, 94/2024-391).	Uspostavlja integrisani sistem za zaštitu životne sredine, utvrđuje obaveze za subjekte i opisuje proces izdavanja dozvola za zaštitu životne sredine.
Zakon o rudarstvu i geološkim istraživanjima, („Službeni glasnik RS“, br. 101/2015, 95/2018 i 40/2021).	Definisan je način upravljanja rudarskim otpadom, postupci sanacije i rekultivacije napuštenih rudarskih objekata, odnosi se i na upravljanje jalovištima i odlagalištima rudarskog otpada
Zakon o vodama, („Službeni glasnik RS“, br. 30/2010, 93/2012, 101/2016, 95/2018).	Zaštita voda tokom istražnih radova u rudarstvu ili prilikom izvođenja rudarskih i drugih radova
Zakon o zaštiti vazduha, („Službeni glasnik RS“, br. 36/2009, 10/2013, 26/2021).	Postavlja standarde kvaliteta vazduha i mere za smanjenje industrijskog zagađenja, uključujući emisije iz rudarskih aktivnosti
Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, klasifikacija se vrši prema evropskoj Listi otpada (EWC). („Službeni glasnik RS“, br. 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024).	Pravilnikom se propisuje Katalog otpada, gde je uvršten i rudarski otpad (Prilog 1).

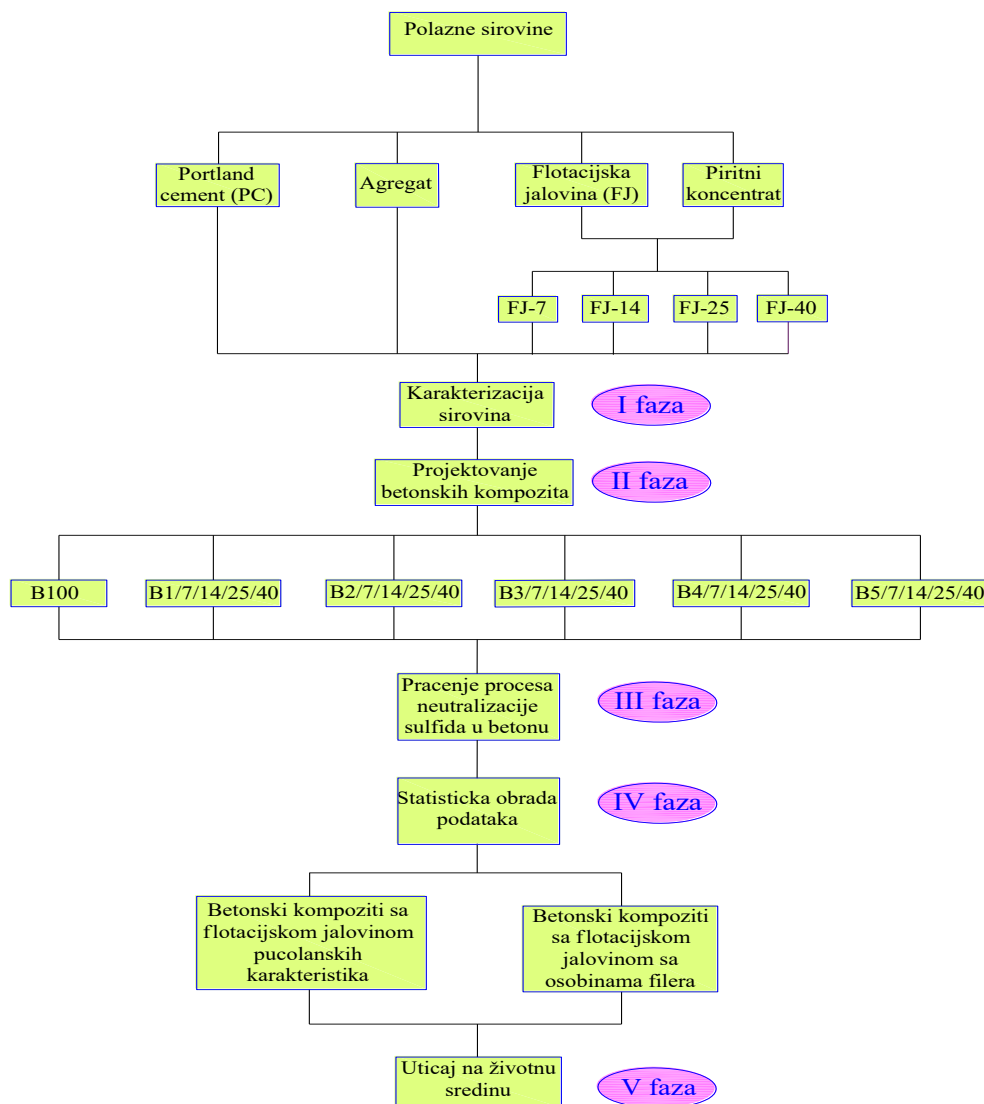
Tabela 5.4.2.: Strateška dokumenta Evropske Unije

Strateška dokumenta	Opis strateškog dokumenta
Direktiva 1999/31/EC o deponijama otpada (Direktiva, 1999)	Cilj direktive je da spreči ili što više smanji svaki negativan uticaj deponija na površinske i podzemne vode, zemljište, vazduh i ljudsko zdravlje uvođenjem strogih tehničkih zahteva.
Direktiva 2006/21/EC - o upravljanju otpadom iz ekstraktivnih industrija, dopuna Direktive 2004/35/EC o odgovornosti za životnu sredinu (Direktiva, 2006)	Pružila okvir za održivo upravljanje rudarskim otpadom, uključujući preventivne mere za minimiziranje uticaja na životnu sredinu.
Direktiva 2008/98/EC – Okvirna direktiva o otpadu, (Direktiva, 2008)	Definiše opšte principe upravljanja otpadom, fokusirajući se na prevenciju, ponovnu upotrebu i reciklažu u okviru cirkularne ekonomije.
Inicijativa za sirovine (COM(2008)699), (Evropska komisija, 2008)	Ova studija je važan korak ka razumevanju potencijala reciklaže rudarskog otpada u EU. Njeni rezultati pružaju osnovu za održivi pristup korišćenja sirovina i omogućavaju razvoj efikasnih politika koje podržavaju cirkularnu ekonomiju i održivi razvoj
Direktiva 2010/75/EU o industrijskim emisijama, (integrisano sprečavanje i kontrola zagađenja – IPPC), (Direktiva, 2010)	Pokriva industrijske emisije, zahtevajući najbolje raspoložive tehnike (NRTE) za zaštitu životne sredine.
Okvirna direktiva o vodama (2000/60/EC), (Direktiva, 2000)	Uspostavlja okvir za zaštitu voda i održivo korišćenje, uključujući praćenje i upravljanje zagađenjem vode.
Direktiva 2014/95/EU o nefinansijskom izveštavanju, deo paketa o nefinansijskom izveštavanju i korporativnoj održivosti, (Direktiva, 2014)	Zahteva od kompanija da obelodane ekološke i društvene informacije, promovišući transparentnost i održivost. Deo paketa o nefinansijskom izveštavanju i korporativnoj održivosti
Evropski zeleni plan, Komunikacija EK, (Evropska komisija, 2019)	Evropski zeleni plan je inicijativa EU za postizanje klimatske neutralnosti do 2050. godine kroz održivo korišćenje resursa, zaštitu biodiverziteta, smanjenje zagađenja i pravednu tranziciju u svim sektorima.
Akcioni plan za cirkularnu ekonomiju, Komunikacija EK, (Evropska komisija, 2020)	Opisuje strateški pristup EU cirkularnoj ekonomiji, fokusirajući se na smanjenje otpada, povećanje reciklaže i negovanje održivih industrija.
Nova Uredba o građevinskim proizvodima (CPR), (Uredba, 2024)	Uspostavlja harmonizovana pravila za marketing građevinskih proizvoda u EU (zamenjujući Uredbu (EU) br. 305/2011) kako bi se poboljšala pravna jasnoća, smanjili administrativni tereti i podržali ciljevi EU u vezi sa klimom i cirkularnom ekonomijom, uz istovremeno obezbeđivanje bezbednosti.

II. EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

6. FAZE ISTRAŽIVANJA DOKTORSKE DISERTACIJE

Istraživanje je koncipirano kao eksperimentalno-laboratorijsko ispitivanje sa ciljem utvrđivanja mogućnosti primene flotacijske jalovine kao sekundarne sirovine u cementnim kompozitima. Metodološki pristup zasniva se na integraciji hemijske, mehaničke i ekološke analize, čime se obezbeđuje sveobuhvatna procena performansi materijala. Istraživanje je realizovano kroz pet međusobno povezanih faza prikazanih na *Slici 6.1*.



Legenda:

B100 - 100% PC

B1/7/14/25/40 - 80% PC i 20% FJ sa 7, 14, 25 i 40% sumpora, respektivno

B2/7/14/25/40 - 60% PC i 40% FJ sa 7, 14, 25 i 40% sumpora, respektivno

B3/7/14/25/40 - 40% PC i 60% FJ sa 7, 14, 25 i 40% sumpora, respektivno

B4/7/14/25/40 - 20% PC i 80% FJ sa 7, 14, 25 i 40% sumpora, respektivno

B5/7/14/25/40 - 100% FJ sa 7, 14, 25 i 40% sumpora, respektivno

*B - beton, PC - portland cement, FJ - flotacijska jalovina

Slika 6.1. Tok istraživanja doktorske disertacije

Sažet opis faza istraživačkog rada:

- *I faza* – utvrđene su fizičko – hemijske i mineraloške karakteristike polaznih sirovina;
- *II faza* – projektovanje betonskih kompozita u kojima je izvršena zamena cementa sa flotacijskom jalovinom koja sadrži različite koncentracije sumpora, obeležavanje uzoraka betonskih kompozita i formiranje i negovanje uzoraka kocki na kojima će se raditi dalja ispitivanja;
- *III faza* – praćenje procesa neutralizacije sulfidnih jona tokom detaljnog ispitivanja uzoraka kocki betonskih kompozita;
- *IV faza* – statistička obrada podataka;
- *V faza* – uticaj uzoraka betonskih kompozita na životnu sredinu.

7. NEUTRALIZACIJA SULFIDA U FLOTACIJSKOJ JALOVINI - (Prva faza istraživanja)

7.1. Plan i metodologija prve faze istraživanja

U prvoj fazi istraživačkog rada obezbeđene su polazne sirovine koje će se koristiti u radu. Priprema polaznih sirovina i njihova karakterizacija rađena je u *Laboratoriji za geomehaniku* i centru za *Hemijsko – tehnološku kontrolu (HTK), Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor*.

Polazne sirovine istraživačkog rada su:

- portland cement (PC) – u ovom istraživačkom radu korišćen je Portland cement cementare „*Moravacem*“ d.o.o. – Fabrika cementa Popovac
- flotacijska jalovina (FJ) – uzorkovana je sa flotacijskog jalovišta *RTH* – Bor (*Slika 7.1.1*), na mestu gde se jalovina iz „topa“ odlaže na jalovište,
- piritni koncentrat – uzorkovan je sa deponije stare flotacije – Bor ,
- drobljeni separisani prirodni agregat krečnjaka frakcija 0/4, 4/8 i 8/16 mm – uzorkovan je u bunkerima sa različitim frakcijama agregat u kamenolomu „*Kriveljski kamenolom*“ – Veliki Krivelj (*Slika 7.1.2*).



Slika 7.1.1. Flotacijsko jalovište RTH



Slika 7.1.2. Kriveljski kamenolom

7.2. Karakterizacija polaznih sirovina

U Tabeli 7.2.1. dat je pregled polaznih materijala istraživačkog rada i primenjene metode njihove karakterizacije.

Tabela 7.2.1. Pregled materijala i primenjenih metoda karakterizacije materijala

materijali metode	Portland cement	FJ-7, FJ -14, FJ -25 i FJ -40	Agregat
Granulometrijski sastav	✓	✓	✓
Zapreminska masa čvrstih čestica	✓	✓	✓
XRD	-	✓	✓
XRF	✓	✓	✓
TCLP i LP	-	✓	-
Statik test	-	✓	-
Ukupan sumpor	-	✓	-

Agregat, flotacijska jalovina i piritni koncentrat pre početka istraživačkog rada su sušeni u sušnici *Controls Milano tip D1391* do konstantne mase na temperature od 105°C u trajanju od 6 sati. Nakon sušenja, metodom kupe, urađena je homogenizacija flotacijske jalovine i piritnog koncentrata, čime je dobijena ravnomerna raspodela čestica materijala (Tomanec, 2000).

Nakon sušenja i homogenizacije uzoraka flotacijske jalovine i piritnog koncentrata urađena je analiza određivanja ukupnog sumpora u uzorcima, na aparatu *Leco CS844 Carbon/Sulfur Determinator (St. Joseph, MI, USA)*. Na osnovu dobijenih rezultata ukupnog sumpora pristupilo se mešanju flotacijske jalovine i piritnog koncentrata i pripremljeni su uzorci FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40, kod kojih je koncentracija sumpora 7,56 mas.%, 13,84 mas.%, 25,02 mas.% i 39,82 mas.%, respektivno.

7.2.1. Određivanje granulometrijskog sastava flotacijskih jalovina i portland cementa

Granulometrijski sastav uzoraka radi se metodom prosejavanja uzorka kroz standardna laboratorijska sita različite veličine otvora, na taj način odredi se sastav uzorka po uskim klasama krupnoće. Nakon prosejavanja na situ ostaje izvesna količina materijala koja se izmeri na laboratorijskoj vagi tačnosti 0,01 g. Ove vrednosti se beleže u tabeli i na osnovu njih se crta granulometrijska kriva na grafiku zavisnosti veličine frakcije i kumulativnog sadržaja frakcija (SRPS EN ISO 17892-4, 2017).

Sva merenja tokom istraživačkog rada vršena su na tehničkoj vagi tačnosti 0,01 g marke *Kern*, tip *TPCB-A*, *Nemačka*.

Metoda je rađena u *Laboratoriji za pripremu mineralnih sirovina, Institut za rudarstvo i metalurgiju* u Boru.

Granulometrijski sastav uzoraka FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 potrebno je uraditi kako bi se odredio sadržaj finih česica, frakcija < 250 µm, jer one određuju karakteristike dopunskog cementnog materijala.

Prosejavanje uzoraka FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 rađeno je mokrim postupkom klase -0,063 mm, ručno, uzorak cementa je prosejan suvim postupkom. Za rad metode korišćena su sita tipa *Impact Test Equipment, UK*, veličine otvora: 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,250 mm, 0,125 mm i 0,063 mm. Ovo je jedan od pokazatelja varijabilnosti veličine zrna u granularnoj mešavini

Koeficijent uniformnosti je numerički pokazatelj varijabilnosti veličine zrna u uzorku, određuje se računski iz formule:

$$C_u = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (\text{II} - 1)$$

gde je:

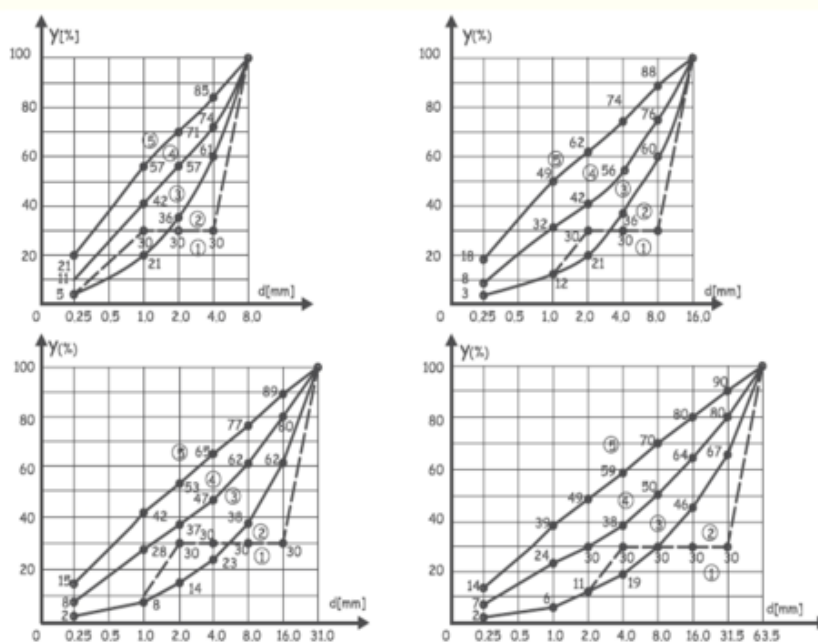
- d_{10} – efektivna veličina zrna, od kojeg je 10 mas% materijala u uzorku manje od ove veličine, očitava se sa grafika granulometrijske krive;
- d_{60} – dominantna veličina zrna, od kojeg je 60 mas% materijala u uzorku manje od ove veličine, očitava se sa grafika granulometrijske krive.

Ako je koeficijent uniformnosti: $C_U < 5$ – uzorak je ravnomernog sastava, $5 < C_U < 15$ – uzorak je umereno ravnomernog sastava i $C_U > 15$ – uzorak je neravnomernog sastava (Maksimović, 2008).

7.2.2. Određivanje granulometrijskog sastava agregata

Granulometrijska analiza agregata određuje sastav mešavine agregata koja svojim osobinama treba da obezbedi dovoljnu obradivost i zbijenost betona.

Pravilnim izborom granulometrijskog sastava agregata ostvaruje se bolja ugradljivost svežeg betona, brzina prirasta čvrstoće, krajnja vrednost čvrstoće, otpornost na dejstvo mraza i vodonepropusnost. Standard *SRPS U.M1.057:1984* (SRPS U.M1.057, 1984) definiše granulometrijski sastav mešavine agregata za proizvodnju betona. Ovim standardom su definisane granične krive mešavine agregata 0/8, 0/16, 0/31,5 i 0/63 mm, *Slika 7.2.2.1*. Površine između referentnih granulometrijskih krivi A, B, C i D označena su 1, 2, 3, 4 i 5. Ako se granulometrijska kriva nađe u području „1“ ili „5“ smatra se da je takva mešavina agregata nepogodna i ne sme se koristiti za proizvodnju Betona I i II. Ako je granulometrijska kriva u području „3“ mešavina agregata je pogodna za proizvodnju Betona I i bez prethodnih ispitivanja i Betona II uz prethodna ispitivanja. Područje „2“ i „4“ zahteva pre proizvodnje Betona I i II prethodnu analizu mešavine agregata (SRPS U.M1.057, 1984).



Slika 7.2.2.1. Granične krive mešavine agregata 0/8, 0/16, 0/31,5 i 0/63 mm (SRPS U.M1.057, 1984).

7.2.3. Određivanje zapreminske mase čvrstih čestica – gustina čvrstih čestica

Kod projektovanja betonskog kompozita kao podatak koristi se gustina čvrstih čestica agregata i uzoraka jalovine FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40.

Metoda određivanja zapreminske mase čvrstih čestica radi se prema standardu SRPS EN ISO 17892-3:2016 (SRPS EN ISO 17892-3, 2016). Uzorak, granulacije < 4 mm, sipa se u piknometar, zapremine 50 ml, sa brušenim čepom i kapilarom u čepu i naliže vodom do pola zapremine piknometra. Tako spremljen piknometar stavlja se u peščano kupatilo i kuva dok se sav vazduh iz uzorka ne potisne. Nakon toga piknometar se ohladi i dopuni vodom tako da nivo vode bude na vrhu kapilare. Merenje mase piknometra i uzorka tokom rada metode rađeno je na elektronskoj vagi *Radwag*, tipa *PS 600.R2*, tačnosti merenja 0,001g, *Slika 7.2.3.1.*



Slika 7.2.3.1. Merenje piknometra na elektronskoj vagi

Formula za izračunavanje gustine čestica (SRPS EN ISO 17892-3, 2016):

$$\rho_s = \frac{m_4}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)} \cdot \rho_L \quad (\text{II} - 2)$$

- ρ_s – gustina čestice, [Mg/m^3];
- m_0 – masa suvog piknometra, [g];
- m_1 – masa piknometra sa vodom, [g];
- m_2 – masa piknometra i suvog uzorka, [g];
- m_3 – masa piknometra, suvog uzorka i vode, [g];
- m_4 – masa suvog uzorka, [g];
- ρ_L – gustina vode, [Mg/m^3].

7.2.4. Mineraloška karakterizacija (rendgenska difrakcija – XRD)

Mineraloški sastav uzoraka jalovine FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 potrebno je uraditi da bi se utvrdilo koji su minerali prisutni u uzorcima. Bitan mineral u uzorcima flotacije jalovine je mineral pirita. Ovi podaci su bitni za dalja hemijska ispitivanja uzoraka. Mineraloškom analizom agregata potvrđujemo da se radi o agregatu krečnjaka, što je bitan podatak za neutralizaciju sulfida.

Mineraloški sastav uzoraka urađen je rendgensko-difrakcionom (*XRD*) analizom. Rendgensko-difrakciona (*XRD*) analiza vršena je na instrumentu „*RigakuMiniFlex 600*“ sa „*D/teXUltra 250*“ detektorom visoke brzine i rendgenskom cevi sa bakarnom anodom, Tokio, Japan, *Slika 7.2.4.1*. Uslovi snimanja bili su: opseg uglova 3-90 °, korak 0,02 °, brzina snimanja 10 °/min. Identifikacija minerala vršena je u softveru PDXL 2 Version 2.4.2.0., a dobijeni difraktogrami su upoređivani sa podacima iz baze podataka *ICDD PDF-2 2015*. Granica detekcije *XRD* analize je oko 1%.



Slika 7.2.4.1. Uređaj za XRD analizu

7.2.5. Hemijska karakterizacija (rendgenska fluorescentna spektrometrija – XRF)

Određivanje hemijskog sastava uzoraka jalovine FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 rađena je rendgenska fluorescentna spektroskopija (*XRF*) na uređaju *Rigaku Supermini 200*, *Slika 7.2.5.1*.

Rendgenska fluorescentna analiza (*XRF*) je nedestruktivna metoda za određivanje hemijskog sastava materijala. Princip rada metode, uzorak zrači primarnim rendgenskim zracima, što uzrokuje da atomi emituju svoje karakteristične fluorescentne rendgenske zrake.

Energije emitovanih rendgenskih zraka koriste se za identifikaciju prisutnih elemenata i kvantifikaciju njihovih koncentracija. Ova tehnika je brza, pouzdana i pogodna za analizu čvrstih materija, tečnosti i prahova u različitim oblastima kao što su metalurgija, ispitivanje životne sredine.

Analiza je rađena u centru za *Hemijsko – tehnološku kontrolu (HTK), Institut za rudarstvo i metalurgiju u Boru.*



Slika 7.2.5.1. Uređaj za XRF analizu

7.2.6. Određivanje ukupnog sumpora

Ukupni sumpor se određuje na uređaju *Leco CS844 Carbon/Sulfur Determinator (St. Joseph, MI, USA)*. Uređaj je kompleksan elementarni analizator za precizno određivanje sadržaja ugljenika i sumpora u metalima, rudama, keramici i drugim neorganskim materijama, koristeći visokofrekventno sagorevanje i nedisperzivnu infracrvenu (NDIR) detekciju za brzu, automatizovanu analizu sa intuitivnim interfejsom osjetljivim na dodir postavljenim na kraku i opcijama za automatske punjače sa 60 pozicija. Nudi visoku tačnost, efikasnost (oko 40 sekundi/uzorak) i niske granice detekcije.

Princip rada uređaja:

1. Uzorak se odmeri i stavi u lončić sa akceleratorom
2. Uzorak se zagreva na visokoj temperaturi u prisustvu kiseonika. U ovoj fazi ugljenik i sumpor prelaze u CO_2 i SO_2
3. Formirani gasovi, CO_2 i SO_2 , prolaze kroz filtere i sušač
4. Prvo se detektuje SO_2 u infracrvenoj ćeliji, dok se CO_2 detektuje u drugoj infracrvenoj ćeliji.

Ispitivanja su rađena u centru za *Hemijsko – tehnološku kontrolu (HTK), odeljenje za upravljanje otpadom, Institut za rudarstvo i metalurgiju u Boru.*

7.2.7. Procena potencijala stvaranja kiselih eluata (*Statik test*)

Prema standardu SRPS EN 15875 (SRPS EN 15875, 2013) urađeno je statičko ispitivanje otpada koji sadrži sulfide radi utvrđivanja njegov kiselinskog (AP) i neutralizacionog (NP) potencijala. Na osnovu dobijenih rezultata određuju se neto neutralizacioni potencijal (NNP). Ovom metodom se utvrđuje da li otpad ima potencijal za stvaranje kiselih drenažnih voda.

Kiselinski potencijal (AP) je maksimalni potencijal stvaranja kiseline iz uzorka pod pretpostavkom da je ukupni sumpor iz piritu i da će kiselost biti rezultat oksidacije piritu, izračunava se (SRPS EN 15875, 2013):

$$AP = S\% \cdot 31.25, [\text{kg CaCO}_3/\text{t}] \quad (\text{II-3})$$

gde je:

- S% - procenat ukupnog sumpora u uzorku, [%].

Merna jedinica za AP predstavlja potrebnu količinu CaCO_3 za neutralizaciju kiselosti jedne tone otpada.

Neutralizacioni potencijal (NP) predstavlja sposobnost uzorka da neutralizuje nastalu kiselost. Određuje se dodavanjem hlorovodonične kiseline (HCl) uzorku zatim se titriše sa natrijum hidroksidom (NaOH) da bi se odredila količina kiseline koju je uzorak potrošio. Merna jedinica za NP je kilogram karbonata po jednoj toni uzorka. NP se izračunava (SRPS EN 15875, 2013):

$$NP = \frac{[(N \cdot V)_{\text{HCl}} - (N \cdot V)_{\text{NaOH}}] \cdot 50}{W}, [\text{kg CaCO}_3/\text{t}] \quad (\text{II-4})$$

gde je:

- N – normalitet, [mol/l],
- V – zapremina, [ml],
- W – masa uzorka, [g].

Neto neutralizacioni potencijal (NNP) izračunava se oduzimanjem kiselinskog potencijala (AP) od neutralizacionog potencijala (NP), po formuli:

$$\text{NNP} = \text{NP} - \text{AP} \quad (\text{II-5})$$

Ako je vrednost $\text{NNP} < -20$ i $\text{NP/AP} < 1$ ukazuje da uzorak ima potencijala za stvaranje kiselih drenažnih voda zato što je kiselni potencijal AP (sulfidi = pirit) veći od neutralizacionog potencijala NP. Ako je vrednost $\text{NNP} > 20$ i $\text{NP/AP} > 3$ znači da uzorak nema potencijala za stvaranje kiselih drenažnih voda jer je neutralizacioni potencijal NP (karbonati = kalcit) dovoljan za neutralizaciju uzorka. Ako je $-20 < \text{NNP} < 20$ i $1 < \text{NP/AP} < 3$ onda je neizvesan kiselni potencijal, potrebno je uraditi kinetički test (Fey, 2003).

7.3. Ispitivanje uticaja na životnu sredinu

7.3.1. Postupak luženja sa karakteristikom toksičnosti (TCLP)

Postupak luženja sa karakteristikom toksičnosti (TCLP – eng. *toxicity characteristic leaching procedure*) rađen je da bi se odredila količina izluženih teških metala iz uzoraka jalovine FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 prema standardu US EPA 1311 (US EPA 1311, 1992). TCLP simulira izluživanje otpada pod uslovima sličnim onima na deponiji, u cilju određivanja da li otpad ima karakteristike opasnog otpada. Ispitivani materijal je ekstrahovan 18 sati sa blago kiselom tečnošću koja je 20 puta veća od njegove težine i mešan na 30 obrtaja u minuti na sobnoj temperaturi ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Nakon mešanja rastvor je filtriran i dodato je nekoliko kapi 1 N HNO_3 . Sadržaj teških metala je određen pomoću ICP-OES CIROS A-125-770 nm, ICP-OES Arcus, prema standardu SRPS EN ISO 11885 (SRPS EN ISO 11885, 2011).

7.3.2. Ponašanje otpada granulacije manje od 4 mm pri izluživanju

Prema standardu SRPS EN 12457-2 (SRPS EN 12457-2, 2008) urađen je postupak luženja na osnovu kojeg je urađena karakterizacija otpada ispitivanjem usaglašenosti koja obezbeđuje podatke o izluživanju zrnastih otpadnih materijala i muljeva kod kojih je odnos tečno – čvrsto 10 L/kg i veličinom čestica < 4 mm. Izluživanje rastvorljivih materija u kontaktu sa vodom predstavlja potencijalni rizik za životnu sredinu tokom ponovne upotrebe otpada. Cilj ovih testova je identifikacija teških metala u eluatu nakon izluživanja otpadnog materijala. Ispitivani uzorci su dovedeni u kontakt sa destilovanom vodom tokom neprekidnog mešanja na 10 obrtaja u minuti na sobnoj temperaturi ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), sa kontaktnim vremenom od 24 h, bez kontrole pH.

Nakon filtracije, koncentracije Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V i Zn određene su optičkom emisionom spektrometrijom induktivno spregnute plazme na *ICP-OES CIROS A-125-770 nm*, *ICP-OES Arcus*, prema standardu SRPS EN ISO 11885:2007 (SRPS EN ISO 11885, 2011).

Ispitivanja su obavljena u duplikatima i urađena je evaluacija rezultata u skladu sa relevantnim Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, Prilog 10 (“Službeni glasnik RS”, br, 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024). LP analiza urađena je na jalovini FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40.

Ispitivanja su rađena u centru za *Hemijsko – tehnološku kontrolu (HTK)*, *odelenje za upravljanje otpadom, Institut za rudarstvo i metalurgiju u Boru*.

8. RAZVOJ ALTERNATIVNOG VEZIVA U PROIZVODNJI BETONA - (Druga i Treća faza istraživanja)

8.1. Koncept razvoja betonskih kompozita (Druga faza)

Nakon karakterizacije polaznih sirovina i analize dobijenih rezultata, usvojeno je maseno učešće od 20, 40, 60, 80 i 100 mas.% uzoraka jalovine FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40, kao zamene za portland cement u betonu, nakon čega se pristupilo detaljnom ispitivanju projektovanih betonskih kompozita.

U *Tabeli 8.1.1.* prikazano je obeležavanje uzoraka betona sa različitim masenim učešćem portland cementa i flotacijske jalovine sa različitim koncentracijama sumpora. Ispitivanje i analiziranje betonskih kompozita (B) rađeno je na uzorcima sa istim sadržajem portland cementa (PC) i flotacijske jalovine (FJ), a sa različitim koncentracijama sumpora.

Tabela 8.1.1. Obeležavanje uzoraka betona sa različitim masenim udelima portland cementa, flotacijske jalovine i sumpora u flotacijskoj jalovini

Skracenicе za obeležavanje uzorka		Sastav uzorka	
B100		100%PB	
PC80-FJ20 (B1)	PC80-FJ20/7	B1/7	80%PC, 20%FJ i 7,56% S u FJ
	PC80-FJ 20/14	B1/14	80%PC, 20%FJ i 13,84% S u FJ
	PC80-FJ 20/25	B1/25	80%PC, 20%FJ i 25,02% S u FJ
	PC80-FJ 20/40	B1/40	80%PC, 20%FJ i 39,82% S u FJ
PC60-FJ40 (B2)	PC60-FJ 40/7	B2/7	60%PC, 40%FJ i 7,56% S u FJ
	PC60-FJ 40/14	B2/14	60%PC, 40%FJ i 13,84% S u FJ
	PC60-FJ 40/25	B2/25	60%PC, 40%FJ i 25,02% S u FJ
	PC60-FJ 40/40	B2/40	60%PC, 40%FJ i 39,82% S u FJ
PC40-FJ60 (B3)	PC40-FJ 60/7	B3/7	40% PC, 60% FJ i 7,56% S u FJ
	PC40-FJ 60/14	B3/14	40% PC, 60% FJ i 13,84% S u FJ
	PC40-FJ 60/25	B3/25	40% PC, 60% FJ i 25,02% S u FJ
	PC40-FJ 60/40	B3/40	40% PC, 60% FJ i 39,82% S u FJ
PC20-FJ80 (B4)	PC20-FJ 80/7	B4/7	20% PC, 80% FJ i 7,56% S u FJ
	PC20-FJ 80/14	B4/14	20% PC, 80% FJ i 13,84% S u FJ
	PC20-FJ 80/25	B4/25	20% PC, 80% FJ i 25,02% S u FJ
	PC20-FJ 80/40	B4/40	20% PC, 80% FJ i 39,82% S u FJ
FJ100 (B5)	FJ 100/7	B5/7	100% FJ i 7,56% S u FJ
	FJ 100/14	B5/14	100% FJ i 13,84% S u FJ
	FJ 100/25	B5/25	100% FJ i 25,02% S u FJ
	FJ 100/40	B5/40	100% FJ i 39,82% S u FJ

*B – beton, PC – portland cement, FJ – flotacijska jalovina, S – sumpor

8.1.1. Projektovanje sastava betonskih kompozita

Betonski kompoziti formirani su mešanjem portland cementa, agregata, flotacijske jalovine i vode. Portland cement je korišćen kao vezivno sredstvo u betonu. Agregat je lomljeni separisani kamen krečnjaka frakcija 0/4, 4/8 i 8/16 mm. Uzorci flotacijske jalovine FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 imaju sledeće koncentracije sumpora 7,56; 13,84; 25,02 i 39,82 mas.%, respektivno. Homogenizacija komponenti betona rađena je u mešalici za beton marke *MLZ 130 NG* proizvođača *ALTRAD*. Projektovanje betonskih mešavina prikazano je u *Tabeli 8.1.1.1.*

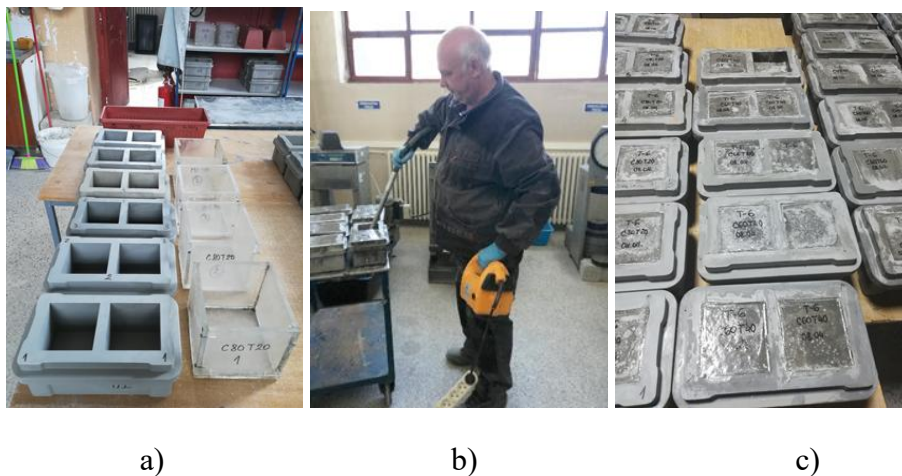
Tabela 8.1.1.1. Projektovanje 1 m³ betonskih kompozita vodocementnog faktora 0,50

Oznaka uzorka		Komponente betonskih kompozita					
Flotacijska jalovina sa određenim sadržajem sumpora	Tip betona	Portland cement, (kg)	Flotacijska jalovina, (kg)	Agregat, (kg)			Voda, (kg)
				0/4	4/8	8/16	
FJ-7	PC80-FJ20	395,18	98,79	891,21	299,84	375,50	246,98
	PC60-FJ40	296,38	197,59	887,26	298,51	373,84	
	PC40-FJ60	197,59	296,38	869,48	310,53	372,64	
	PC20-FJ80	98,79	395,18	865,59	309,14	370,97	
	FJ100	0,00	493,97	861,70	307,75	369,30	
FJ-14	PC80-FJ20	395,18	98,79	879,70	314,18	377,02	246,98
	PC60-FJ40	296,38	197,59	878,24	313,66	376,39	
	PC40-FJ60	197,59	296,38	876,79	313,14	375,77	
	PC20-FJ80	98,79	395,18	875,33	312,62	375,14	
	FJ100	0,00	493,97	873,87	312,10	374,51	
FJ-25	PC80-FJ20	395,18	98,79	887,02	316,79	380,15	246,98
	PC60-FJ40	296,38	197,59	892,88	318,89	382,66	
	PC40-FJ60	197,59	296,38	898,74	320,98	385,17	
	PC20-FJ80	98,79	395,18	904,60	323,07	387,68	
	FJ100	0,00	493,97	910,43	325,15	390,18	
FJ-40	PC80-FJ20	395,18	98,79	895,78	319,92	383,91	246,98
	PC60-FJ40	296,38	197,59	910,40	325,14	390,17	
	PC40-FJ60	197,59	296,38	925,01	330,36	396,43	
	PC20-FJ80	98,79	395,18	939,63	335,58	402,70	
	FJ100	0,00	493,97	954,25	340,80	408,96	

*FJ – flotacijska jalovina, PC – portland cement

Zamenom portland cementa sa uzorcima flotacijske jalovine, u različitim odnosima, i mešanjem sa vodom (odnos voda/cement je 0,5) uz dodatak agregata dobijen je betonski kompozit koji je izliven u kalupe od pleksiglasa dimenzija 15×15×15cm i plastične kalupe sa dva mesta za izlivanje 10×10×10cm, *Slika 8.1.1.1. (a)*, prema standardu SRPS EN 12390-1 (SRPS EN 12390-1, 2021).

Ugradnja svežeg betonskog kompozita u plastične kalupe rađena je vibro iglom za beton marke *Matest S.p.A, Italija*, Slika 8.1.1.1. (b).



Slika 8.1.1.1. Izlivanje svežeg betona u plastične kalupe: a) plastični kalupi za izlivanje betona, b) ugradnja svežeg betona u plastične kalupe pomoću vibro igle za beton i c) izliven svež beton u plastične kalupe

Nakon 24 sata očvršli beton je tretiran prema standardu SRPS EN 12390-2 (SRPS EN 12390-2, 2019), koji propisuje da se uzorci betona izvade iz kalupa i neguju u kontrolisanim uslovima (temperatura $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ i vlažnost vazduha 95%), Slika 8.1.2.1.

8.1.2. Priprema i negovanje uzoraka

Priprema i negovanje novih betonskih kompozita rađena je u skladu sa standardom SRPS EN 206-1 (SRPS EN 206-1, 2011) koji utvrđuje zahteve koji se primenjuju na svojstva, klasifikaciju, specifikacije, kontrolu usaglašenosti i vrednovanje usaglašenosti običnih, teških i lakih betona. Priprema, izlivanje i nega betonskih kocki rađena je u *Laboratoriji za geomehaniku Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru*.

Nakon 24 sata očvršli beton je tretiran prema standardu SRPS EN 12390-2 (SRPS EN 12390-2, 2019), koji propisuje da se uzorci betona izvade iz kalupa i neguju u kontrolisanim uslovima (temperatura $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ i vlažnost vazduha 95%), Slika 8.1.2.1.



Slika 8.1.2.1. Negovanje uzoraka betonskih kocki

8.2. Karakterizacija betonskih kompozita (Treća faza)

U trećoj fazi istraživačkog rada praćen je proces neutralizacije sulfida u betonu. Betonski kompoziti formirani u *II fazi* istraživanja negovani su prema standardu SRPS EN 12390-2 i ispitivani su posle određenog perioda očvršćavanja. Ispitivanje čvrstoće na pritisak rađeno je nakon 28, 90, 120, 180 i 360 dana očvršćavanja, *Tabela 8.2.1.*

Tabela 8.2.1. Plan ispitivanja uzoraka betonskih kompozita na čvrstoću na pritisak

Oznaka betona	Čvrstoća na pritisak tokom procesa očvršćavanja				
	28 dana	90 dana	120 dana	180 dana	360 dana
B100	✓	✓	✓	✓	✓
B1/7	✓	✓	✓	✓	✓
B1/14	✓	✓	✓	✓	✓
B1/25	✓	✓	✓	✓	✓
B1/40	✓	✓	✓	✓	✓
B2/7	✓	✓	✓	✓	✓
B2/14	✓	✓	✓	✓	✓
B2/25	✓	✓	✓	✓	✓
B2/40	✓	✓	✓	✓	✓
B3/7	✓	✓	✓	✓	✓
B3/14	✓	✓	✓	✓	✓
B3/25	✓	✓	✓	✓	✓
B3/40	✓	✓	✓	✓	✓
B4/7	✓	✓	✓	✓	✓
B4/14	✓	✓	✓	✓	✓
B4/25	✓	✓	✓	✓	✓
B4/40	✓	✓	✓	✓	✓
B5/7	✓	✓	✓	✓	✓
B5/14	✓	✓	✓	✓	✓
B5/25	✓	✓	✓	✓	✓
B5/40	✓	✓	✓	✓	✓

Primenjene metode ispitivanja u ovoj fazi istraživanja su: rendgenska difrakcija (*XRD*), procena potencijala stvaranja kiselih eluata (*Statik test*), skenirajuća elektronska mikroskopska analiza (*SEM*), ukupni sumpor i poroznost betona, *Tabela 8.2.2*.

Tabela 8.2.2. Primenjene metode ispitivanja na uzorcima betonskih kompozita

Oznaka betona	XRD	SEM	Statik test	Ukupni sumpor	Poroznost betona
B100	✓	✓	-	-	-
B1/7	✓	-	-	✓	✓
B1/14	✓	-	-	✓	-
B1/25	✓	-	-	✓	-
B1/40	✓	-	-	✓	✓
B2/7	✓	-	-	✓	✓
B2/14	✓	-	-	✓	-
B2/25	✓	-	-	✓	-
B2/40	✓	-	-	✓	✓
B3/7	✓	✓	-	✓	✓
B3/14	✓	-	-	✓	-
B3/25	✓	✓	-	✓	-
B3/40	✓	-	-	✓	✓
B4/7	✓	-	-	✓	✓
B4/14	✓	-	-	✓	-
B4/25	✓	-	-	✓	-
B4/40	✓	-	✓	✓	✓
B5/7	-	-	-	✓	-
B5/14	-	-	-	✓	-
B5/25	-	-	-	✓	-
B5/40	-	-	-	✓	-

8.2.1. Ispitivanje čvrstoće na pritisak

Ispitivanje čvrstoće na pritisak betona rađeno je prema standardu SRPS EN 12390-3:2019 (SRPS EN 12390-3, 2019). Ovom metodom je analizirana promena čvrstoće na pritisak betonskih kompozita tokom vremenskog perioda očvršćavanja. Ispitivanje je rađeno na uzorcima betonskih kompozita, prema *Tabeli 8.2.1.*, za vremenski period očvršćavanja od 28, 90, 120, 180 i 360 dana.

Ispitivanje se radi na tri probna tela na mašini za kompresiju kapaciteta 3000 kN, marke *MATEST, Italija*. Pre ispitivanja uzorak je osušen na sobnoj temperaturi, da bi se uklonila gruba vlaga sa uzorka. Osušena betonska kocka se postavlja u mašinu za kompresiju tako da sila deluje normalno na smer izlivanja. Formula za izračunavanje čvrstoće na pritisak:

$$f_c = \frac{F}{A_c} \quad (\text{II} - 6)$$

gde je:

- f_c – čvrstoća na pritisak, [MPa],
- F – najveće opterećenje pri lomu, [N],
- A_c – površina poprečnog preseka uzorka na koji deluje sila pritiska, [mm²].

8.2.2. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Rendgenska difrakcija (XRD) analiza je urađena na svim uzorcima betonskih kompozita, *Tabela 8.2.2.*, koji su pripremljeni u *II fazi*. Metoda je detaljno opisana u *I fazi*.

8.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopska analiza rađena je na prelomima reprezentativnih uzoraka betonskih kompozita, *Tabela 8.2.2*. Snimanjem skenirajućim elektronskim mikroskopom, opremljenim EDS uređajem, potvrđeno je prisustvo minerala koji utiču na fizičko – mehanička svojstva betona. Morfologija betona analizirana je pomoću *JEOL JSM-IT300LV* skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM), koji je radio na 20 kV (Tokio, Japan), *Slika 8.2.3.1*. EDS spektri su snimljeni korišćenjem *Oxford Instruments* (Abingdon, Velika Britanija) Xmax 50 mm² energetski disperzivnog X-zračkog spektrometra (EDS). Uzorak je podvrgnut XRD analizi, nakon čega je presvučen zlatom (debljine 15 nm) korišćenjem *JEOL JFC-1300 Auto Fine Coater* za SEM-EDS analizu (Tokio, Japan), *Slika 8.2.3.2*.



Slika 8.2.3.1. Skenirajući elektronski mikroskop



Slika 8.2.3.2. Uređaj za nanošenje zlata na uzorak

8.2.4. Određivanje poroznosti

Metoda poroznost betona rađena je na reprezentativnim uzorcima betonskih kompozita, *Tabela 8.2.2.*, radi određivanja mogućnosti prodora vode i kiseonika u betonski kompozit. Voda i kiseonik su bitne komponente za oksidaciju pirita čiji je produkt reakcije sumporna kiselina, što za beton predstavlja agresivno jedinjenje.

Prividna poroznost propustljivog betona izračunava se prema jednačini (II-6) (Xiong, 2025):

$$p = \left[1 - \frac{m_2 - m_1}{\rho \cdot V} \right] \cdot 100\% \quad (\text{II} - 7)$$

gde je:

- p – predstavlja prividnu poroznost, [%],
- V – zapremina suvog uzorka, [cm^3],
- m_1 – masa uzorka izmerena potapanjem uzorka u vodu, [g],
- m_2 – masa uzorka nakon 48 sati potapanja u vodu, [g],
- ρ – gustina vode [g/cm^3].

8.2.5. Određivanje ukupnog sumpora

Metoda određivanja ukupnog sumpora rađena je na svim betonskim kompozitima, *Tabela 8.2.2.*, radi provere neutralizacije sulfida. Metoda je detaljno opisana u *I fazi*.

8.2.6. Procena potencijala stvaranja kiselih eluata (*Statik test*)

Procena potencijala stvaranja kiselih eluata rađena je na uzorcima betonskih kompozita B4/7, B4/14, B4/25 i B4/40. Ovi uzorci su uzeti kao reprezentativni uzorci metode zbog malog masenog učešća portlan cementa (20 mas.% PC) i većeg učešća flotacijske jalovine (80 mas.% FJ) i različitih koncentracija sumpora u flotacijskoj jalovini 7, 14, 25 i 40 mas.%, respektivno. Na ovim uzorcima htelo se pokazati da je količina kalcijum karbonata (CaCO_3), koji potiče iz agregata krečnjaka, dovoljna za neutralizaciju sulfidnih jona u betonu, što su rezultati analize i potvrdili. Metoda je detaljno opisana u *Prvoj fazi istraživačkog rada*.

9. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA - (Četvrta faza istraživanja)

Radi pouzdanosti rezultata, svi eksperimenti su izvedeni sa najmanje tri ponavljanja. Rezultati su prikazani kao srednje vrednosti sa odgovarajućom standardnom devijacijom (StDev). Za utvrđivanje statističke značajnosti razlika između uzoraka primenjena je jednofaktorska analiza varijanse (ANOVA), uz post-hoc Tukey test za višestruka poređenja. Nivo statističke značajnosti definisan je kao $p < 0,05$.

Statistička obrada podataka izvršena je korišćenjem softverskog paketa IBM SPSS Statistics (verzija 19.0).

Normalna raspodela osnovnog skupa urađena je pomoću *Shapiro – Wilk testa* radi provere da li su vrednosti promenljivih u sredini zvonolike krive.

U cilju analize razlika između ispitivanih grupa primenjena je *analiza varijanse (ANOVA)*, kojom je ispitana statistička značajnost razlika u srednjim vrednostima čvrstoće betona na pritisak između različitih tipova betonskih kompozita.

Nakon utvrđivanja postojanja statistički značajnih razlika, primenjen je *post hoc Tukey HSD test* u cilju identifikacije homogenih podskupova, odnosno grupa između kojih ne postoji statistički značajna razlika.

Rezultati *Tukey HSD testa*, prikazani kroz *homogene podskupove (Subset)*, omogućavaju jasniji uvid u međusobne odnose između ispitivanih tipova betona u pogledu čvrstoće na pritisak. Homogeni podskupovi obuhvataju grupe između kojih ne postoje statistički značajne razlike na nivou značajnosti $\alpha = 0.05$.

Dodatno, primenjen je *One-Sample t-test* radi provere da li se srednje vrednosti posmatranih varijabli statistički značajno razlikuju od referentne vrednosti.

Rezultati su prikazani kroz srednje vrednosti, standardne devijacije i intervale poverenja od 95%. Statistička značajnost razlika procenjivana je na nivou $p < 0.05$.

Dobijeni rezultati interpretirani su u skladu sa važećim statističkim principima i pravilima za analizu eksperimentalnih podataka.

10. UTICAJ NA ŽIVOTNU SREDINU - (Peta faza istraživanja)

Analizom rezultata *III i IV faze* uočeno je da se u pojedinim betonskim kompozitima flotacijska jalovina ponaša kao materijal sa pucolanskim osobinama, dok u drugim kompozitima ima svojsvo filera.

U *V fazi* istraživačkog rada ispitan je uticaj uzoraka betonskih kompozita sa flotacijskom jalovinom pucolanskih karakteristika i betonskih kompozita sa flotacijskom jalovinom sa osobinama filera na životnu sredinu metodom *procene izluživanja teških metala iz monolitnog građevinskog materijala (NEN metoda)*.

10.1. Procena izluživanja teških metala i anjona iz monolitnih građevinskih materijala

Metoda izluživanja teških metala i anjona iz monolitnog građevinskog materijala rađena je da bi se utvrdila količina štetnih materijala koja se može izlužiti tokom dužeg vremenskog perioda. Test simulira uslove koji vladaju na realnim pozicijama (deponije, nasipi, putevi, betonske konstrukcije). Metoda određuje da li je mehanizam izluživanja teških metala difuzioni, rastvaranje ili površinsko ispiranje.

Na osnovu karakteristika izluživanja procenjuje se uticaj na životnu sredinu i procena da li material može da se koristi u građevinarstvu, da li je bezbedan za odlaganje i da li postoji rizik za površinske i podzemne vode.

Metoda je rađena prema standardu EA NEN 7375:2004 (EA NEN 7375, 2004). Nakon 28 dana od izlivanja betonskog kompozita u kalupe prečnika 15×15×15 cm i negovanja u kontrolisanim uslovima (temperatura (20 ± 2) °C i vlažnost vazduha 95%), betonske kocke su potopljene u posudu sa destilovanom vodom – metoda “*tank test*”, *Slika 10.1.1*. Prema zahtevima standarda uzorak mora da ima definisanu geometriju, da bi se mogla odrediti površina uzorka i mora da bude postojan u vodi da tokom analize ne bi došlo do rastvaranja uzorka. Eluat se uzorkuje nakon 0.25, 1, 2.25, 4, 9, 16, 36 i 64 dana od potapanja kocki, filtrira se, zakiseli i čuva za dalju analizu. Dani uzorkovanja eluata predstavljaju period (*n*) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8, respektivno.

Odvojeni eluati, nakon navedenih perioda, analizirani su pomoću uređaja za optičku emisiju spektrometriju *ICP-OES SPECTRO CIROS* radi kvantifikacije teških metala propisanih Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, Prilog 8, član 2 (“Službeni glasnik RS”, br, 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024). Rezultati analize upoređeni su sa istim pravilnikom.

Ispitivanja su rađena u centru za *Hemijsko – tehnološku kontrolu (HTK), odeljenje za upravljanje otpadom, Institut za rudarstvo i metalurgiju u Boru.*



Slika 10.1.1. Postavljeni uzorci za NEN metodu.

Mehanizam luženja se određuje pomoću sledećih parametra (EA NEN 7375, 2004):

1. Izvedeno kumulativno luženje komponente:

$$\varepsilon_n = \frac{E_i^* \cdot \sqrt{t_i}}{\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}} \quad (\text{II} - 8)$$

ε_n – izračunato kumulativno luženje komponente za period i , [mg/m²],

E_i^* - izmereno luženje komponente frakcije i , [mg/m²],

t_i – vreme na kraju frakcije i , [s],

t_{i-1} – vreme na početku frakcije i , [s].

2. Standardna devijacija nagiba prave:

$$sd_{rc} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (\text{II} - 9)$$

x_i – pojedinačna vrednost ε_n za period i , [mg/m²],

\bar{x} – srednja vrednost ε_n za period i , [mg/m²],

n – broj ponavljanja.

3. Faktor koncentracije:

$$CF_{a-b} = \frac{\text{srednja izmerena koncentracija u inkreментu}}{\text{donja granica detekcije}} \quad (\text{II} - 10)$$

Difuzioni test podeljen je na inkremente 2-7, 5-8, 4-7, 3-6, 2-5 i 1-4, koji predstavljaju npr. inkrement 2-7 je period od 2-7 tj. od 1.-36. dana difuzionog testa.

3. Izvedeno kumulativno izluživanje tokom 64 dana:

$$\varepsilon_{64} = \sqrt{64} \left\{ \prod_{i=a}^b \frac{E_i^*}{\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}} \right\}^{\frac{1}{1+b-a}} \quad (\text{II} - 11)$$

ε_{64} – izračunato kumulativno luženje komponente tokom 64 dana, [mg/m²],

E_i^* – izmereno luženje komponente frakcije i , [mg/m²],

t_i – vreme na kraju frakcije i , [dan],

t_{i-1} – vreme na početku frakcije i , [dan].

$a-b$ – inkrement $a-b$ koji je definisan difuzionim mehanizmom

4. Prosečni efektivni difuzioni koeficijent:

$$D_e = \left(\frac{\varepsilon_{64}}{2653 \cdot \rho \cdot U_{\text{avail}}} \right)^2 \cdot f \quad (\text{II} - 12)$$

D_e – prosečni efektivni difuzioni koeficijent, [m²/s],

ε_{64} – izračunato kumulativno luženje komponente tokom 64 dana, [mg/m²],

ρ – gustina suvog uzorka, [kg dm/m³],

U_{avail} – raspoloživa izlužena količina komponente, [mg/kg dm],

f – faktor 1[s⁻¹].

5. Negativni logaritam prosečnog efektivnog difuzionog koeficijenta:

$$pD_e = -\log D_e \quad (\text{II} - 13)$$

pD_e – negativni logaritam prosečnog efektivnog difuzionog koeficijenta.

6. Količina izlužene komponente tokom difuzionog testa:

$$U_{\text{dif},64} = \frac{2 \cdot A \cdot \rho \cdot U_{\text{avail}} \cdot \sqrt{\frac{D_e \cdot t}{\pi}}}{m} \quad (\text{II} - 14)$$

$U_{\text{dif},64}$ – količina izlužene komponente tokom difuzionog testa, [mg/kg dm],

U_{avail} – raspoloživa izlužena količina komponente, [mg/kg dm],

D_e – prosečni efektivni difuzioni koeficijent, [m^2/s],

t – vreme izluživanja tokom 64 dana, [s],

A – površina uzorka, [m^2],

ρ – gustina suvog uzorka, [$\text{kg dm}/\text{m}^3$],

m – masa suvog uzorka, [kg dm].

7. Procenat izlužene komponente tokom difuzionog testa:

$$UP_{\text{dif},64} = \frac{U_{\text{dif},64}}{U_{\text{avail}}} \cdot 100\% \quad (\text{II} - 15)$$

$UP_{\text{dif},64}$ – procenat izlužene komponente tokom difuzionog testa, [%],

$U_{\text{dif},64}$ – količina izlužene komponente tokom difuzionog testa, [mg/kg dm],

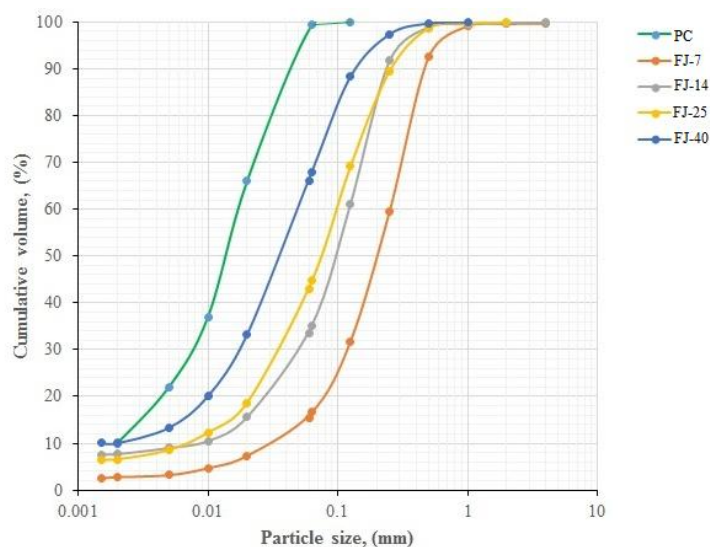
U_{avail} – raspoloživa izlužena količina komponente, [mg/kg dm].

11. REZULTATI I DISKUSIJA

11.1. Rezultati prve faze eksperimentalnog rada – Karakterizacija sirovina

11.1.1. Granulometrijski sastav flotacijske jalovine i portland cementa

Granulometrijski sastavi uzoraka flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14, FJ -25 i FJ -40 i portland cementa (PC) predstavljeni su krivama koje opisuju sadržaj zrna različite veličine izraženo u procentima težine i koja se nazivaju **granulometrijske krive**, *Slika 11.1.1.1.*



Slika 11.1.1.1. Granulometrijski sastav FJ-7, FJ-14, FJ -25 i FJ -40 i portland cementa

Sa grafika granulometrijskih krivi, *Slika 11.1.1.1.*, očitane su vrednosti sadržaja finih čestica d_{10} , d_{60} i d_{90} , srednji prečnik čestica (d_{sr}) i maksimalni prečnik zrna (d_{max}) u uzorcima FJ-7, FJ-14, FJ -25 i FJ -40 i portland cementa, i proračunata je uniformnost uzorka (C_U). Sve vrednosti su prikazane u *Tabeli 11.1.1.1.*

Tabela 11.1.1.1. Vrednosti d_{10} , d_{60} , d_{90} , d_{sr} , d_{max} i C_U za uzorke PC, FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ -40

Oznaka uzorka	d_{10} , (μm)	d_{60} , (μm)	d_{90} , (μm)	d_{sr} , (μm)	d_{max} , (μm)	C_U
PC	2,01	18,0	44,3	14,1	130	9,00
FJ-7	30,1	250,0	470,2	205,2	4000	8,33
FJ-14	9,1	130,0	240,3	98,2	4000	13,00
FJ-25	7,2	100,0	260,2	75,3	2000	14,78
FJ-40	2,2	50,0	140,3	36,3	1000	25,00

*d – prečnik (ekvivalentni prečnik čestice), C_U – uniformnost uzorka

Poređenjem rezultata d_{90} za uzorke FJ-7, FJ-14, FJ -25 i FJ -40, čije su vrednosti 470,2; 240,3; 260,2 i 140,3 μm , respektivno, sa rezultatima portland cementa (PC) ($d_{90} = 44,3 \mu\text{m}$), očigledno je da uzorci flotacijske jalovine (FJ) sadrže krupnije frakcije od PC.

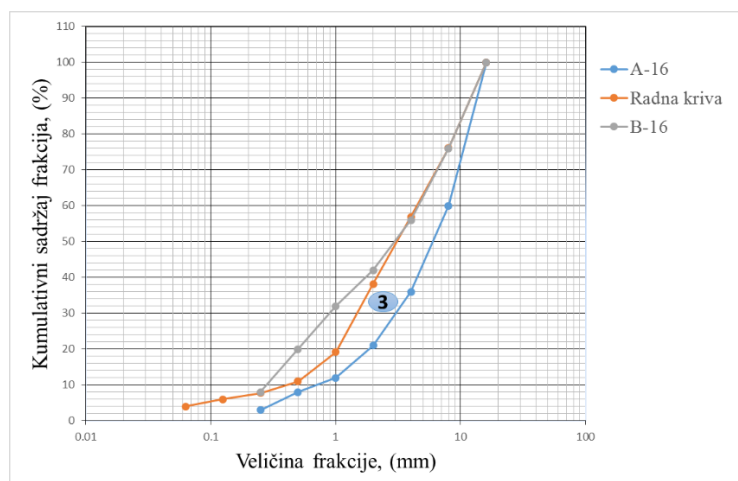
Najkrupniju frakciju ($d_{90} = 470,2 \mu\text{m}$) ima uzorak FJ-7, što će dovesti do odlaganja pucolanske reakcije i uzrokovati da se materijal ponaša kao inertno punilo tokom ranih faza očvršćavanja (Zunino i sar., 2016). Pucolanska svojstva uzorak FJ-7 pokazaće u kasnijim fazama očvršćavanja, zbog visokog sadržaja SiO_2 (60,21%), što je potvrdila XRF analiza, *Tabela 11.1.5.1.*, (Zunino i sar., 2016). Uzorci FJ-14, FJ-25 i FJ-40 će pružiti fizički doprinos u betonu, što znači da će se ponašati kao inertni fileri čije fine čestice stvaraju dodatna mesta nukleacije za proizvode hidratacije – fenomen poznat kao efekat heterogene nukleacije (Zunino i sar., 2016).

Analiza vrednosti d_{10} , d_{60} i d_{90} za FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 pokazuje da je finija struktura čestica prisutna je kod uzoraka sa većim sadržajem sumpora (FJ-25 i FJ-40) u poređenju sa uzorcima sa nižim sadržajem sumpora (FJ-7 i FJ-14). Fine frakcije u uzorcima potiču od sulfidnih minerala prisutnih u jalovini (Martins i sar., 2021).

Analiza koeficijenta unifornosti pokazala je da uzorci FJ-7, FJ-14 i FJ-25, čije su vrednosti 8,33; 13,00 i 14,78; respektivno, imaju *umereno ravnomeran sastav*, uzorak FJ-40 je *neravnomernog sastava*. Različiti mineralološki sastav uzoraka flotacijske jalovine, što je potvrdila XRD analiza, *Tabela 11.1.4.1.*, utiče na faktor unifornosti uzoraka.

11.1.2. Granulometrijski sastav agregata

Prema rezultatima granulometrijske analize agregata granulometrijska kriva mešavine agregata 0/16 mm nalazi se između referentnih granulometrijskih krivi *A-16* i *B-16* – površina 3 na dijagramu graničnih krivi, *Slika 11.1.2.1.* Prema standard SRPS U.M1.057:1984 (SRPS U.M1.057, 1984) ako se granulometrijska kriva – “radna kriva” nađe na površini “3” takva mešavina agregata je pogodna za proizvodnju Betona I bez prethodnih ispitivanja i Beton II uz prethodna ispitivanja. *Beton I* – betoni prve kategorije smeju biti marke betona MB 10, 15, 20 i 25 i mogu se ugrađivati samo na gradilištima na kojima se prave. *Beton II* – betoni druge kategorije su marke betona MB 30 i više, betoni sa posebnim svojstvima i mogu se transportovati (BAB 87, 1995). U ovom istraživačkom radu projektovan je betonski kompozit marke betona MB35, Beton II.



Slika 11.1.2.1. Granična kriva za mešavinu agregata 0/16 mm i radna kriva.

11.1.3. Zapreminska masa čvrstih čestica

Sve predviđene analize karakterizacije polaznih sirovina, kao i eksperimentalna ispitivanja narednih faza ove doktorske disertacije su zahtevali upotrebu pripremljenih sirovinskih komponenti u suvom stanju. Iz tog razloga je pre svih analiza i eksperimenata bilo neophodno osušiti uzorke flotacijske jalovine i agregata u sušnici na temperature od 105°C. Uzorak portlad cementa nije sušen.

Na uzorcima portland cementa (PC), flotacijskih jalovina (FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40) i agregata određene su zapreminske mase čvrstih čestica koje su prikazane u *Tabeli 11.1.3.1.* Dobijeni podaci korišćeni su kod projektovanja betonskih kompozita.

Tabela 11.1.3.1. Zapreminske mase čvrstih čestica polaznih sirovina

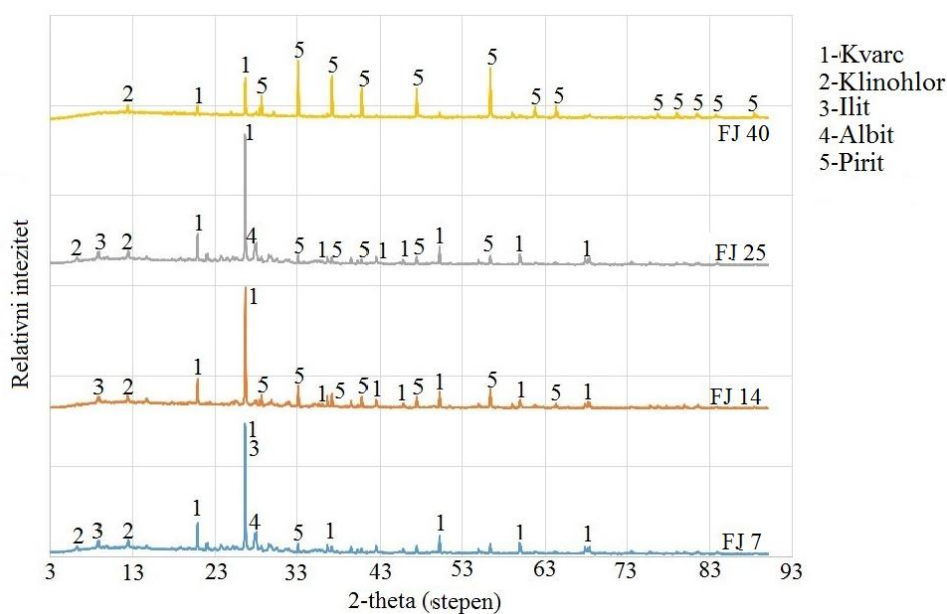
Oznaka uzorka	Zapreminska masa čvrstih čestica, [Mg/m ³]
PC	3,050
FJ-7	2,826
FJ-14	2,962
FJ-25	3,463
FJ-40	4,342
Agregat	2,708

Vrednosti zapreminskih masa čvrstih čestica kod uzoraka flotacijske jalovine kreće se od 2,826 [Mg/m³] uzorak flotacijske jalovine sa malim sadržajem sumpora (FJ-7) do 4,342 [Mg/m³] kod floatcijske jalovine sa visokim sadržajem sumpora (FJ-40).

Ova značajna razlika u zapreminskim masama čvrstih čestica povezana je sa promenljivim hemiskim i mineraloškim sastavom uzoraka flotacijske jalovine. Izmerene vrednosti zapreminskih masa čvrstih čestica, uzoraka flotacijskih jalovina, nalaze se u opsegu definisanih zapreminskih masa čvrstih čestica kvarca 2,650 [Mg/m³] i pirita 5,000 [Mg/m³] (Martins i sar., 2021).

11.1.4. Mineraloški sastav polaznih sirovina (XRD)

Rezultati rendgenske difrakcije (XRD) uzoraka flotacijske jalovine FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40, *Slika 11.1.4.1.*, i agregata, *Slika 11.1.4.2.*, potvrdili su prisustvo kristalnih faza u uzorcima. Minerali pirita, kvarca i klinohloru su identifikovani u svim uzorcima flotacijske jalovine. Uzorci FJ-7, FJ-14 i FJ-25 sadrže ilit, dok FJ-7 i FJ-25 dodatno sadrže albit, *Slika 11.1.4.1.*



Slika 11.1.4.1. XRD analiza flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40, (Đurđevac i sar., 2025).

U *Tabeli 11.1.4.1.* predstavljena je kvantitativna analiza minerala u uzorcima FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40. U ovom istraživačkom radu bitan mineral je sulfidni mineral pirita. Sumpor koji je prisutan u uzorcima flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 potiče iz minerala pirita. Kao što se može videti u *Tabeli 11.1.4.1.* sadržaj minerala pirita u uzorcima FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 je 3, 17, 31 i 82 mas.%, respektivno.

11.1.5. Hemijski sastav portland cementa i flotacijske jalovine

Rezultati hemijskih analiza, sadržaj oksida, ukupni sumpor i gubitak žarenjem, za portland cement i uzorke flotacijske jalovine FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 sumirani su u *Tabeli 11.1.5.1.*

Tabela 11.1.5.1. Hemijske analize portland cementa, FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40

Hemijski sastav, (mas.%)	Portland cement	FJ-7	FJ-14	FJ-25	FJ-40
SiO ₂	24,56	60,21	56,31	52,14	40,21
Al ₂ O ₃	4,85	17,68	14,61	8,99	4,66
Fe ₂ O ₃	3,87	9,21	16,76	29,44	45,45
CaO	62,59	4,49	4,56	2,83	0,67
K ₂ O	0,83	1,64	1,20	0,90	0,58
Na ₂ O	0,45	1,20	1,07	0,95	0,85
MgO	2,01	1,66	0,78	0,96	0,22
P ₂ O ₅	0,027	0,12	0,078	0,089	0,050
SO ₃	0,80	0,19	0,43	1,47	3,46
Ukupni S	0,32	7,56	13,84	25,02	39,82
Gubitak žarenjem	-	7,99	12,75	17,29	25,71

Karakterizacija uzoraka flotacijske jalovine kao pucolanskog materijala rađena je prema standardu SRPS EN 450-1:2014 (SRPS EN 450-1, 2014), koji utvrđuje zahteve za hemijska i fizička svojstva letećeg pepela za proizvodnju betona. Evropski standard za flotacijsku jalovinu još uvek nije utvrđen, zato je korišćen standard SRPS EN 450-1:2014. Sažeti rezultati hemijskih analiza, zahtevi relevantnog standard, SRPS EN 450-1:2014, i ispunjenost kriterijuma standarda dati su u *Tabeli 11.1.5.2.*

Kod svih uzoraka flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 zbir glavnih oksida, SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃, je veći od 80 mas.%, što je iznad minimalne vrednosti koju zahteva relevantni standard SRPS EN 450-1 (>70 mas.%) za pucolanske materijale, *Tabela 11.1.5.2.* Veći sadržaj reaktivnog silicijum dioksida (SiO₂) u uzorcima FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 ukazuje na veći potencijal reaktivnosti (Pantić i sar., 2023).

Prema relevantnom evropskom standardu, SRPS EN 450-1:2014, uzorak flotacijske jalovine FJ-7 ispunjava hemijske zahteve standarda i klasifikuje se kao *pucolan klase C*, *Tabela 11.1.5.2.* Ostali uzorci flotacijske jalovine, FJ-14, FJ-25 i FJ-40, ne ispunjavaju zahteve za karakterizaciju pucolanskih materijala, zbog visokih vrednosti gubitka žarenjem, 12,75; 17,29 i 25,71 mas.%; respektivno, *Tabela 11.1.5.2.*

Tabela 11.1.5.2. Ispunjenost zahteva standarda SRPS EN 450-1 uzoraka FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40

Svojstvo	Zahtev standarda	Ispunjenost zahteva			
		FJ-7	FJ-14	FJ-25	FJ-40
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ , [mas.%]	> 70,0	87,10	87,68	90,57	90,32
Sadržaj reaktivnog SiO ₂ , [mas.%]	≥ 25,0	Da	Da	Da	Da
Sadržaj reaktivnog CaO, [mas.%]	< 10,0	Da	Da	Da	Da
Ukupan sadržaj alkalija (Na ₂ O _{eq}), [mas.%]	< 5,0%	Da	Da	Da	Da
Hloridi (Cl ⁻), [mas.%]	< 0,10%	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*
Magnezijum oksid (MgO), [mas.%]	< 4,0%	Da	Da	Da	Da
Sadržaj sulfata (SO ₃), [mas.%]	< 3,0%	Da	Da	Da	Da
Fosfat (P ₂ O ₅), [mas.%]	< 5,0%	Da	Da	Da	Da
Gubitak žarenjem, [mas.%]	< 5,0% - klasa A	C	Ne	Ne	Ne
	< 7,0% - klasa B				
	< 9,0% - klasa C				

*n.d. – nije detektovano

11.1.6. Rezultati potencijala stvaranja kiselih eluata i ukupnog sumpora

Rezultati karakterizacije uzoraka flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 na osnovu potencijala za stvaranje kiselih drenažnih voda – static test i ukupnog sumpora u uzorcima prikazani su u Tabeli 11.1.6.1.

Tabela 11.1.6.1. Potencijal za stvaranje kiselih drenažnih voda i ukupni sumpor uzoraka flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 (Đurđevac i sar., 2025)

Statik test	FJ-7	FJ-14	FJ-25	FJ-40
AP, [CaCO ₃ kg/t]	236,25	432,50	781,88	1244,38
NP, [CaCO ₃ kg/t]	13,13	5,25	4,25	11,75
NNP, [CaCO ₃ kg/t]	-223,13	-427,25	-777,63	-1256,13
NP/AP	0,06	0,01	0,01	0,01
K ₂ O+CaO+MgO, [mas.%]	7,79	6,54	4,69	1,47
Karakterizacija uzorka	PAF*	PAF*	PAF*	PAF*
S, [mas.%]	7,56	13,84	25,02	39,82

AP – kiseli potencijal, NP – neutralizacioni potencijal, NNP – neto neutralizacioni potencijal, S – ukupni sumpor

*PAF – Ima potencijala za formiranje kiselih drenažnih voda (Potentially Acid Forming)

Analizom rezultata iz *Tabele 11.1.6.1.* može se zaključiti da uzorci flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 imaju potencijala za formiranje kiselih drenažnih voda (PAF). Jedan od ključnih elemenata koji utiču na formiranje kiselih drenažnih voda je *pirit*, koji je prisutan u svim uzorcima flotacijskih jalovina, jer tokom njegove oksidacije u prisustvu kiseonika i vode dolazi do formiranja kiseline i metala (da Silva i sar., 2023). Takođe, kod svih uzoraka je zabeležen nizak sadržaj *alkalnih oksida*, $K_2O+CaO+MgO < 8 \text{ mas\%}$, zbog čega uzorci imaju nizak potencijal za neutralizaciju kiseline (da Silva i sar., 2023). Kiseli potencijal uzoraka flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40, prilikom ugradnje u beton, ima negativan uticaj na kvalitet betona, dolazi do degradacije strukture betona. Potrebno je uraditi neutralizaciju sulfida iz flotacijske jalovine unutar betona.

Određivanjem ukupnog sumpora u uzorcima flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 utvrđena je stvarna koncentracija sumpora u uzorcima, radi uočavanja uticaja koncentracije sumpora na fizičko – mehaničke osobine betona tokom istraživačkog rada. Teorijski sadržaj sumpora u uzorcima FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 je 7, 14, 25 i 40 mas%, respektivno, dok su stvarne koncentracije 7,56; 13,84; 25,02 i 39,82 mas.%, respektivno.

11.1.7. Toksične karakteristike otpada (TCLP)

Na osnovu toksičnih karakteristika uzoraka flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 izvršena je klasifikacija uzoraka na opasni ili neopasni otpad. TCLP metodom su određene toksične karakteristike uzoraka. Parametri za ispitivanje toksičnosti uzoraka definisani su *Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, Prilog 10 – Lista parametara za ispitivanje otpada namenjenog odlaganju, član 1 – Parametri za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju* (“Službeni glasnik RS”, br, 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024).

Sumirani rezultati ispitivanja prikazani su u *Tabeli 11.1.7.1.*

Tabela 11.1.7.1. Toksične karakteristike uzoraka flotacijskih jalovina

Parametar, [mg/l]	FJ-7	FJ-14	FJ-25	FJ-40	Granične vrednosti koncentracija za neopasan otpad ¹⁾ , [mg/l]
Sb	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	15
As	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	5
Cu	4,9	16,9	2,9	1,2	25
Ba	0,080	0,063	0,061	0,036	100
Cd	0,004	0,041	<0,004	0,007	1
Mo	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	350
Ni	0,024	0,030	0,008	<0,007	20
Pb	0,27	0,15	0,080	1,0	5
Se	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	1
Cr	0,045	0,034	0,010	0,015	5
Zn	2,3	2,0	0,73	0,51	250
Hg	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0.2
V	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	24
Ag	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	5

¹⁾ Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, Prilog 10 Lista parametara za ispitivanje otpada namenjenog odlaganju, član 1 Parametri za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju (“Službeni glasnik RS”, br, 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024).

Upoređivanjem vrednosti rezultata ispitivanja i referentnih vrednosti propisanim relevantnim Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, može se zaključiti da se uzorci flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 klasifikuju kao **neopasan otpad**, što znači da prilikom odlaganja neće doći do zagađenja podzemnih i površinskih voda zbog čega neće imati štetnog uticaja na zdravlje ljudi i životnu sredinu.

11.1.8. Karakterizacija otpada i procednih voda sa deponije

Rezultati izluživanja neorganskih sastojaka, prema standard SRPS EN 12457-2:2008, iz uzoraka flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40 predstavljeni su u *Tabeli 11.1.8.1.*

Uporednom analizom rezultata ispitivanja i graničnih vrednosti propisanih *Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, Prilog 10 – Lista parametara za ispitivanje otpada namenjenog odlaganju, član 2 – Parametri za ispitivanje otpada i procednih voda iz deponija inertnog, neopasnog ili opasnog otpada*, (“Službeni glasnik RS”, br, 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024) utvrđeno je da uzorci flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14 i FJ-25 ispunjavaju kriterijume za **neopasni otpad**. Uzorak FJ-40 **ne ispunjava** uslove neopasnog otpada zbog niske pH vrednosti od 4,22, propisana granična vrednost za pH prema Pravilniku je >6. Zbog niske pH vrednosti uzorak FJ-40 može da formira kisele drenažne vode na deponiji.

Tabela 11.1.8.1. Rezultati izluživanja neorganskih supstanci i pH vrednost uzoraka
flotacijskih jalovina

Parametar, [mg/kg dm]	FJ-7	FJ-14	FJ-25	FJ-40	Granične vrednosti koncentracija u procednoj tečnosti prema testovima izluživanja L/S = 10 l/kg (SRPS EN 12457-2:2008), [mg/kg dm]		
					inertni otpad ¹⁾	neopasan otpad ²⁾	opasan otpad ³⁾
Sb	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	0,06	0,7	5
As	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,5	2	25
Cu	0,10	0,12	0,16	26	2	50	100
Ba	0,30	0,41	0,36	0,21	20	100	300
Cd	<0,04	<0,04	<0,04	0,07	0,04	1	5
Mo	0,16	0,15	0,08	<0,07	0,5	10	30
Ni	<0,07	0,08	0,07	0,11	0,4	10	40
Pb	<0,20	<0,20	<0,20	3,8	0,5	10	50
Se	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	0,1	0,5	7
Cr	<0,05	<0,05	<0,005	<0,05	0,5	10	70
Zn	0,17	2,4	2,3	9,3	4	50	200
Hg	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,01	0,2	2
SO ₄ ²⁻	18350	18024	17170	7890	1000	20000	50000
Cl ⁻	46,4	29,7	16,4	34,5	800	15000	25000
F ⁻	2,2	1,4	1,7	1,9	10	150	500
pH	6,82	6,80	6,74	4,22		>6	

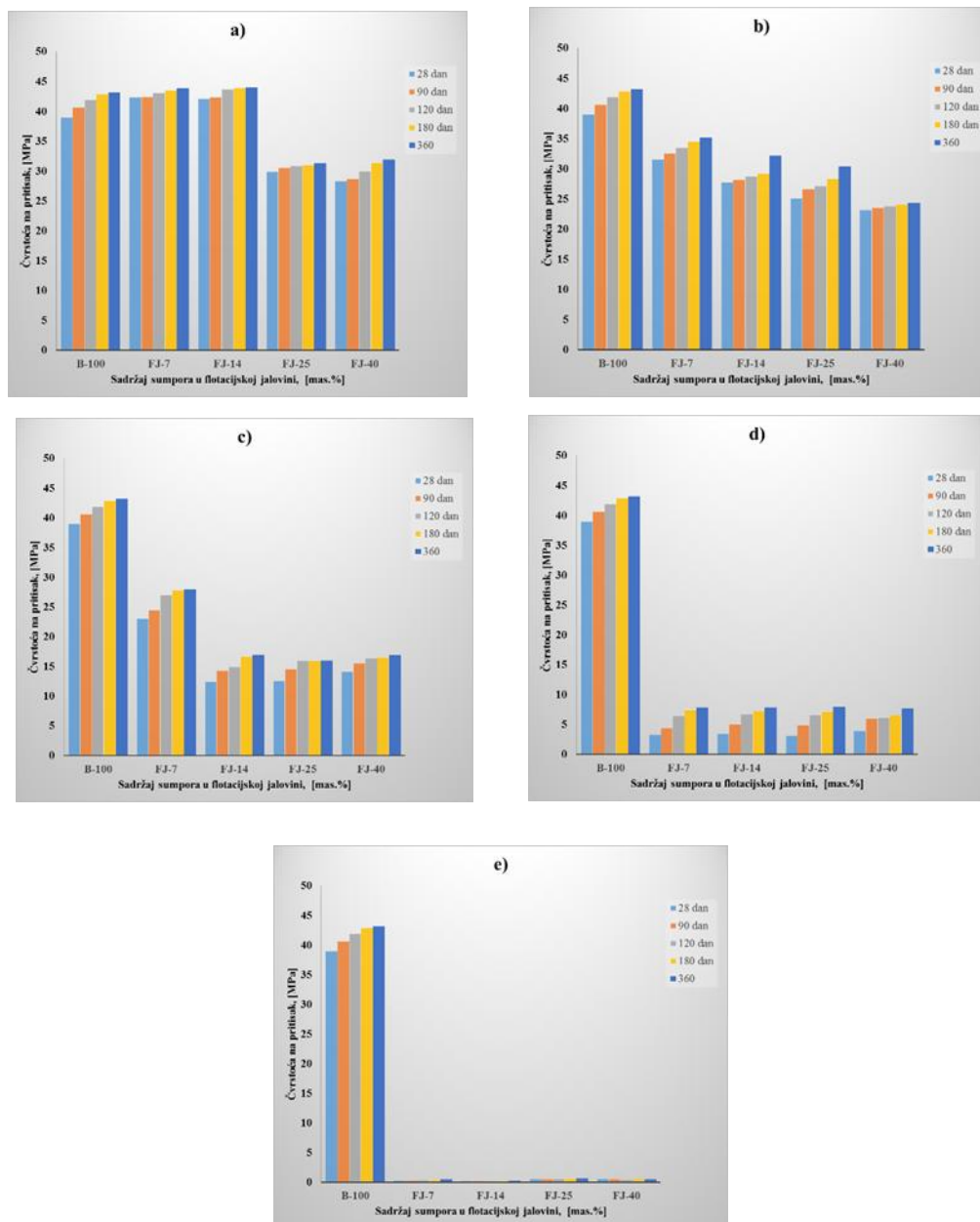
^{1), 2); 3)} Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, Prilog 10 – Lista parametara za ispitivanje otpada namenjenog odlaganju, član 2 – Parametri za ispitivanje otpada i procednih voda iz deponija inertnog, neopasnog ili opasnog otpada ("Službeni glasnik RS", br, 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024)

*dm – suva masa

11.2. Rezultati treće faze eksperimentalnog rada – Karakterizacija betonskih kompozita

11.2.1. Čvrstoća na pritisak

Mehaničke karakteristike, *čvrstoća na pritisak*, rađene su na kontrolnom uzorku *B100* (100% portland cement) i svim uzorcima betonskih kompozita koji su navedeni u *Tabeli 8.2.1*. Ispitivanje je rađeno u različitim vremenskim periodima očvršćavanja betonskih kompozita, 28, 90, 120, 180 i 360 dana. Analiza rezultata promene čvrstoće na pritisak rađena je na uzorcima sa istim sadržajem portland cementa i flotacijske jalovine, a različitim sadržajem sumpora u flotacijskoj jalovini, *Slika 11.2.1.1*. Čvrstoće na pritisak uzoraka betonskih kompozita *B1 (PC80-FJ20)*, *B2 (PC60-FJ40)*, *B3 (PC40-FJ60)*, *B4 (PC20-FJ80)* i *B5 (FJ-100)* upoređivane su sa vrednostima kontrolnog uzorka *B100*. Ovakvom analizom rezultata htelo se videti da li sumpor iz flotacijske jalovine izaziva degradaciju strukture betonskih kompozita tokom vremena očvršćavanja.



Slika 11.2.1.1. Dijagrami zavisnosti čvrstoće na pritisak i sadržaja sumpora u flotacijskoj jalovini u različitim vremenskim periodima očvršćavanja betona a) B1, b) B2, c) B3, d) B4 i e) B5.

Rezultati merenja i srednja vrednost čvrstoće na pritisak uzoraka B1, B2, B3, B4 i B5 prikazani su tabelarno, *Tabela 11.2.1.1.*, zbog bolje preglednosti i interpretacije rezultata i praćenja karakteristika uzoraka flotacijskih jalovina FJ-7, FJ-14, FJ-25 i FJ-40. U *Tabeli 11.2.1.1.* prikazana je standardna devijacija merenja, korišćen je nivo pouzdanosti od 95%. Za statističku analizu podataka primenjena je Studentova t-distribucija (t-test) sa stepenima slobode jednakim $n-1$. U našem slučaju, za pet merenja, stepen slobode je 4, a odgovarajuća t-vrednost na nivou pouzdanosti od 95% je 2,7764.

Tabela 11.2.1.1. Rezultati merenja i srednja vrednost čvrstoće na pritisak kontrolnog uzorka B-100 i uzoraka B1, B2, B3, B4 i B5 tokom perioda očvršćavanja

Beton sa različitim sadržajem sumpora		B1 (PC80-FJ20)					Srednja vrednost čvrstoće na pritisak, [MPa]	StDEV
		Čvrstoća na pritisak, [MPa]						
		28 dana	90 dana	120 dana	180 dana	360 dana		
B-100		38,97	40,68	41,88	42,87	43,21	41,52	2,151
B1/7		42,33	42,44	43,08	43,57	43,91	43,07	0,855
B1/14		42,15	42,36	43,68	43,91	44,01	43,22	1,109
B1/25		29,88	30,61	30,85	31,02	31,35	30,74	0,685
B1/40		28,38	28,74	29,95	31,39	31,97	30,09	1,961
Beton sa različitim sadržajem sumpora		B2 (PC60-FJ40)					Srednja vrednost čvrstoće na pritisak, [MPa]	StDEV
		Čvrstoća na pritisak, [MPa]						
		28 dana	90 dana	120 dana	180 dana	360 dana		
B-100		38,97	40,68	41,88	42,87	43,21	41,52	2,151
B2/7		31,55	32,57	33,51	34,55	35,20	33,48	1,826
B2/14		27,72	28,22	28,82	29,25	32,15	29,23	2,149
B2/25		25,13	26,65	27,15	28,32	30,43	27,54	2,460
B2/40		23,22	23,55	23,81	24,11	24,36	23,81	0,558
Beton sa različitim sadržajem sumpora		B3 (PC40-FJ60)					Srednja vrednost čvrstoće na pritisak, [MPa]	StDEV
		Čvrstoća na pritisak, [MPa]						
		28 dana	90 dana	120 dana	180 dana	360 dana		
B-100		38,97	40,68	41,88	42,87	43,21	41,52	2,151
B3/7		23,02	24,45	27,04	27,83	27,98	26,06	2,748
B3/14		12,49	14,32	14,90	16,66	16,97	15,07	2,270
B3/25		12,58	14,52	15,98	15,98	16,02	15,02	1,866
B3/40		14,09	15,54	16,42	16,55	16,91	15,90	1,404
Beton sa različitim sadržajem sumpora		B4 (PC20-FJ80)					Srednja vrednost čvrstoće na pritisak, [MPa]	StDEV
		Čvrstoća na pritisak, [MPa]						
		28 dana	90 dana	120 dana	180 dana	360 dana		
B-100		38,97	40,68	41,88	42,87	43,21	41,52	2,151
B4/7		3,30	4,40	6,46	7,48	7,89	5,91	2,465
B4/14		3,45	5,11	6,74	7,22	7,92	6,09	2,235
B4/25		3,15	4,91	6,61	7,16	7,93	5,95	2,382
B4/40		4,01	6,03	6,23	6,60	7,77	6,13	1,691
Beton sa različitim sadržajem sumpora		B5 (FJ100)					Srednja vrednost čvrstoće na pritisak, [MPa]	StDEV
		Čvrstoća na pritisak, [MPa]						
		28 dana	90 dana	120 dana	180 dana	360 dana		
B-100		38,97	40,68	41,88	42,87	43,21	41,52	2,151
B5/7		0,33	0,34	0,37	0,40	0,50	0,39	0,085
B5/14		0,25	0,26	0,28	0,24	0,26	0,26	0,018
B5/25		0,53	0,53	0,63	0,60	0,67	0,59	0,077
B5/40		0,61	0,57	0,47	0,51	0,54	0,54	0,067

Žuto: kontrolni uzorak; **Zeleno:** uzorak kod koga je 20 mas.% portland cementa zamenjeno flotacijskom jalovinom (flotacijska jalovina sa pucolanskim karakteristikama); **Roze:** uzorci kod kojih je čvrstoća na pritisak srazmerna učešću portland cementa (flotacijska jalovina sa osobinama filera).

Analizom rezultata iz *Tabele 11.2.1.1.* uočene su sledeće pravilnosti:

- srednje vrednosti čvrstoće na pritisak kontrolnog uzorka **B-100** i uzorka **B1/7** i **B1/14** su 41,52; 43,07 i 43,22 [MPa], respektivno. Kod uzorka **B1/7** i **B1/14** očekivalo se da će čvrstoća na pritisak biti 20 % manja od čvrstoće na pritisak uzorka **B-100** ($\approx 33,22$ MPa), zbog 20 % manjeg učešća portland cementa u uzorcima **B1/7** i **B1/14**. Kao što se vidi nije došlo do smanjenja čvrstoće na pritisak kod uzorka **B1/7** i **B1/14**, što znači da je 20 mas.% **FJ-7** i **FJ-14** zamenilo 20 mas.% portland cementa,
- srednja vrednost čvrstoće na pritisak kontrolnog uzorka **B-100** i uzorka **B2/7** su 41,52 i 33,48 [MPa], respektivno. Prema učešću portland cementa u uzorku, **B2/7** ima 60 mas.% portland cementa, očekuje se da čvrstoća na pritisak uzorka **B2/7** bude 40 % manja od čvrstoće na pritisak **B-100**. Rezultati ispitivanja su pokazali da čvrstoća na pritisak uzorka **B2/7** odgovara čvrstoći na pritisak uzorka sa 80 mas.% portland cementa, što znači da je došlo do zamene oko 20% portland cementa sa uzorkom flotacijske jalovine **FJ-7**,
- srednja vrednost čvrstoće na pritisak kontrolnog uzorka **B-100** i uzorka **B3/7** su 41,52 i 26,06 [MPa], respektivno. Uzorak **B3/7** ima 40 mas.% portland cementa, očekuje se da čvrstoća na pritisak uzorka **B3/7** bude 60 % manja od čvrstoće na pritisak **B-100**. Rezultati ispitivanja su pokazali da čvrstoća na pritisak uzorka **B3/7** odgovara čvrstoći na pritisak uzorka sa 60 mas.% portland cementa, što znači da je došlo do zamene oko 20% Portland cementa sa uzorkom flotacijske jalovine **FJ-7**,
- čvrstoće na pritisak uzorka **B1/25**, **B1/40**, **B2/14**, **B2/25**, **B2/40**, **B3/14**, **B3/25**, **B3/40**, **B4/7**, **B4/14**, **B4/25** i **B4/40** niže su od vrednosti kontrolnog uzorka **B-100** srazmerno smanjenju sadržaja portland cementa u betonskim kompozitima. Na primer:
 - srednja vrednost čvrstoće na pritisak uzorka **B1/25** (80 mas.% portland cementa) je 30,74 MPa, a kontrolnog uzorka **B-100** je 41,52 MPa; stoga sledi da je srednja vrednost čvrstoće na pritisak uzorka **B1/25** je 25,96% niža od kontrolnog uzorka **B-100**, što odgovara smanjenju učešća portland cementa za 20% u uzorku,
 - srednja vrednost čvrstoće na pritisak uzorka **B2/25** (60 mas.% portland cementa) je 27,54 MPa, a kontrolnog uzorka **B-100** je 41,52 MPa, pri čemu srednja vrednost uzorka **B2/25** je 33,67% niža od kontrolnog uzorka **B-100**, što odgovara smanjenju učešća portland cementa u uzorku od 40 mas.%,

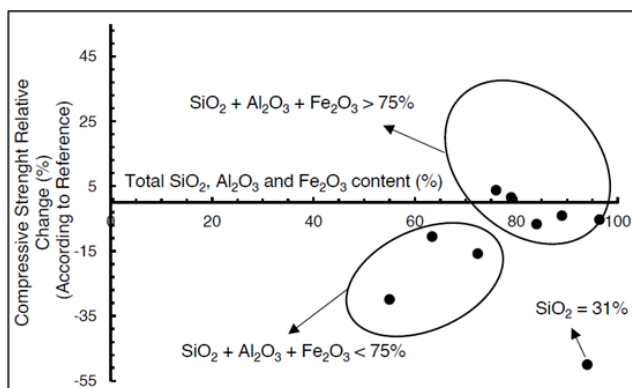
- srednja vrednost čvrstoće na pritisak uzorka **B3/25** (40 mas.% portland cementa) je 15,02 MPa, a kontrolnog uzorka **B-100** je 41,52 MPa, pri čemu je srednja vrednost čvrstoće na pritisak uzorka **B3/25** je 63,82% manja od kontrolnog uzorka **B-100**, što odgovara smanjenju učešća portland cementa u uzorku od 60 mas.%,
- srednja vrednost čvrstoće na pritisak uzorka **B4/25** (20 mas.% portland cementa) je 5,95 MPa, a kontrolnog uzorka **B-100** je 41,52 MPa, pri čemu je srednja vrednost čvrstoće na pritisak uzorka **B4/25** je 85,67% manja od kontrolnog uzorka **B-100**, što odgovara smanjenju učešća portland cementa u uzorku od 80 mas.%.

Prema prikazanim pravilnostima može se zaključiti da uzorak flotacijske jalovine *FJ-7* u uzorcima betonskog kompozita *B1*, *B2* i *B3* i uzorak flotacijske jalovine *FJ-14* u uzorku betonskog kompozita *B1* mogu zameniti 20 mas.% portland cementa. Dosadašnja svetska istraživanja karakteristika dopunskih cementnih materijala – flotacijske jalovine kao zamene portland cementa u betonima pokazala su da flotacijska jalovina može zameniti 20 mas.% portland cementa i 10 do 40 mas.% finog agregata (Adiguzel i sar., 2022). Da bi se flotacijska jalovina koristila kao dopunski cementni materijal koji će vršiti zamenu portland cementa u betonskim kompozitima potrebno je da ima pucolanske karakteristike koja se dokazuju po standardu SRPS EN 450-1:2014. U poglavlju 3.1.5. *Rezultati hemijskog sastava portland cementa i uzoraka flotacijskih jalovina* opisana je klasifikacija flotacijske jalovine prema kojoj je uzorak flotacijske jalovine *FJ-7* klasifikovan kao **pucolanski materijal clase C**, uzorak *FJ-14* ne klasifikuje se kao pucolanski materijal.

Istraživači Deniz Adiguzel i saradnici (Adiguzel i sar., 2022) formirali su dijagram zavisnosti relativne promene čvrstoće na pritisak u zavisnosti od zbira oksida u jalovini (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), *Slika 11.2.1.2.*, koji je pokazao da jalovine kod kojih je $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 75\%$ mogu imati čvrstoću na pritisak 10% manju do 5% veću od referentne vrednosti.

Zbir oksida SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 u uzorku flotacijske jalovine *FJ-14* iznosi 87,68% što prema Adiguzelovom dijagramu, *Slika 11.2.1.2.*, znači da se može očekivati da čvrstoća na pritisak može biti od 10% manja do 5% veća od referentnog uzorka. *FJ-14* ima visok procenat SiO_2 , 56,31%, koji reaguje sa portlanditom ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) i formiraju kalcijum-silikatni hidrat (C-S-H gel) koji je odgovoran za mehanička svojstva betona (Adiguzel i sar., 2022).

Sumpor, koji se nalazi u flotacijskoj jalovini, reaguje sa produktima hidratacije trikalcijum-aluminatom (C_3A) formirajući etringit i gips, koji dovode do širenja betona i povećanja zapremine, što negativno utiče na mehanička svojstva betona (Adiguzel i sar., 2022). Kod uzoraka B1/7, B1/14, B2/7 i B3/7 nije došlo do formiranja etringita, što je dokazala XRD analiza, Slika 11.2.2.1.



Slika 11.2.1.2. Uticaj zbira oksida SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 na čvrstoću na pritisak (Adiguzel i sar., 2022).

Uzorci flotacijske jalovine koji nemaju pucolanske karakteristike, *FJ-14*, *FJ-25* i *FJ-40*, karakterišu se kao inertna punila u betonskim kompozitima. Pod pojmom punila podrazumevaju se čestice maksimalne veličine $250\ \mu m$ i da su inertne, ali nisu bez uticaja (Sigvardsen i sar., 2018; Moosberg-Bustnes i sar., 2004). Punila mogu da ispune intergranularni prostor između cementnih zrna u betonu, na taj način se smanjuje poroznost a povećava čvrstoća na pritisak betona (Wang i sar., 2020). Ovo je poznato kao efekat punjenja. Punila mogu služiti i kao mesta nukleacije za hidrate cementa. Ova osobina zavisi od veličine čestice i razvija se u ranoj fazi očvršćavanja (Sigvardsen i sar., 2018; Moosberg-Bustnes i sar., 2004; Ye i sar., 2007; Deschner i sar., 2012; Nonat i sar., 1994; Lawrence i sar., 2005).

U uzorcima flotacijske jalovine *FJ-7*, *FJ-14*, *FJ-25* i *FJ-40* sadržaj frakcija manjih od $250\ \mu m$ je 59.50, 91.70, 89.50 i 97.40 mas.%, respektivno, Slika 11.1.1.1. Uzorci ***FJ-14***, ***FJ-25*** i ***FJ-40*** ispunjavaju uslove inertnog filera, zbog visokog sadržaja frakcija manjih od $250\ \mu m$.

Kod uzoraka betonskog kompozita ***B5 (FJ-100)*** nije očekivana pravilnost za čvrstoću na pritisak, kao kod prethodnih uzoraka, jer su uzorci projektovani da 100 mas.% portland cementa bude zamenjeno flotacijskom jalovinom. Zbog odsustva cementa u betonskim kompozitima nije došlo do reakcije hidratacije cementa i formiranja hidrata, C-S-H gela i portlandita, koji su glavni nosioci čvrstoće na pritisak betonskih kompozita.

11.2.2. Rezultati rendgenske difrakcione analize (XRD) betonskih kompozita

Semi-kvantitativnom XRD analizom betonskih kompozita *B1 (PC80-FJ20)*, *B2 (PC60-FJ40)*, *B3 (PC40-FJ60)* i *B4 (PC20-FJ80)* određen je mineraloški sastav uzoraka i potvrđeno je prisustvo minerala portlandita (Ca(OH)_2), kalcita (CaCO_3), kvarca (SiO_2), dolomita ($\text{CaMg(CO}_3)_2$) i pirita (FeS_2). Metoda je pokazala da u betonskim kompozitima nije došlo do formiranja sulfatnih minerala, gipsa (CaSO_4) i etingita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$), što potvrđuje da je izvršena neutralizacija sulfidnih jona.

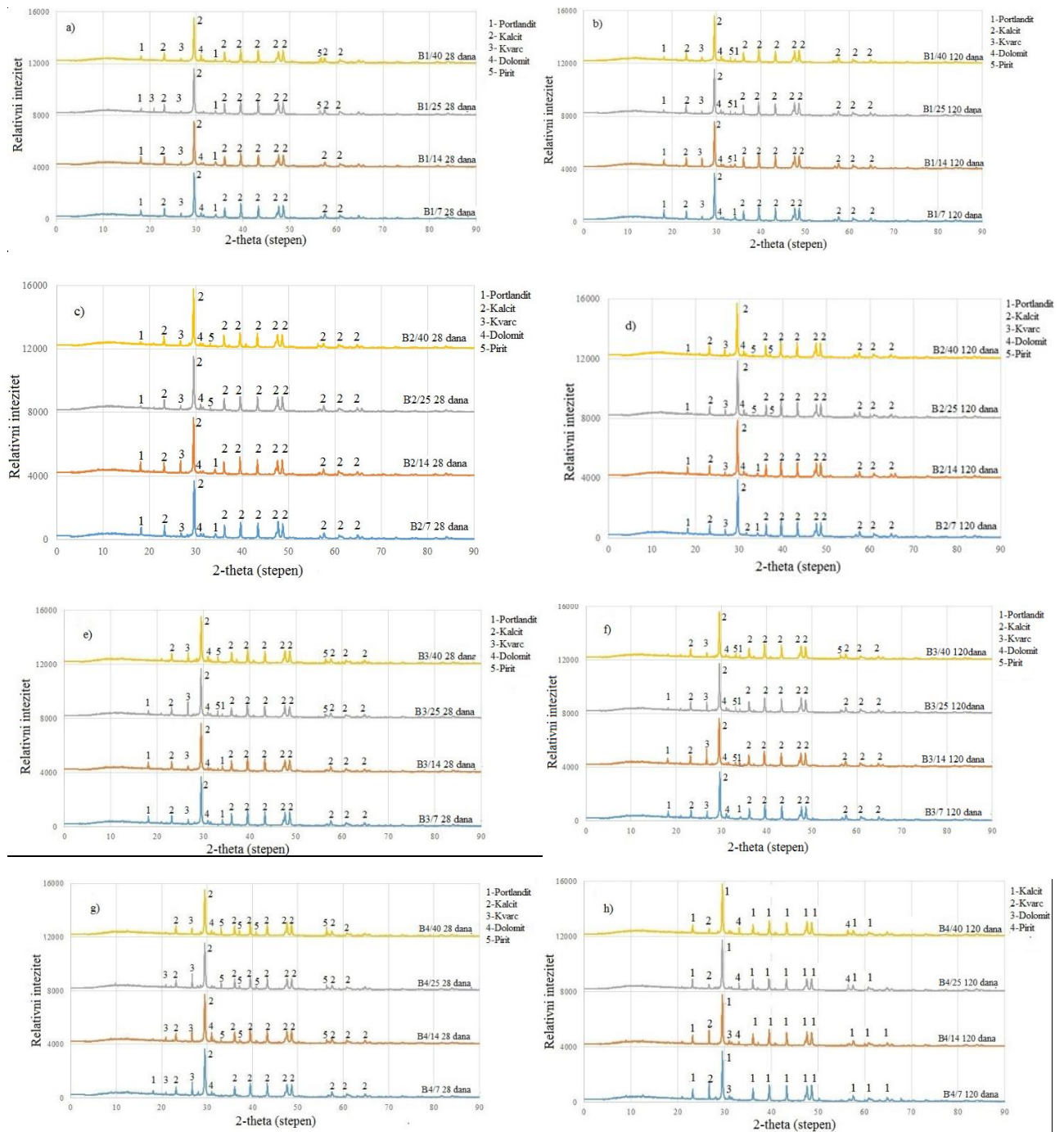
Na *Slici 11.2.2.1.* predstavljeni su uporedni dijagrami mineraloškog sastava betonskih kompozita *C1*, *C2*, *C3* i *C4* sa različitim koncentracijama sumpora u flotacijskoj jalovini, *FJ-7*, *FJ-14*, *FJ-25* i *FJ-40*, nakon 28 i 120 dana očvršćavanja.

U betonskim kompozitima *B1 (PC80-FJ20)*, 20 mas.% portland cementa zamenjeno je flotacijskom jalovinom, *Slika 11.2.2.1. (a) i (b)*, došlo je do formiranja produkta hidratacije cementa – portlandita. Prema Šestoperovu (Grdić i sar., 2011) najviše 10 mas.% portlandita se formira tokom hidratacije cementa u betonu. U uzorcima su prisutni i minerali kalcita, kvarca i dolomita. Kalcit i dolomit su strukturni minerali krečnjačkog agregata, dok se kvarc nalazi u flotacijskoj jalovini. U uzorcima *B1/25* i *B1/40*, nakon 28 dana, i *B1/14*, *B1/25* i *B1/40*, nakon 120 dana, uočeno je prisustvo pirita, u koncentraciji od 1 – 2 mas.%, što se i očekivalo zbog visoke koncentracije sumpora u betonu.

Mineraloški sastav betonskog kompozita *B2 (PC60-FJ40)*, 40 mas.% portland cementa zamenjeno je flotacijskom jalovinom, *Slika 11.2.2.1. (c) i (d)*, isti je kao kod betonskog kompozita *B1 (PC80-FJ20)*.

Kod uzoraka betonskih kompozita *B3 (PC40-FJ60)*, 60 mas.% portland cementa zamenjeno je flotacijskom jalovinom, *Slika 11.2.2.1. (e) i (f)*, detektovan je produkt hidratacije cementa – portlandit, osim kod uzorka *B2/40*. U uzorku *B2/40* nije došlo do formiranja portlandita zbog nedovoljne količine cementa koja bi formirala portlandit tokom procesa hidratacije i veće koncentracije sulfida u betonskom kompozitu (Koohestani i sar., 2016; Koohestani i sar., 2017; Dong i sar., 2019). Kod uzorka *B2/40* očekuje se manja čvrstoća na pritisak, u odnosu na kontrolni uzorak *B100*, zato što nije došlo do formiranja portlandita. U uzorcima koji imaju veće koncentracije sumpora *B2/25* i *B2/40*, nakon 28 dana, i *B2/14*, *B2/25* i *B2/40*, nakon 120 dana, uočen je sulfidni mineral pirit.

Kod uzoraka betonskih kompozita *B4 (PC20-FJ80)*, 80 mas.% portland cementa zamenjeno je flotacijskom jalovinom, *Slika 11.2.2.1. (g) i (h)*, nisu detektovani proizvodi hidratacije cementa, osim kod uzorka *B4/7* nakon 28 dana. Razlog odsustva produkta hidratacije cementa je isti kao i kod uzorka *B3*, nedovoljna količina cementa i veća koncentracija sulfida u uzorcima betonskog kompozita. Prisustvo sulfidnog minerala pirita evidentno je u svim uzorcima osim kod *B3/7* nakon 28 i 120 dana. Kod uzoraka betonskog kompozita *B4* očekuje se najmanja čvrstoća na pritisak u odnosu na kontrolni uzorak *B100*, zbog odsustva portlandita u uzorcima.

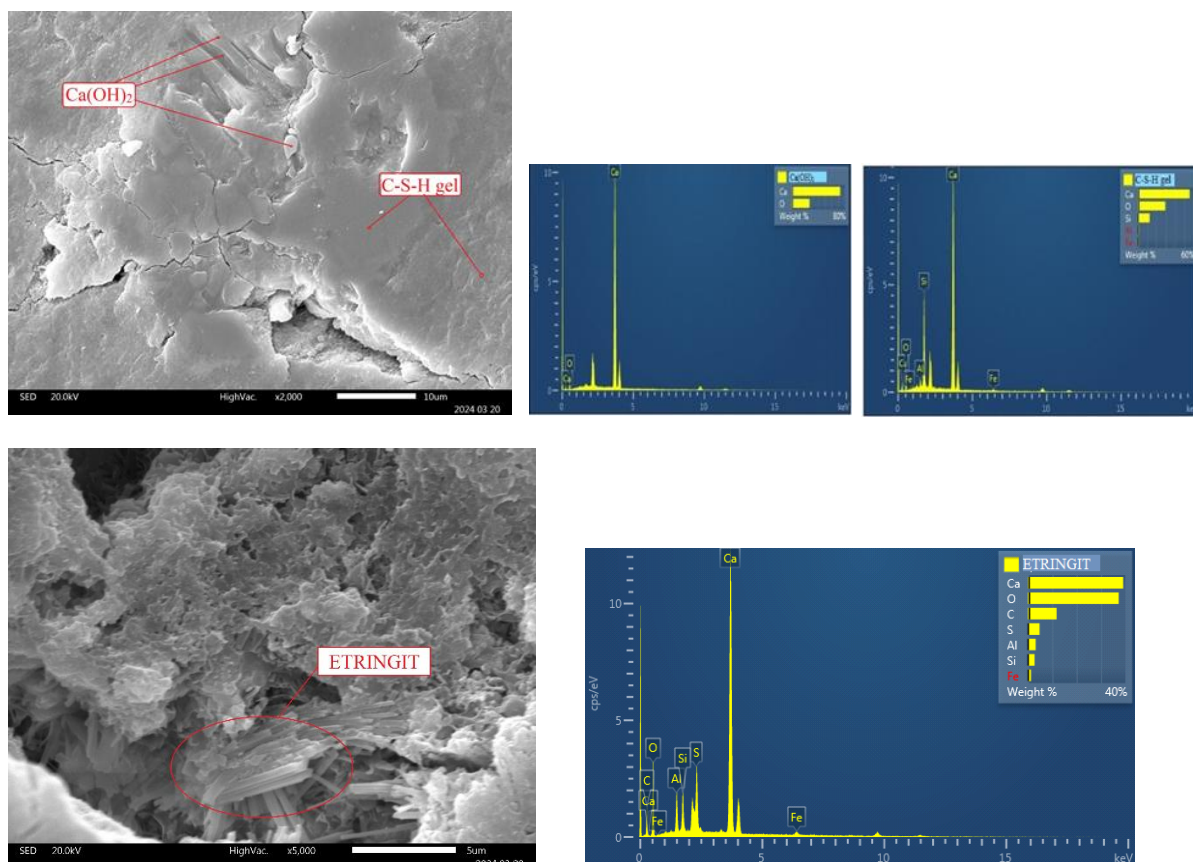


Slika 11.2.2.1. XRD analiza uzoraka: B1/7, B1/14, B1/25 i B1/40 nakon a) 28 dana i b) 120 dana; B2/7, B2/14, B2/25 i B2/40 nakon c) 28 dana i d) 120 dana; B3/7, B3/14, B3/25 i B3/40 nakon e) 28 dana i f) 120 dana i B4/7, B4/14, B4/25 i B4/40 nakon g) 28 dana i h) 120 dana.

11.2.3. Mikrostrukturna analiza (SEM)

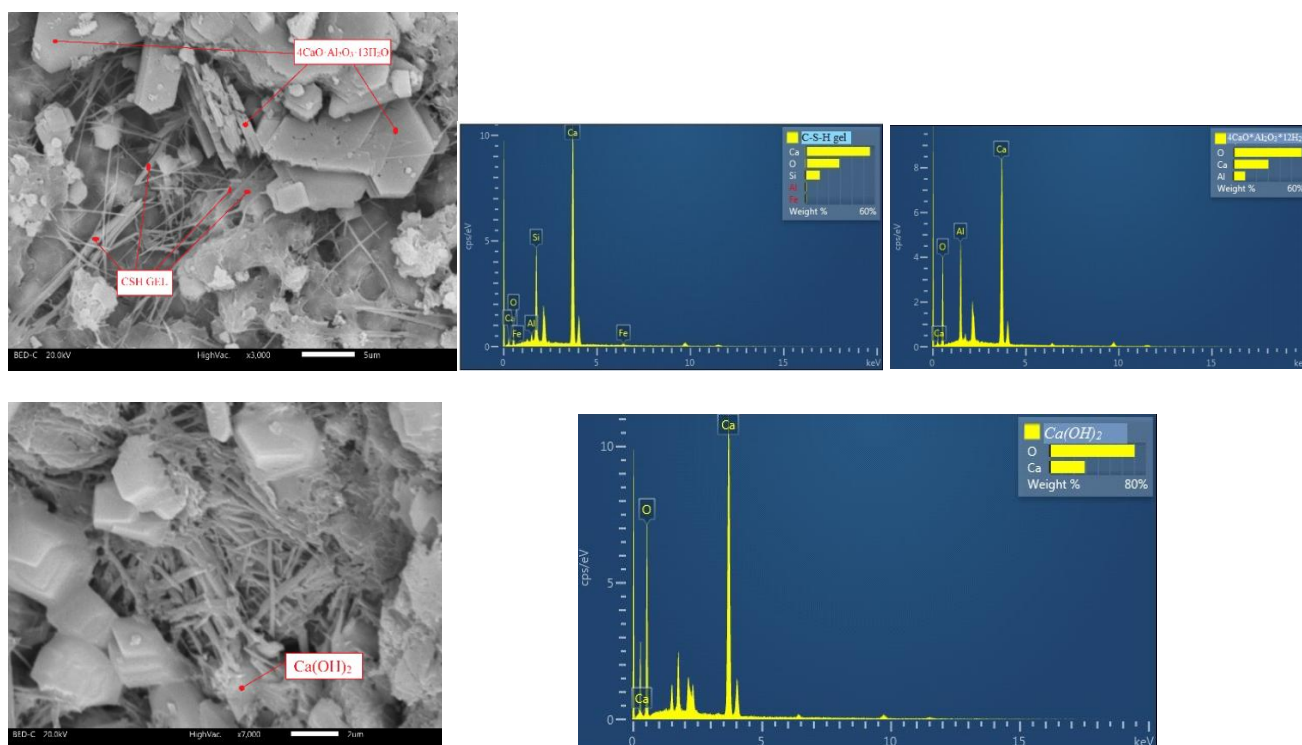
Primenom SEM-EDS analize utvrđena je morfologija i hemijski sastav kontrolnog uzorka *B100* i betonskih kompozita *B3/7* i *B3/25*.

SEM-EDS analiza kontrolnog uzorka *B100* pokazala je prisustvo produkata hidratacije cementa: tobermorita (*C-S-H gel*), portlandita (Ca(OH)_2) i etringita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$), Slika 11.2.3.1. Kao što se može videti na Slici 11.2.3.1., produkti hidratacije se formiraju u šupljinama i porama betonske matrice, čime se smanjuje poroznost i doprinosi razvoju kompaktne mikrostrukture betona (Saedi i sar., 2022).



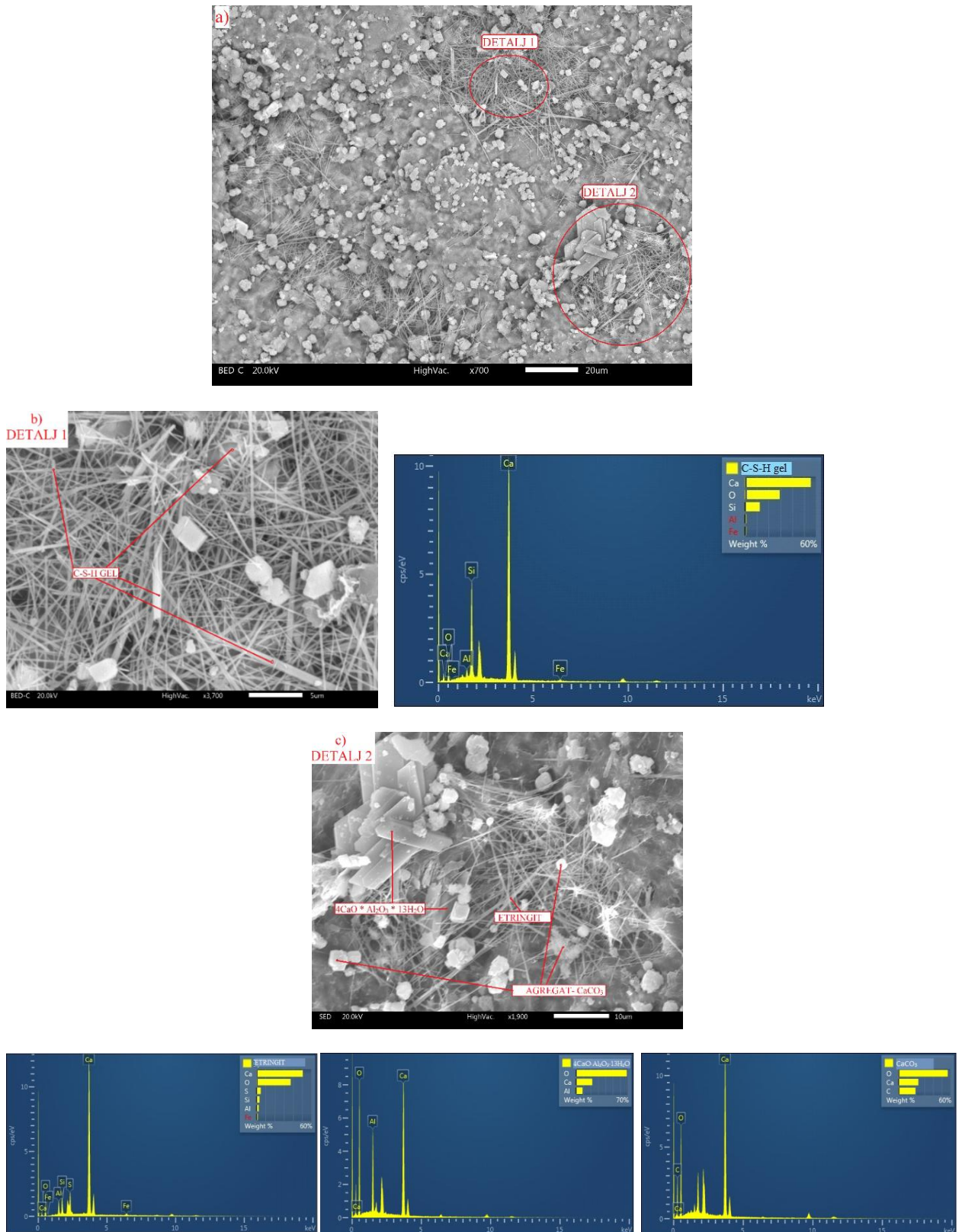
Slika 11.2.3.1. SEM slika i EDS analiza kontrolnog uzorka betona *B100*.

SEM-EDS analiza rađena je na uzorku betonskog kompozita *B3 (PC40-FJ60)*, *B3/7*, kod koga je flotacijska jalovina pokazala osobinu da može da zameni 20 mas.% portland cementa u kompozitu betona, analiza rezultata čvrstoće na pritisak tokom vremena očvršćavanja. Morfološka struktura uzorka *B3/7* ukazuje na prisustvo produkta hidratacije: tobermorita (*CSH gel*), portlandita (Ca(OH)_2) i tetrakalcijum – aluminat – hidrata ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$) i slične je morfološke strukture kao kontrolni uzorak *B100*, Slika 11.2.3.2.



Slika 11.2.3.2. SEM slika i EDS analiza uzorka *B3/7*.

Uzorak betonskog kompozita *B3 (PC40-FJ60)*, *B3/25*, uzet je kao reprezentativni uzorak za SEM-EDS analizu zbog izražene pravilnosti smanjenja čvrstoće na pritisak proporcionalno procentu cementa u betonskom kompozitu. U uzorku betonskog kompozita *B3/25* flotacijska jalovina ima ulogu filera. Analiziranjem uzorka *B3/25* predstavljena je morfologija betona i uticaj sumpora na hidrataciju cementa. SEM-EDS analiza je pokazala da je struktura uzorka homogena, bez pukotina i šupljina, sa pratećim produktima hidratacije cementa: tobermoritom (*C-S-H gel*), portlandit (Ca(OH)_2) i tetrakalcijum – aluminat – hidratom ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$) i bez uticaja sumpora na formiranje produkata hidratacije i stvaranje novih jedinjenja, Slika 11.2.3.3.



Slika 11.2.3.3. SEM slika i EDS analiza betonskog kompozita B3 (a), sa detaljima 1 (b) i 2 (c), (Đurđevac i sar., 2025).

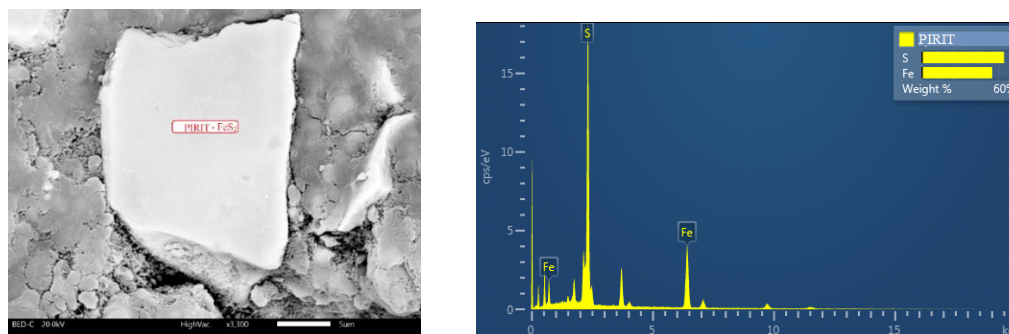
Tokom hidratacije alita (C_3S) i belita (C_2S) dolazi do formiranja igličaste strukture *CSH gela* (Wang i sar., 2020) i pločaste strukture *portlandita*, *Slika 11.2.3.3. (b)*. Prema Bušatliću (Bušatlić i sar., 2020), CSH gel i portlandit zauzimaju oko 50 – 60 mas.% i 20 – 25 mas.% zapremine očvršle hidratirane cementne paste, respektivno. CSH gel je amorfna faza (Geng i sar., 2024) koja utiče na mehaničke karakteristike cementnih materijala (Wang i sar. 2021). CSH gel i portlandit, tokom hidratacije cementa, popunjavaju šupljine koje su bile ispunjene vodom, zbog čega se smatra vezivnom fazom cementne paste. Mohamed i saradnici (Mohamed i sar., 2015) došli su do saznanja da fine frakcije agregata krečnjaka predstavljaju tačke nukleacije za formiranje CSH gela i portlandita. Fine čestice iz flotacijske jalovine takođe predstavljaju mesta nukleacije za formiranje produkta hidratacije cementa (Zunino i sar., 2016).

Hidratacijom trikalcijum – aluminata (C_3A) u prisustvu gipsa ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) nastaje kristal *etringita* ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) čija duga igličasta struktura ispunjava pore i šupljine u betonu, *Slika 11.2.3.3. (c)*.

Još jedan proizvod hidratacije trikalcijum – aluminata (C_3A) u prisustvu portlandita i pri niskoj koncentraciji sulfatnih jona (0,296 g SO_3 /1 g C_3A) (Bušatlić i sar., 2020) je *tetrakalcijum – aluminat hidrat* ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ ili C_4AH_{13}), *Slika 11.2.3.3. (c)*. Ova reakcija hidratacije dovodi do brzog i nepovratnog očvršćavanja cementne paste. Prema Grdiću (Grdić, 2011), struktura hidrata tetrakalcijum – aluminata je nestabilni pločasti heksagonalni kristal koji postepeno prelazi u viši stabilni kubni oblik *trikalcijum – aluminat heksahidrat* (C_3AH_6).

Prikazana morfologija uzorka betonskog kompozita *B3/25* ukazuje na homogenu strukturu, čime je smanjena poroznost, *Tabela 11.2.4.1.*, i smanjena difuzija kiseonika i vode kroz beton i na taj način sprečena oksidacija pirita iz jalovine. SEM i XRD analiza potvrdile su da nije došlo do formiranja novih jedinjenja tokom očvršćavanja betona, što ukazuje da nije došlo do oksidacije pirita u betonu.

Na *Slici 11.2.3.4.* prikazano je neoštećeno zrno minerala pirita u uzorku betonskog kompozita *B3/25*, što ukazuje da nije došlo do oksidacije pirita, usled prisustva kiseonika i vode u betonskom kompozitu, i erozije minerala usled dejstva bakterija. Sampson i saradnici (Sampson i sar., 2000) objasnili su da prisustvo bakterije *Thiobacillus ferrooxidans*, katalizator oksidacije pirita, na površini pirita uzrokuje eroziju minerala.



Slika 11.2.3.4. SEM slika i EDS analiza piritnog zrna u uzorku B3/25.

11.2.4. Poroznosti betonskih kompozita

Poroznost betona rađena je na uzorcima betonskih kompozita *B1*, *B2*, *B3* i *B4* sa najnižim, 7 mas%, i najvišim, 40 mas%, koncentracijama sumpora i upoređena je sa čvrstoćom na pritisak istih uzoraka. Rezultati zavisnosti poroznosti betona i čvrstoće na pritisak istih uzoraka prikazani su u *Tabeli 11.2.4.1*. Upoređivanjem dobijenih vrednosti poroznosti uzoraka betonskih kompozita *B1*, *B2*, *B3* i *B4* sa vrednostima poroznosti poroznog betona, gde je poroznost 15 – 30% (Pervious Concrete: Guideline to Mixture Proportioning, 2026), možemo zaključiti da uzorci betonskih kompozita ne spadaju u grupu poroznih betona.

Poroznost definiše jednu od najznačajnijih strukturnih karakteristika betona – homogenost koja određuje mehanička svojstva uzorka, tačnije čvrstoću na pritisak. Analizom rezultata poroznosti uzoraka *B1*, *B2*, *B3* i *B4* uočena je pravilnost da je poroznost uzoraka obrnuto proporcionalna čvrstoći na pritisak istih uzoraka, što znači što je poroznost manja veća je čvrstoća na pritisak istih uzoraka i bolja je homogenost uzoraka. U uzorcima betonskih kompozita *B1*, *B2*, *B3* i *B4* homogenost je postignuta formiranjem proizvoda hidratacije cementa, proporcionalnim učešćem cementa u uzorku, tobermorita (*CSH gel*), neutralizacijom sumpora u uzorcima pomoću agregata krečnjaka i osobine flotacijske jalovine, zbog visokog procenta frakcija manjih od 250 μm , da deluje kao punilo (filer) u uzorku. Mala poroznost i dobra homogenost uzoraka betonskih kompozita sprečila je difuziju vode i kiseonika kroz uzorke i na taj način sprečena je oksidacija pirita u uzorcima.

Tabela 11.2.4.1. Uporedna tabela poroznosti i čvrstoće na pritisak uzoraka betonskih kompozita.

Uzorak		Poroznost, [%]	Poroznost StDev	Srednja vrednost čvrstoće na pritisak, [MPa]	StDev
B1 (PC80-FJ20)	B1/7	3,24	1,331	43,07	2,151
	B1/40	6,61	1,530	30,09	1,961
B2 (PC60-FJ40)	B2/7	5,40	1,223	33,48	1,826
	B2/40	6,36	1,314	23,81	0,558
B3 (PC40-FJ60)	B3/7	6,82	1,594	26,06	2,748
	B3/40	8,76	1,004	15,90	1,404
B4 (PC20-FJ80)	B4/7	9,08	1,783	5,91	2,151
	B4/40	9,56	1,706	6,13	1,691

11.2.5. Procena potencijala stvaranja kiselih eluata (Statik test) i ukupnog sumpora

Jedna od hipoteza ovog istraživačkog rada je neutralizacija kiselosti flotacijske jalovine u uzorcima betonskih kompozita upotrebom agregata krečnjaka. Osnovni mineral krečnjaka je kalcit ($CaCO_3$), koji je najčešće korišćen mineral za neutralizaciju kiselosti flotacijske jalovine (Saedi i sar., 2023). Statik test je rađen na reprezentativnim uzorcima betonskih kompozita *B4 (PC20-FJ80)* sa različitim koncentracijama sumpora 7, 14, 25 i 40 mas.% nakon 28 i 120 dana očvršćavanja, *Tabela 11.2.5.1.* i *Tabela 11.2.5.2.*, respektivno. Da bi uzorak bio okarakterisan kao uzorak koji *nema potencijala za stvaranje kiseline (NAF – not acide – forming)*, potrebno je da $NNP > 20$ i $NP/AP > 3$ (Karlsson i sar., 2018).

U *Tabeli 11.2.5.1.* prikazani su rezultati ispitivanja uzoraka betonskih kompozita *B4/7*, *B4/14*, *B4/25* i *B4/40* nakon 28 dana očvršćavanja. Izmerene vrednosti neto neutralizacionog potencijala ($NNP > 20$) i odnos neutralizacionog i kiselog potencijala ($NP/AP > 3$), što ispunjava uslove materijala koji *nema potencijala za stvaranje kiseline (NAF)*.

Tabela 11.2.5.1. Potencijal za stvaranje kiselih drenažnih voda i ukupni sumpor uzoraka betonskih kompozita B4/7, B4/14, B4/25 i B4/40 nakon 28 dana

Uzorak	S, (mas%)	AP, (CaCO ₃ kg/t)	NP, (CaCO ₃ kg/t)	NNP, (CaCO ₃ kg/t)	NP/AP	Karakterizacija uzorka
B4/7	1,58	49,38	982,70	933,33	19,90	NAF*
B4/14	2,45	76,56	911,23	834,66	11,90	NAF*
B4/25	4,95	154,06	731,60	577,54	4,75	NAF*
B4/40	7,00	218,75	714,98	496,23	3,27	NAF*

AP – kiseli potencijal, NP – neutralizacioni potencijal, NNP – neto neutralizacioni potencijal, S – ukupni sumpor

*NAF – Nema potencijala za formiranje kiselih drenažnih voda (Not Acid Forming)

Nakon 120 dana očvršćavanja uzoraka betonskog kompozita B4 (PC20-FJ80), Tabela 11.2.5.2., vrednosti NNP i NP/AP su nešto veće u odnosu na Tabelu 11.2.5.1. i ispunjavaju zahteve materijala koji **nema potencijala za stvaranje kiseline (NAF)**.

Tabela 11.2.5.2. Potencijal za stvaranje kiselih drenažnih voda i ukupni sumpor uzoraka betonskih kompozita B4/7, B4/14, B4/25 i B4/40 nakon 120 dana

Uzorak	S, (mas%)	AP, (CaCO ₃ kg/t)	NP, (CaCO ₃ kg/t)	NNP, (CaCO ₃ kg/t)	NP/AP	Karakterizacija uzorka
B4/7	0,92	28,75	1212,23	1320,75	42,16	NAF*
B4/14	1,65	51,56	1030,58	1197,94	19,99	NAF*
B4/25	3,02	94,38	875,10	980,63	9,27	NAF*
B4/40	5,62	175,63	734,85	559,38	4,18	NAF*

AP – kiseli potencijal, NP – neutralizacioni potencijal, NNP – neto neutralizacioni potencijal, S – ukupni sumpor

*NAF – Nema potencijala za formiranje kiseline (Not Acid Forming)

Upoređivanjem rezultata iz Tabele 11.2.5.1. i 11.2.5.2. primetno je **smanjenje koncentracije sumpora** u uzorcima betonskih kompozita, tokom vremena očvršćavanja, i **povećanje neto neutralizacionog potencijala (NNP)**, što ukazuje da je **postignuta neutralizacija sumpora** u uzorcima betonskih kompozita upotrebom agregata krečnjaka.

Da bi se potvrdila reakcija neutralizacije sumpora u betonskom kompozitu, urađen je static test na uzorku B5/40 (FJ100), rezultati ispitivanja dati su u Tabeli 11.2.5.3. Komponente uzorka su agregat krečnjaka i flotacijska jalovina sa 39,82 mas.% sumpora, uzorak ne sadrži portland cement. Neto neutralizacioni potencijal uzorka je 497,69 [CaCO₃ kg/t], uslov je $NNP > 20$, i odnos neutralizacionog potencijala i kiselog potencijala je 3,18, uslov je $NP/AP > 3$, što ukazuje da materijal **nema potencijala za stvaranje kiseline (NAF)**.

Tabela 11.2.5.3. Potencijal za stvaranje kiselih drenažnih voda i ukupni sumpor uzorka betonskog kompozita B5/40 nakon 28 dana

Uzorak	S, (mas%)	AP, (CaCO ₃ kg/t)	NP, (CaCO ₃ kg/t)	NNP, (CaCO ₃ kg/t)	NP/AP	Karakterizacija uzorka
B5/40	7,29	227,81	725,50	497,69	3,18	NAF*

AP – kiseli potencijal, NP – neutralizacioni potencijal, NNP – neto neutralizacioni potencijal, S – ukupni sumpor

*NAF – Nema potencijala za formiranje kiseline (*Not Acid Forming*)

U istraživačkom radu, da bi se pratio proces neutralizacije sumpora u betonskim kompozitima bilo je potrebno raditi analizu **ukupnog sumpora u uzorcima betonskih kompozita B1, B2, B3, B4 i B5** tokom vremena očvršćavanja, 28 i 120 dana, Tabela 11.2.5.4. Rezultati su pokazali da je koncentracija sumpora u betonskom kompozitu daleko manja od koncentracije sumpora u flotacijskoj jalovini. Na primer: kod uzorka B4/40 (PC20-FJ80) koncentracija sumpora u flotacijskoj jalovini je 39,82 mas.%, dok je koncentracija sumpora u betonskom kompozitu nakon 28 dana 7,00 mas.% i nakon 120 dana 5,62 mas.%. Koncentracija sumpora u betonskim kompozitima mala je zbog različitog učešća flotacijske jalovine u uzorcima i procesa neutralizacije koji se odvija između agregata krečnjaka i sumpora.

Tabela 11.2.5.4. Koncentracija sumpora u betonskim kompozitima

Uzorak		Koncentracija sumpora nakon 28 dana, [mas.%]	Koncentracija sumpora nakon 120 dana, [mas.%]
PC80-FJ20	B1/7	0,45	0,37
	B1/14	0,86	0,58
	B1/25	1,12	1,07
	B1/40	1,83	1,46
PC60-FJ40	B2/7	0,86	0,62
	B2/14	1,28	0,85
	B2/25	2,25	1,76
	B2/40	3,49	2,21
PC40-FJ60	B3/7	1,28	0,78
	B3/14	1,93	1,25
	B3/25	3,42	2,46
	B3/40	5,35	3,55
PC20-FJ80	B4/7	1,58	0,92
	B4/14	2,45	1,65
	B4/25	4,95	3,02
	B4/40	7,00	5,62
FJ100	B5/7	1,82	1,06
	B5/14	3,27	2,85
	B5/25	5,63	4,04
	B5/40	8,76	7,12

11.3. Rezultati četvrte faze istraživačkog rada – Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka urađena je na rezultatima čvrstoće na pritisak za različite tipove betonskih kompozita, *Tabela 11.2.1.1.*

Pre početka statističke obrade utvrđena je normalnost raspodele varijable korišćenjem *Shapiro – Wilk testa*, prema kome ako je realizovani nivo značajnosti (Sig./p) veći od 0.05 pretpostavka o normalnosti je potvrđena (Manasijević, 2011). Realizovani nivo značajnosti (Sig./p) kod svih tipova betona veći je od 0,05, pa se zaključuje da promenljiva rezultata čvrstoće na pritisak ima normalnu raspodelu za sve tipove betona.

Nulta hipoteza testa (H_0) je “*sve čvrstoće na pritisak različitih tipova betona su iste*”.

Nivo značajnosti testa α je 0,05, odluku da li ćemo H_0 odbaciti ili ne donećemo upoređivanjem p-vrednosti sa rizikom α . Ako je $p \leq \alpha$, H_0 ćemo odbaciti (“*čvrstoće na pritisak različitih tipova betona su različite*”), a ako je $p > \alpha$, H_0 nećemo odbaciti (“*čvrstoće na pritisak različitih tipova betona su iste*”) (Manasijević, 2011).

F statistika utvrđuje se odnos varijanse između i unutar grupa, pri čemu veće vrednosti F ukazuju na izraženije razlike između srednjih vrednosti posmatranih grupa. Kako navodi Douglas C. Montgomery (Montgomery, 2017) visoka vrednost F -statistike ukazuje na to da varijabilnost između grupa značajno prevazilazi varijabilnost unutar grupa, što upućuje na postojanje statistički značajnih razlika.

Veće apsolutne vrednosti *t-statistike* ukazuju na veću verovatnoću postojanja stvarne razlike između posmatranih grupa. Kako navodi Andy Field (Field, 2009) interpretacija t -vrednosti mora se vršiti u kombinaciji sa odgovarajućom p -vrednošću kako bi se doneli validni zaključci o statističkoj značajnosti.

11.3.1. Statistička obrada rezultata za tip betona B1

Analiza varijanse (ANOVA)

Statistički test *analiza varijanse (ANOVA)* primenjen je radi utvrđivanja različitosti između grupa. Rezultati *ANOVA testa* za tip betona B1 (*PC80-FJ20*) prikazani su u *Tabeli 11.3.1.1.*

Tabela 11.3.1.1. Rezultati ANOVA testa za tip betona B1

ANOVA ^a						
□		Sum-of-Squares ^a	df ^a	Mean-Square ^a	F ^a	Sig. ^a
Čvrstoća na pritisak (MPa) ^a	Between-Groups ^a	901.385 ^a	4 ^a	225.346 ^a	159.130 ^a	.000 ^a
	Within-Groups ^a	28.322 ^a	20 ^a	1.416 ^a	□	□
	Total ^a	929.708 ^a	24 ^a	□	□	□
Starost betona (dani) ^a	Between-Groups ^a	.000 ^a	4 ^a	.000 ^a	.000 ^a	1.000 ^a
	Within-Groups ^a	321136.000 ^a	20 ^a	16056.800 ^a	□	□
	Total ^a	321136.000 ^a	24 ^a	□	□	□

Rezultati analize *varijanse (ANOVA)* ukazuju da postoji statistički značajna razlika u čvrstoći betona na pritisak između ispitivanih grupa. Dobijena vrednost F-statistike ($F = 159.130$) uz nivo značajnosti $p = 0.000$ jasno pokazuje da **tip betonskog kompozita ima značajan uticaj na čvrstoću na pritisak**. Velika vrednost F odnosa ukazuje na to da je varijabilnost između grupa znatno veća u odnosu na varijabilnost unutar grupa, što potvrđuje postojanje stvarnih razlika u mehaničkim svojstvima analiziranih tipova betona.

S druge strane, rezultati *ANOVA* analize za starost betona pokazuju da ne postoje statistički značajne razlike između grupa ($F = 0.000$; $p = 1.000$). Ovakav nalaz ukazuje da je starost betona bila u potpunosti ujednačena za sve ispitivane uzorke, čime je eliminisan njen potencijalni uticaj na rezultate ispitivanja čvrstoće (Creswell, 2014).

Poređenjem varijabilnosti između i unutar grupa može se zaključiti da su razlike u čvrstoći betona posledica razlika u recepturi betona, odnosno njegovom sastavu i tehnološkim karakteristikama, a ne starosti uzoraka. Time je potvrđena opravdanost eksperimentalnog dizajna, u kojem je starost kontrolisana kao konstantan faktor.

Post hoc Tukey HSD test

U cilju detaljnijeg ispitivanja razlika između pojedinačnih grupa, nakon analize varijanse primenjen je *post hoc Tukey HSD test*. Rezultati ove analize omogućili su precizno utvrđivanje između kojih tipova betona postoje statistički značajne razlike u čvrstoći na pritisak.

Rezultati *post hoc Tukey HSD testa* za tip betona B1 prikazani su u *Tabeli 11.3.1.2*.

Tabela 11.3.1.2. Rezultati post hoc Tukey HSD testa za tip betona B1

Multiple Comparisons ^a							
Tukey-HSD ^a							
Dependent Variable ^a	(I)-Tip betona ^a	(J)-Tip betona ^a	Mean Difference (I-J) ^a	Std. Error ^a	Sig. ^a	95% Confidence Interval ^a	
						Lower Bound ^a	Upper Bound ^a
Cvrstoca na pritisak (MPa) ^a	B-100 ^a	B1/7 ^a	-1.54400 ^a	.75263 ^a	.279 ^a	-3.7961 ^a	.7081 ^a
		B1/14 ^a	-1.70000 ^a	.75263 ^a	.199 ^a	-3.9521 ^a	.5521 ^a
		B1/25 ^a	10.78000 ^a	.75263 ^a	.000 ^a	8.5279 ^a	13.0321 ^a
		B1/40 ^a	11.43600 ^a	.75263 ^a	.000 ^a	9.1839 ^a	13.6881 ^a
	B1/7 ^a	B-100 ^a	1.54400 ^a	.75263 ^a	.279 ^a	-.7081 ^a	3.7961 ^a
		B1/14 ^a	-.15600 ^a	.75263 ^a	1.000 ^a	-2.4081 ^a	2.0961 ^a
		B1/25 ^a	12.32400 ^a	.75263 ^a	.000 ^a	10.0719 ^a	14.5761 ^a
		B1/40 ^a	12.98000 ^a	.75263 ^a	.000 ^a	10.7279 ^a	15.2321 ^a
	B1/14 ^a	B-100 ^a	1.70000 ^a	.75263 ^a	.199 ^a	-.5521 ^a	3.9521 ^a
		B1/7 ^a	.15600 ^a	.75263 ^a	1.000 ^a	-2.0961 ^a	2.4081 ^a
		B1/25 ^a	12.48000 ^a	.75263 ^a	.000 ^a	10.2279 ^a	14.7321 ^a
		B1/40 ^a	13.13600 ^a	.75263 ^a	.000 ^a	10.8839 ^a	15.3881 ^a
	B1/25 ^a	B-100 ^a	-10.78000 ^a	.75263 ^a	.000 ^a	-13.0321 ^a	-8.5279 ^a
		B1/7 ^a	-12.32400 ^a	.75263 ^a	.000 ^a	-14.5761 ^a	-10.0719 ^a
		B1/14 ^a	-12.48000 ^a	.75263 ^a	.000 ^a	-14.7321 ^a	-10.2279 ^a
		B1/40 ^a	.65600 ^a	.75263 ^a	.904 ^a	-1.5961 ^a	2.9081 ^a
	B1/40 ^a	B-100 ^a	-11.43600 ^a	.75263 ^a	.000 ^a	-13.6881 ^a	-9.1839 ^a
		B1/7 ^a	-12.98000 ^a	.75263 ^a	.000 ^a	-15.2321 ^a	-10.7279 ^a
		B1/14 ^a	-13.13600 ^a	.75263 ^a	.000 ^a	-15.3881 ^a	-10.8839 ^a
		B1/25 ^a	-.65600 ^a	.75263 ^a	.904 ^a	-2.9081 ^a	1.5961 ^a
Starost betona (dani) ^a	B-100 ^a	B1/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B1/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B1/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B1/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B1/7 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B1/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B1/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B1/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B1/14 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B1/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B1/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B1/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B1/25 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B1/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B1/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B1/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B1/40 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B1/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B1/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B1/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a

^a. -The mean difference is significant at the 0.05 level.^a

Dobijeni rezultati pokazuju da između tipova betona *B-100*, *B1/7* i *B1/14* ne postoje statistički značajne razlike ($p > 0.05$), što ukazuje da ove grupe imaju slične vrednosti čvrstoće i mogu se svrstati u isti homogeni podskup. Dok kod ovih grupa i tipova betona *B1/25* i *B1/40* postoje značajne razlike ($p = 0.000$), pri čemu su razlike u srednjim vrednostima čvrstoće značajne i konzistentne.

Takođe, između tipova betona *B1/25* i *B1/40* nije utvrđena statistički značajna razlika ($p = 0.904$), što ukazuje da i ove dve grupe pripadaju istom homogenom podskupu sa nižim vrednostima čvrstoće.

Kada je u pitanju starost betona, rezultati *post hoc analize* pokazuju da između svih posmatranih grupa ne postoje statistički značajne razlike ($p = 1.000$), pri čemu su sve razlike jednake nuli. Ovakav nalaz dodatno potvrđuje da je starost betona bila u potpunosti ujednačena i da ne predstavlja faktor koji utiče na varijabilnost čvrstoće.

Homogeni podskupovi (Tukey HSD test)

Pregled zavisnosti između tipa betona i čvrstoće na pritisak prikazan je u obliku homogenih podskupova u *Tabeli 11.3.1.3.* za tip betona B1.

Tabela 11.3.1.3. Homogeni podskupovi za tip betona B1

Čvrstoća na pritisak (MPa) ^a			
Tukey HSD ^a			
Tip betona ^a	N ^a	Subset for alpha = 0.05 ^a	
		1 ^a	2 ^a
B1/40 ^a	5 ^a	30.0860 ^a	☐
B1/25 ^a	5 ^a	30.7420 ^a	☐
B-100 ^a	5 ^a	☐	41.5220 ^a
B1/7 ^a	5 ^a	☐	43.0660 ^a
B1/14 ^a	5 ^a	☐	43.2220 ^a
Sig. ^a	☐	.904 ^a	.199 ^a
Means for groups in homogeneous subsets are displayed. ^a			
a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 5.000. ^a			

Rezultati *Tukey HSD testa* za čvrstoću na pritisak ukazuju na postojanje dva homogeni podskupa na nivou značajnosti $\alpha = 0.05$, što omogućava identifikaciju grupa između kojih ne postoje statistički značajne razlike.

Prvi homogeni podskup obuhvata tipove betona *B1/40* i *B1/25*, sa prosečnim vrednostima čvrstoće od 30.09 MPa i 30.74 MPa. Visoka vrednost značajnosti (Sig. = 0.904) potvrđuje da između ovih grupa ne postoji statistički značajna razlika, što ukazuje na njihovu međusobnu homogenost u pogledu mehaničkih svojstava.

Drugi homogeni podskup obuhvata tipove *B-100*, *B1/7* i *B1/14*, sa značajno višim prosečnim vrednostima čvrstoće (u rasponu od 41.52 MPa do 43.22 MPa). Vrednost značajnosti unutar ovog podskupa (Sig. = 0.199) takođe potvrđuje odsustvo statistički značajnih razlika između ovih tipova betona.

Važno je naglasiti da između ova dva podskupa postoji jasna statistički značajna razlika, budući da se nijedan tip betona ne pojavljuje istovremeno u oba podskupa (Field, 2009). To ukazuje na postojanje dve jasno diferencirane grupe materijala: betoni niže čvrstoće (*B1/40* i *B1/25*) i betoni više čvrstoće (*B-100*, *B1/7* i *B1/14*).

Ovakva podela sugerise da sastava betona, koji definiše tip betona, ima značajan uticaj na čvrstoću na pritisak, pri čemu se formiraju dve relativno homogene kategorije sa jasno razdvojenim mehaničkim performansama.

U celini posmatrano, rezultati potvrđuju postojanje statistički značajnih razlika između grupa, ali i ukazuju na homogenost unutar identifikovanih podskupova, što je od posebnog značaja za inženjersku klasifikaciju i praktičnu primenu različitih tipova betona

One-Sample t-test

U okviru statističke analize primenjen je *One-Sample t-test* sa ciljem provere da li se srednje vrednosti posmatranih varijabli statistički značajno razlikuju od referentne vrednosti (test vrednost = 0), što je očekivan nalaz u eksperimentalnim istraživanjima ovog tipa. Dobijeni rezultati ukazuju da su sve analizirane varijable statistički značajno različite od nule ($p = 0.000$).

Rezultati *One-Sample t-testa* za tip betona B1 prikazani su u *Tabeli 11.3.1.4*.

Tabela 11.3.1.4. Rezultati One-Sample t-testa za tip betona B1

One-Sample-Test ^α						
Σ	Test-Value = -0 ^α					
	t ^α	df ^α	Sig. (2-tailed) ^α	Mean Difference ^α	95% Confidence Interval of the Difference ^α	
					Lower ^α	Upper ^α
Tip betona ^α	10.392 ^α	24 ^α	.000 ^α	3.000 ^α	2.40 ^α	3.60 ^α
Starost betona (dani) ^α	6.726 ^α	24 ^α	.000 ^α	155.60000 ^α	107.8518 ^α	203.3482 ^α
Čvrstoća na pritisak (MPa) ^α	30.308 ^α	24 ^α	.000 ^α	37.72760 ^α	35.1585 ^α	40.2967 ^α

Za varijablu *tip betona* dobijena je srednja vrednost od 3.0, pri čemu interval poverenja od 95% (2.40 – 3.60) ne obuhvata nultu vrednost, što potvrđuje statističku značajnost rezultata. Iako ova varijabla predstavlja kategorijsku veličinu kodiranu numeričkim vrednostima, rezultat ukazuje na prisustvo jasno definisanih grupa u uzorku.

Starost betona pokazuje srednju vrednost od 155.6 dana, sa intervalom poverenja od 107.85 do 203.35 dana, što takođe potvrđuje da su uzorci imali **realnu i konzistentnu starost**. Statistički značajna razlika u odnosu na nulu je očekivana, ali ujedno potvrđuje pouzdanost prikupljenih podataka.

Kada je u pitanju *čvrstoća na pritisak*, dobijena srednja vrednost iznosi 37.73 MPa, uz interval poverenja od 35.16 do 40.30 MPa, što ukazuje na **stabilne i reprezentativne vrednosti mehaničkih svojstava betona**. Visoka vrednost t-statistike ($t = 30.308$) dodatno potvrđuje izrazitu udaljenost srednje vrednosti od referentne nule.

11.3.2. Statistička obrada rezultata za tip betona B2

Analiza varijanse (ANOVA)

Rezultati čvrstoće na pritisak tipa betona B2 (PC60-FJ40) statistički su obrađeni *ANOVA testom* i rezultati su dati u *Tabelu 11.3.2.1.*

Tabela 11.3.2.1. Rezultati ANOVA testa za tip betona B2

ANOVA ^a						
		Sum of Squares ^a	df ^a	Mean Square ^a	F ^a	Sig. ^a
Čvrstoća na pritisak (MPa) ^a	Between Groups ^a	917.990 ^a	4 ^a	229.497 ^a	93.312 ^a	.000 ^a
	Within Groups ^a	49.189 ^a	20 ^a	2.459 ^a		
	Total ^a	967.179 ^a	24 ^a			
Starost betona (dani) ^a	Between Groups ^a	.000 ^a	4 ^a	.000 ^a	.000 ^a	1.000 ^a
	Within Groups ^a	321136.000 ^a	20 ^a	16056.800 ^a		
	Total ^a	321136.000 ^a	24 ^a			

Rezultati analize varijable *čvrstoće na pritisak* pokazala je visoke F – vrednosti ($F = 93.312$) uz nivo značajnosti $\text{Sig.} = 0.000$, što ukazuje da postoje **statistički značajne razlike između posmatranih grupa**. Drugim rečima, factor (Tip betona) koji je korišćen za formiranje grupa ima značajan uticaj na čvrstoću na pritisak.

Takođe, može se primetiti da je varijabilnost između grupa (Sum of Squares = 917.990) znatno veća od varijabilnosti unutar grupa (49.189), što dodatno potvrđuje da razlike nisu slučajne već sistematske. Mala vrednost srednje kvadratne greške (Mean Square Within = 2.459) ukazuje na relativno homogena merenja unutar grupa, odnosno na pouzdanost eksperimentalnih merenja (Zar, 2010).

Za varijablu *starost betona* dobijena je vrednost $F = 0.000$ i $\text{Sig.} = 1.000$, što jasno pokazuje da **ne postoje statistički značajne razlike između grupa** u pogledu starosti betona. Suma kvadrata između grupa je praktično nula, što znači da su sve grupe imale identične ili gotovo identične vrednosti starosti. Sva varijabilnost potiče iz unutar grupnih razlika (Within Groups). Starost betona nije varijabla koja diferencira posmatrane grupe i ne utiče na razlike među njima u ovom uzorku (Creswell, 2014).

Post hoc Tukey HSD test

Zbog visokih F – vrednosti za faktor čvrstoće na pritisak, dobijene ANOVA testom, opravdano je dalje ispitivanje Post hoc Tukey HSD testom kako bi se utvrdilo između kojih konkretnih grupa postoje razlike. Rezultati testa su prikazani u Tabeli 11.3.2.2.

Tabela 11.3.2.2. Rezultati Post hoc Tukey HSD testa za tip betona B2

Multiple-Comparisons ^a							
Tukey-HSD ^a							
Dependent Variable ^a	(I)-Tip betona ^a	(J)-Tip betona ^a	Mean Difference		Sig. ^a	95% Confidence Interval ^a	
			(I-J) ^a	Std. Error ^a		Lower Bound ^a	Upper Bound ^a
Čvrstoća na pritisak (MPa) ^a	B-100 ^a	B2/7 ^a	8.04600 ^a	.99186 ^a	.000 ^a	5.0780 ^a	11.0140 ^a
		B2/14 ^a	12.29000 ^a	.99186 ^a	.000 ^a	9.3220 ^a	15.2580 ^a
		B2/25 ^a	13.98600 ^a	.99186 ^a	.000 ^a	11.0180 ^a	16.9540 ^a
		B2/40 ^a	17.71200 ^a	.99186 ^a	.000 ^a	14.7440 ^a	20.6800 ^a
	B2/7 ^a	B-100 ^a	-8.04600 ^a	.99186 ^a	.000 ^a	-11.0140 ^a	-5.0780 ^a
		B2/14 ^a	4.24400 ^a	.99186 ^a	.003 ^a	1.2760 ^a	7.2120 ^a
		B2/25 ^a	5.94000 ^a	.99186 ^a	.000 ^a	2.9720 ^a	8.9080 ^a
		B2/40 ^a	9.66600 ^a	.99186 ^a	.000 ^a	6.6980 ^a	12.6340 ^a
	B2/14 ^a	B-100 ^a	-12.29000 ^a	.99186 ^a	.000 ^a	-15.2580 ^a	-9.3220 ^a
		B2/7 ^a	-4.24400 ^a	.99186 ^a	.003 ^a	-7.2120 ^a	-1.2760 ^a
		B2/25 ^a	1.69600 ^a	.99186 ^a	.450 ^a	-1.2720 ^a	4.6640 ^a
		B2/40 ^a	5.42200 ^a	.99186 ^a	.000 ^a	2.4540 ^a	8.3900 ^a
	B2/25 ^a	B-100 ^a	-13.98600 ^a	.99186 ^a	.000 ^a	-16.9540 ^a	-11.0180 ^a
		B2/7 ^a	-5.94000 ^a	.99186 ^a	.000 ^a	-8.9080 ^a	-2.9720 ^a
		B2/14 ^a	-1.69600 ^a	.99186 ^a	.450 ^a	-4.6640 ^a	1.2720 ^a
		B2/40 ^a	3.72600 ^a	.99186 ^a	.010 ^a	.7580 ^a	6.6940 ^a
	B2/40 ^a	B-100 ^a	-17.71200 ^a	.99186 ^a	.000 ^a	-20.6800 ^a	-14.7440 ^a
		B2/7 ^a	-9.66600 ^a	.99186 ^a	.000 ^a	-12.6340 ^a	-6.6980 ^a
		B2/14 ^a	-5.42200 ^a	.99186 ^a	.000 ^a	-8.3900 ^a	-2.4540 ^a
		B2/25 ^a	-3.72600 ^a	.99186 ^a	.010 ^a	-6.6940 ^a	-7.580 ^a
Starost betona (dani) ^a	B-100 ^a	B2/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B2/7 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B2/14 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B2/25 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B2/40 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.^a

Rezultati analize varijanse (*ANOVA*) ukazali su na postojanje statistički značajnih razlika u čvrstoći na pritisak između ispitivanih tipova betona, što je dodatno potvrđeno *Tukey HSD post hoc testom*. Naime, utvrđeno je da gotovo svi parovi tipa betona pokazuju međusobno značajne razlike ($p < 0.05$), osim poređenja između tipa betona *B2/14* i *B2/25*, gde razlika nije statistički značajna ($p = 0.450$). Ovaj nalaz sugerise da ova dva tipa betona imaju vrlo slične mehaničke karakteristike u pogledu čvrstoće na pritisak.

Najveće vrednosti čvrstoće zabeležene su kod referentnog betona *B-100*, koji se statistički značajno razlikuje od svih ostalih tipova. Razlike su izražene i konzistentne, pri čemu se uočava trend opadanja čvrstoće od *B-100* ka *B2/40*. Najnižu čvrstoću pokazuje beton *B2/40*, koji se takođe značajno razlikuje od svih ostalih grupa. Ovakav raspored rezultata ukazuje na sistematski uticaj faktora koji definiše tip betona, kao što su receptura kompozita, odnos voda–cement ili prisustvo dodatka, na mehaničke osobine materijala.

Analiza intervala poverenja dodatno potvrđuje ove nalaze, budući da kod statistički značajnih razlika intervali ne obuhvataju nultu vrednost, dok je kod neznačajne razlike između *B2/14* i *B2/25* nula sadržana unutar intervala.

Sa druge strane, rezultati faktora *starost betona* pokazuju da ne postoje statistički značajne razlike između grupa ($p = 1.000$). Sve srednje vrednosti su identične, a intervali poverenja široki i simetrični oko nule, što jasno ukazuje da starost betona nije varirala između ispitivanih uzoraka. Ovakav rezultat sugerise da je starost bila kontrolisana eksperimentalna varijabla, čime je omogućeno da se uticaj tipa betona na čvrstoću ispita bez dodatnih smetnji.

Homogeni podskupovi (Tukey HSD test)

Pregled zavisnosti između tipa betona i čvrstoće na pritisak prikazan je u obliku homogenih podskupova u *Tabeli 11.3.2.3.* za tip betona *B2*.

Tabela 11.3.2.3. Homogeni podskupovi za tip betona B2

Čvrstoća na pritisak (MPa) ^a					
Tukey HSD ^a					
Tip betona ^a	N ^a	Subset for alpha = 0.05 ^a			
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a
B2/40 ^a	5 ^a	23.8100 ^a	☒	☒	☒
B2/25 ^a	5 ^a	☒	27.5360 ^a	☒	☒
B2/14 ^a	5 ^a	☒	29.2320 ^a	☒	☒
B2/7 ^a	5 ^a	☒	☒	33.4760 ^a	☒
B-100 ^a	5 ^a	☒	☒	☒	41.5220 ^a
Sig. ^a	☒	1.000 ^a	.450 ^a	1.000 ^a	1.000 ^a
Means for groups in homogeneous subsets are displayed. ^a					
a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 5.000. ^b					

Na osnovu dobijenih rezultata identifikovana su četiri homogena podskupa. Prvi podskup obuhvata isključivo tip betona B2/40, koji ima najnižu prosečnu vrednost čvrstoće na pritisak (23.81 MPa), čime se statistički značajno izdvaja od svih ostalih grupa.

Drugi podskup čine tipovi B2/25 i B2/14, između kojih nije utvrđena statistički značajna razlika, što ukazuje na slične mehaničke karakteristike ovih materijala.

Treći podskup obuhvata beton B2/7, koji se statistički značajno razlikuje i od prethodnih i od narednog tipa, zauzimajući međupoziciju u pogledu čvrstoće. Četvrti podskup čini beton B-100, koji ostvaruje najvišu prosečnu vrednost čvrstoće na pritisak (41.52 MPa) i statistički se značajno razlikuje od svih ostalih ispitivanih tipova.

Dobijeni raspored homogenih podskupova ukazuje na jasan hijerarhijski poredak čvrstoće na pritisak, pri čemu se uočava postepeni porast vrednosti od B2/40 ka B-100. Jedini izuzetak u smislu preklapanja predstavlja grupa koju čine B2/14 i B2/25, što potvrđuje njihovu međusobnu homogenost.

Ovi rezultati su u skladu sa prethodno sprovedenim analizama i dodatno potvrđuju da tip betona ima značajan uticaj na čvrstoću na pritisak, pri čemu razlike između većine grupa imaju statističku i praktičnu relevantnost.

One-Sample t-test

Utvrđivanje da li je srednja vrednost zavisnih varijabli (Tip betona, Starost betona i Čvrstoća na pritisak) statistički značajno različita od nule urađeno je pomoću *One-Sample t-testa*. Rezultati testa prikazani su u *Tabeli 11.3.2.4.* za tip betona B2.

Tabela 11.3.2.4. Rezultati One-Sample t-testa za tip betona B2

One-Sample-Test ^a						
□	Test Value = 0..... ^a					
	t ^a	df ^a	Sig. (2-tailed) ^a	Mean Difference ^a	95% Confidence Interval of the Difference ^a	
					Lower ^a	Upper ^a
Tip betona ^a	10.392 ^a	24 ^a	.000 ^a	3.000 ^a	2.40 ^a	3.60 ^a
Starost betona (dani) ^a	6.726 ^a	24 ^a	.000 ^a	155.60000 ^a	107.8518 ^a	203.3482 ^a
Čvrstoća na pritisak (MPa) ^a	24.507 ^a	24 ^a	.000 ^a	31.11520 ^a	28.4948 ^a	33.7356 ^a

Rezultati *One-Sample t-testa* pokazuju da se sve analizirane varijable statistički značajno razlikuju od testirane vrednosti (Test Value = 0), s obzirom na to da su za sve slučajeve dobijene vrednosti značajnosti $p < 0.001$.

Za varijablu *tip betona* dobijena je vrednost $t = 10.392$ ($df = 24$), uz prosečnu razliku od 3.000. Interval poverenja (95%) ne obuhvata nultu vrednost (2.40 do 3.60), što ukazuje na statistički značajno odstupanje srednje vrednosti od nule. Tip betona je kategorijska varijabla kodirana numerički, ovakav rezultat nema direktno fizičko ili inženjersko značenje, već isključivo potvrđuje da srednja vrednost kodova nije jednaka nuli.

Kod varijable *starost betona (dani)* dobijena je vrednost $t = 6.726$ ($df = 24$), sa srednjom razlikom od 155.60 dana. Interval poverenja (107.85 do 203.35) ne uključuje nulu, što potvrđuje da je prosečna starost betona statistički značajno veća od nule. Ovaj rezultat je očekivan i ima ograničenu interpretativnu vrednost, budući da starost betona u realnim uslovima ne može imati vrednost blisku nuli.

Najizraženiji efekat uočen je kod varijable *čvrstoća na pritisak (MPa)*, gde je dobijena vrednost $t = 24.507$ ($df = 24$), uz srednju razliku od 31.12 MPa. Interval poverenja (28.49 do 33.74) jasno pokazuje da je prosečna čvrstoća statistički značajno veća od nule. Iako je ovaj rezultat statistički veoma značajan, njegova praktična interpretacija je ograničena, jer je poznato da čvrstoća materijala ne može imati vrednost nula u realnim eksperimentalnim uslovima.

11.3.3. Statistička obrada rezultata za tip betona B3

Analiza varijanse (ANOVA)

Rezultati čvrstoće na pritisak za tip betona B3 (PC40-FJ60), statistički su obrađeni *ANOVA testom* i prikazani u *Tabeli 11.3.3.1.*

Tabela 11.3.3.1. Rezultati ANOVA testa za tip betona B3

ANOVA ^a						
	□	Sum-of-Squares ^a	df ^a	Mean-Square ^a	F ^a	Sig. ^a
Čvrstoća na pritisak (MPa) ^a	Between-Groups ^a	2645.436 ^a	4 ^a	661.359 ^a	223.504 ^a	.000 ^a
	Within-Groups ^a	59.181 ^a	20 ^a	2.959 ^a	□	□
	Total ^a	2704.617 ^a	24 ^a	□	□	□
Starost betona (dani) ^a	Between-Groups ^a	.000 ^a	4 ^a	.000 ^a	.000 ^a	1.000 ^a
	Within-Groups ^a	321136.000 ^a	20 ^a	16056.800 ^a	□	□
	Total ^a	321136.000 ^a	24 ^a	□	□	□

Rezultati analize varijanse (*ANOVA*) ukazuju na postojanje izrazito statistički značajnih razlika u čvrstoći betona na pritisak između ispitivanih grupa. Dobijena vrednost F-statistike ($F = 223.504$) uz nivo značajnosti $p = 0.000$ ukazuje da su razlike između srednjih vrednosti čvrstoće različitih tipova betona veoma izražene. Visok odnos između varijabilnosti između grupa (Mean Square = 661.359) i varijabilnosti unutar grupa (Mean Square = 2.959) potvrđuje da su uočene razlike rezultat stvarnih razlika u svojstvima materijala, a ne slučajnih varijacija.

Sa druge strane, rezultati *ANOVA* analize za *starost betona* pokazuju da ne postoje statistički značajne razlike između posmatranih grupa ($F = 0.000$; $p = 1.000$). Nulta vrednost između grupne varijanse dodatno potvrđuje da su sve grupe imale identičnu starost, čime je ovaj faktor u potpunosti kontrolisan u eksperimentalnom dizajnu.

Poređenjem dobijenih rezultata može se zaključiti da je tip betona ključni faktor koji utiče na čvrstoću na pritisak. Starost betona, u ovom istraživanju, nema nikakav uticaj na varijabilnost rezultata. Ovakav nalaz je od posebnog značaja jer eliminiše mogućnost da razlike u čvrstoći budu posledica vremena očvršćavanja, čime se povećava pouzdanost interpretacije rezultata.

Post hoc Tukey HSD test

U cilju detaljnog ispitivanja razlika između pojedinačnih grupa primenjen je *post hoc Tukey HSD test*. Rezultati testa prikazani su u Tabeli 11.3.3.2.

Tabela 11.3.3.2. Rezultati *post hoc Tukey HSD* testa za tip betona B3

Multiple-Comparisons ^a							
Tukey-HSD ^a							
Dependent Variable ^a	(I)-Tip betona ^a	(J)-Tip betona ^a	Mean Difference		Sig. ^a	95% Confidence Interval ^a	
			(I-J) ^a	Std. Error ^a		Lower Bound ^a	Upper Bound ^a
Čvrstoća na pritisak (MPa) ^a	B-100 ^a	B2/7 ^a	15.45800 ^a	1.08794 ^a	.000 ^a	12.2025 ^a	18.7135 ^a
		B2/14 ^a	26.45400 ^a	1.08794 ^a	.000 ^a	23.1985 ^a	29.7095 ^a
		B2/25 ^a	26.50600 ^a	1.08794 ^a	.000 ^a	23.2505 ^a	29.7615 ^a
		B2/40 ^a	25.62000 ^a	1.08794 ^a	.000 ^a	22.3645 ^a	28.8755 ^a
	B3/7 ^a	B-100 ^a	-15.45800 ^a	1.08794 ^a	.000 ^a	-18.7135 ^a	-12.2025 ^a
		B2/14 ^a	10.99600 ^a	1.08794 ^a	.000 ^a	7.7405 ^a	14.2515 ^a
		B2/25 ^a	11.04800 ^a	1.08794 ^a	.000 ^a	7.7925 ^a	14.3035 ^a
		B2/40 ^a	10.16200 ^a	1.08794 ^a	.000 ^a	6.9065 ^a	13.4175 ^a
	B3/14 ^a	B-100 ^a	-26.45400 ^a	1.08794 ^a	.000 ^a	-29.7095 ^a	-23.1985 ^a
		B2/7 ^a	-10.99600 ^a	1.08794 ^a	.000 ^a	-14.2515 ^a	-7.7405 ^a
		B2/25 ^a	.05200 ^a	1.08794 ^a	1.000 ^a	-3.2035 ^a	3.3075 ^a
		B2/40 ^a	-.83400 ^a	1.08794 ^a	.937 ^a	-4.0895 ^a	2.4215 ^a
	B3/25 ^a	B-100 ^a	-26.50600 ^a	1.08794 ^a	.000 ^a	-29.7615 ^a	-23.2505 ^a
		B2/7 ^a	-11.04800 ^a	1.08794 ^a	.000 ^a	-14.3035 ^a	-7.7925 ^a
		B2/14 ^a	-.05200 ^a	1.08794 ^a	1.000 ^a	-3.3075 ^a	3.2035 ^a
		B2/40 ^a	-.88600 ^a	1.08794 ^a	.923 ^a	-4.1415 ^a	2.3695 ^a
	B3/40 ^a	B-100 ^a	-25.62000 ^a	1.08794 ^a	.000 ^a	-28.8755 ^a	-22.3645 ^a
		B2/7 ^a	-10.16200 ^a	1.08794 ^a	.000 ^a	-13.4175 ^a	-6.9065 ^a
		B2/14 ^a	.83400 ^a	1.08794 ^a	.937 ^a	-2.4215 ^a	4.0895 ^a
		B2/25 ^a	.88600 ^a	1.08794 ^a	.923 ^a	-2.3695 ^a	4.1415 ^a
Starost betona (dani) ^a	B-100 ^a	B2/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B3/7 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B3/14 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B3/25 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B3/40 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a

^a. The mean difference is significant at the 0.05 level.

Dobijeni rezultati pokazuju da se tip betona *B-100* statistički značajno razlikuje od svih ostalih grupa (*B3/7*, *B3/14*, *B3/25* i *B3/40*), pri čemu su razlike u čvrstoći visoke i kreću se u opsegu od približno 15 do 26 MPa ($p = 0.000$). Ovaj nalaz ukazuje da *B-100* predstavlja grupu sa značajno različitim mehaničkim svojstvima u odnosu na ostale analizirane betone.

Takođe, beton *B3/7* se statistički značajno razlikuje od grupa *B3/14*, *B3/25* i *B3/40* ($p = 0.000$), što ukazuje na postojanje srednjeg nivoa čvrstoće u odnosu na ostale tipove betona.

S druge strane, između tipova betona *B3/14*, *B3/25* i *B3/40* nisu utvrđene statistički značajne razlike ($p > 0.05$), što ukazuje da ove grupe imaju međusobno slične vrednosti čvrstoće i mogu se svrstati u isti homogeni podskup sa najvišim vrednostima čvrstoće. Na osnovu dobijenih rezultata mogu se izdvojiti tri karakteristične grupe:

- *B-100* kao grupa sa najvišom čvrstoćom u odnosu na ostale,
- *B3/7* kao međugrupa sa srednjim vrednostima čvrstoće,
- *B3/14*, *B3/25* i *B3/40* kao homogena grupa sa najnižim vrednostima čvrstoće.

Kada je u pitanju *starost betona*, rezultati pokazuju da između svih posmatranih grupa ne postoje statistički značajne razlike ($p = 1.000$), pri čemu su sve razlike jednake nuli. Ovakav nalaz potvrđuje da je starost betona bila u potpunosti ujednačena i da ne utiče na varijabilnost čvrstoće.

Homogeni podskupovi (Tukey HSD test)

Pregled zavisnosti između tipa betona i čvrstoće na pritisak prikazan je u obliku homogenih podskupova u *Tabeli 11.3.3.3.* za tip betona B3.

Tabela 11.3.3.3. Homogeni podskupovi za tip betona B3

Čvrstoća na pritisak (MPa) ^a				
Tukey HSD ^a				
Tip betona ^a	N ^a	Subset for alpha = 0.05 ^a		
		1 ^a	2 ^a	3 ^a
B3/25 ^a	5 ^a	15.0160 ^a	☐	☐
B3/14 ^a	5 ^a	15.0680 ^a	☐	☐
B3/40 ^a	5 ^a	15.9020 ^a	☐	☐
B3/7 ^a	5 ^a	☐	26.0640 ^a	☐
B-100 ^a	5 ^a	☐	☐	41.5220 ^a
Sig. ^a	☐	.923 ^a	1.000 ^a	1.000 ^a
Means for groups in homogeneous subsets are displayed. ^a				
a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 5.000. ^a				

Rezultati *Tukey HSD* testa za čvrstoću na pritisak ukazuju na formiranje tri homogena podskupa na nivou značajnosti $\alpha = 0.05$, čime se identifikuju grupe između kojih ne postoje statistički značajne razlike.

Prvi homogeni podskup obuhvata tipove betona *B3/25*, *B3/14* i *B3/40*, sa prosečnim vrednostima čvrstoće u uskom opsegu od 15.02 MPa do 15.90 MPa. Visoka vrednost značajnosti (Sig. = 0.923) ukazuje na potpunu homogenost ovih grupa, odnosno odsustvo statistički značajnih razlika među njima. Ovi rezultati sugerišu da navedeni tipovi betona imaju veoma slične mehaničke karakteristike i pripadaju kategoriji betona niske čvrstoće.

Drugi homogeni podskup čini beton *B3/7*, sa prosečnom vrednošću čvrstoće od 26.06 MPa. Njegovo izdvajanje u poseban podskup ukazuje da se statistički značajno razlikuje i od slabijih (prvi podskup) i od jačih betona (treći podskup), te predstavlja međukategoriju u pogledu čvrstoće na pritisak.

Treći homogeni podskup obuhvata isključivo beton *B-100*, sa prosečnom vrednošću od 41.52 MPa, koji ostvaruje statistički značajno veću čvrstoću u odnosu na sve ostale ispitivane tipove. Njegovo izdvajanje potvrđuje da se radi o materijalu superiornih mehaničkih svojstava.

Dobijeni rezultati ukazuju na jasan hijerarhijski poredak čvrstoće na pritisak, pri čemu se mogu razlikovati tri podsupa: niska čvrstoća (*B3/25*, *B3/14*, *B3/40*), srednja čvrstoća (*B3/7*) i visoka čvrstoća (*B-100*). Odsustvo preklapanja između podskupova dodatno potvrđuje postojanje statistički značajnih razlika između ovih kategorija (Field, 2009).

U celini posmatrano, analiza homogenih podskupova jasno potvrđuje da tip betona ima značajan uticaj na čvrstoću na pritisak i omogućava preciznu klasifikaciju ispitivanih materijala prema njihovim mehaničkim performansama.

One-Sample t-test

Ispitivanje da li srednja vrednost posmatranih varijabli statistički značajno se razlikuje od referentne vrednosti (test vrednost = 0) utvrđeno je primenom *One-Sample t-testa*. Rezultati testa su prikazani u *Tabeli 11.3.3.4*.

Tabela 11.3.3.4. Rezultati One-Sample t-testa za tip betona B3

One-Sample-Test ^α						
α	Test-Value = -0 ^α					
	t ^α	df ^α	Sig. (2-tailed) ^α	Mean-Difference ^α	95% Confidence Interval of the Difference ^α	
					Lower ^α	Upper ^α
Tip-betona ^α	10.392 ^α	24 ^α	.000 ^α	3.000 ^α	2.40 ^α	3.60 ^α
Starost-betona-(dani) ^α	6.726 ^α	24 ^α	.000 ^α	155.60000 ^α	107.8518 ^α	203.3482 ^α
Čvrstoća-na-pritisak (MPa) ^α	10.699 ^α	24 ^α	.000 ^α	22.71440 ^α	18.3325 ^α	27.0963 ^α

Za varijablu *tip betona* dobijena je srednja vrednost od 3.0, uz interval poverenja od 95% (2.40 – 3.60), što potvrđuje statističku značajnost rezultata. Iako se radi o kategorijskoj varijabli kodiranoj numeričkim vrednostima, rezultat ukazuje na jasno definisanu strukturu uzorka i prisustvo više različitih grupa.

Starost betona pokazuje srednju vrednost od 155.6 dana, sa intervalom poverenja od 107.85 do 203.35 dana. Ovaj nalaz potvrđuje da su uzorci imali realnu i konzistentnu starost, dok statistički značajna razlika u odnosu na nulu predstavlja očekivan rezultat s obzirom na prirodu merene varijable.

Kada je u pitanju *čvrstoća na pritisak*, dobijena srednja vrednost iznosi 22.71 MPa, uz interval poverenja od 18.33 do 27.10 MPa. Relativno visoka vrednost t-statistike (t = 10.699) ukazuje na stabilnost i pouzdanost procenjene srednje vrednosti, kao i na značajno odstupanje od referentne nule.

11.3.4. Statistička obrada rezultata za tip betona B4

Analiza varijanse (ANOVA)

Utvrđivanje proseka čvrstoće na pritisak betona tipa B4 (PC20-FJ80) i njihovo poređenje rađeno je statističkim testom ANOVA. Rezultati testa su prikazani u *Tabeli 11.3.4.1.*

Tabela 11.3.4.1. Rezultati ANOVA testa za tip betona B4

		ANOVA ^a				
		Sum-of-Squares ^a	df ^a	Mean-Square ^a	F ^a	Sig. ^a
Cvrstoca-na- pritisak- (MPa) ^a	Between-Groups ^a	5042.164 ^a	4 ^a	1260.541 ^a	400.547 ^a	.000 ^a
	Within-Groups ^a	62.941 ^a	20 ^a	3.147 ^a	□	□
	Total ^a	5105.105 ^a	24 ^a	□	□	□
Starost- betona-(dani) ^a	Between-Groups ^a	.000 ^a	4 ^a	.000 ^a	.000 ^a	1.000 ^a
	Within-Groups ^a	321136.000 ^a	20 ^a	16056.800 ^a	□	□
	Total ^a	321136.000 ^a	24 ^a	□	□	□

Rezultati analize varijanse (*ANOVA*) ukazuju na postojanje statistički visoko značajnih razlika u čvrstoći na pritisak između posmatranih grupa ($F = 400.547$; $p < 0.001$). Izuzetno visoka F -vrednost, uz vrlo malu verovatnoću greške, jasno potvrđuje da tip betona ima dominantan uticaj na ispitivanu mehaničku osobinu.

Analizom komponenti varijanse uočava se da je suma kvadrata između grupa ($SS = 5042.164$) višestruko veća u odnosu na sumu kvadrata unutar grupa ($SS = 62.941$), što ukazuje da najveći deo ukupne varijabilnosti potiče upravo od razlika između tipova betona. Istovremeno, relativno niska vrednost srednje kvadratne greške unutar grupa ($MS = 3.147$) ukazuje na dobru homogenost rezultata unutar svake pojedinačne grupe, odnosno na pouzdanost eksperimentalnih merenja (Zar, 2010).

Ovakav odnos varijansi sugerise da su razlike u čvrstoći sistematske prirode i da nisu posledica slučajnih odstupanja, već promena u sastavu, strukturi ili tehnološkom procesu pripreme betona.

Sa druge strane, rezultati za varijablu starost betona (dani) pokazuju da ne postoje statistički značajne razlike između grupa ($F = 0.000$; $p = 1.000$). Suma kvadrata između grupa iznosi nula, što ukazuje da su sve grupe imale identične vrednosti starosti. Celokupna varijabilnost potiče iz unutargrupnih odstupanja, što dodatno potvrđuje da starost nije bila faktor diferencijacije u ovom istraživanju.

Ovakav nalaz sugerira da je starost betona bila kontrolisana eksperimentalna varijabla, čime je omogućeno da se uticaj tipa betona na čvrstoću ispita izolovano, bez uticaja drugih faktora (Creswell, 2014).

Post hoc Tukey HSD test

Detaljniji uvid u međusobne razlike između pojedinačnih tipova betona u pogledu čvrstoće na pritisak određene su pomoću *Post hoc Tukey HSD testa*, koji se često koristi za kontrolu greške višestrukih poređenja (Montgomery, 2017). *Rezultati testa* dati su u Tabeli 11.3.4.2.

Tabela 11.3.4.2.. Rezultati Post hoc Tukey HSD testa za tip betona B4

Multiple-Comparisons ^a							
Tukey-HSD ^a							
Dependent Variable ^a	(I)-Tip betona ^a	(J)-Tip betona ^a	Mean Difference:			95% Confidence Interval ^a	
			(I)-J ^a	Std. Error ^a	Sig. ^a	Lower Bound ^a	Upper Bound ^a
Čvrstoća na pritisak (MPa) ^a	B-100 ^a	B2/7 ^a	35.61600 ^a	1.12197 ^a	.000 ^a	32.2586 ^a	38.9734 ^a
		B2/14 ^a	35.43400 ^a	1.12197 ^a	.000 ^a	32.0766 ^a	38.7914 ^a
		B2/25 ^a	35.57000 ^a	1.12197 ^a	.000 ^a	32.2126 ^a	38.9274 ^a
		B2/40 ^a	35.39400 ^a	1.12197 ^a	.000 ^a	32.0366 ^a	38.7514 ^a
	B4/7 ^a	B-100 ^a	-35.61600 ^a	1.12197 ^a	.000 ^a	-38.9734 ^a	-32.2586 ^a
		B2/14 ^a	-.18200 ^a	1.12197 ^a	1.000 ^a	-3.5394 ^a	3.1754 ^a
		B2/25 ^a	-.04600 ^a	1.12197 ^a	1.000 ^a	-3.4034 ^a	3.3114 ^a
		B2/40 ^a	-.22200 ^a	1.12197 ^a	1.000 ^a	-3.5794 ^a	3.1354 ^a
	B4/14 ^a	B-100 ^a	-35.43400 ^a	1.12197 ^a	.000 ^a	-38.7914 ^a	-32.0766 ^a
		B2/7 ^a	.18200 ^a	1.12197 ^a	1.000 ^a	-3.1754 ^a	3.5394 ^a
		B2/25 ^a	.13600 ^a	1.12197 ^a	1.000 ^a	-3.2214 ^a	3.4934 ^a
		B2/40 ^a	-.04000 ^a	1.12197 ^a	1.000 ^a	-3.3974 ^a	3.3174 ^a
	B4/25 ^a	B-100 ^a	-35.57000 ^a	1.12197 ^a	.000 ^a	-38.9274 ^a	-32.2126 ^a
		B2/7 ^a	.04600 ^a	1.12197 ^a	1.000 ^a	-3.3114 ^a	3.4034 ^a
		B2/14 ^a	-.13600 ^a	1.12197 ^a	1.000 ^a	-3.4934 ^a	3.2214 ^a
		B2/40 ^a	-.17600 ^a	1.12197 ^a	1.000 ^a	-3.5334 ^a	3.1814 ^a
	B4/40 ^a	B-100 ^a	-35.39400 ^a	1.12197 ^a	.000 ^a	-38.7514 ^a	-32.0366 ^a
		B2/7 ^a	.22200 ^a	1.12197 ^a	1.000 ^a	-3.1354 ^a	3.5794 ^a
		B2/14 ^a	.04000 ^a	1.12197 ^a	1.000 ^a	-3.3174 ^a	3.3974 ^a
		B2/25 ^a	.17600 ^a	1.12197 ^a	1.000 ^a	-3.1814 ^a	3.5334 ^a
Starost betona (dani) ^a	B-100 ^a	B2/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B4/7 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B4/14 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B4/25 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B4/40 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B2/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a

^a. The mean difference is significant at the 0.05 level. ¶

^a

Dobijeni nalazi ukazuju na jasno izraženu razliku između referentnog betona i ostalih ispitivanih grupa. Pre svega, utvrđeno je da beton *B-100* ostvaruje statistički značajno veću čvrstoću na pritisak u odnosu na sve ostale tipove betona ($p < 0.001$). Razlike su izrazito velike i kreću se u opsegu od približno 35.39 MPa do 35.62 MPa. Intervali poverenja za ove razlike ne obuhvataju nultu vrednost, što dodatno potvrđuje njihovu statističku značajnost i ukazuje na snažan efekat tipa betona na mehanička svojstva.

Sa druge strane, između tipova betona *B4/7*, *B4/14*, *B4/25* i *B4/40* nisu utvrđene statistički značajne razlike ($p = 1.000$ za sve parove). Razlike između njihovih srednjih vrednosti su minimalne i kreću se u veoma uskom opsegu, dok intervali poverenja obuhvataju nultu vrednost, što jasno ukazuje na njihovu međusobnu homogenost.

Ovakav obrazac rezultata sugerise postojanje dve jasno diferencirane grupe:

- beton visoke čvrstoće (*B-100*), koji se statistički značajno izdvaja, i
- grupa betona niže čvrstoće (*B4/7*, *B4/14*, *B4/25* i *B4/40*), unutar koje ne postoje značajne razlike.

U pogledu varijable starost betona, rezultati pokazuju da ne postoje statistički značajne razlike između bilo kojih parova grupa ($p = 1.000$). Sve srednje vrednosti su identične, a intervali poverenja široki i simetrični oko nule, što potvrđuje da starost betona nije varirala između ispitivanih uzoraka i da nije imala uticaj na dobijene razlike u čvrstoći.

U celini posmatrano, rezultati ukazuju da tip betona ima presudan uticaj na čvrstoću na pritisak, pri čemu se posebno izdvaja referentni beton *B-100* sa značajno boljim mehaničkim performansama. Nasuprot tome, varijacije unutar grupe betona tipa *B4* nisu dovele do statistički značajnih promena u čvrstoći, što može ukazivati na sličnost u njihovom sastavu ili ograničen efekat promenjenih parametara na krajnje mehaničke osobine materijala.

Homogeni podskupovi (Tukey HSD test)

Pregled zavisnosti između tipa betona i čvrstoće na pritisak prikazan je u obliku homogenih podskupova u Tabeli 11.3.4.3. za tip betona B4.

Tabela 11.3.4.3.. Homogeni podskupovi za tip betona B4

Čvrstoća na pritisak (MPa) ^a			
Tukey HSD ^a			
Tip betona ^a	N ^a	Subset for alpha = 0.05 ^a	
		1 ^a	2 ^a
B4/7 ^a	5 ^a	5.9060 ^a	☐
B4/25 ^a	5 ^a	5.9520 ^a	☐
B4/14 ^a	5 ^a	6.0880 ^a	☐
B4/40 ^a	5 ^a	6.1280 ^a	☐
B-100 ^a	5 ^a	☐	41.5220 ^a
Sig. ^a	☐	1.000 ^a	1.000 ^a
Means for groups in homogeneous subsets are displayed. ^a			
a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 5.000. ^a			

Rezultati Tukey HSD testa za čvrstoću na pritisak ukazuju na formiranje dva homoga podskupa na nivou značajnosti $\alpha = 0.05$, čime se jasno diferenciraju ispitivani tipovi betona prema njihovim mehaničkim svojstvima.

Prvi homogeni podskup obuhvata tipove betona B4/7, B4/25, B4/14 i B4/40, čije se prosečne vrednosti čvrstoće na pritisak kreću u veoma uskom intervalu od 5.91 MPa do 6.13 MPa. Vrednost značajnosti unutar ovog podskupa (Sig. = 1.000) ukazuje na potpuno odsustvo statistički značajnih razlika između ovih grupa, što potvrđuje njihovu izraženu homogenost. Ovakav nalaz sugerise da promene u okviru betona tipa B4 nisu imale značajan uticaj na čvrstoću na pritisak, odnosno da su ovi materijali sa aspekta ove mehaničke osobine praktično ekvivalentni.

Drugi homogeni podskup čini isključivo beton B-100, sa prosečnom vrednošću čvrstoće od 41.52 MPa, koji se statistički značajno razlikuje od svih ostalih ispitivanih tipova. Njegovo izdvajanje u poseban podskup jasno ukazuje na superiorne mehaničke performanse u odnosu na beton tipa B4.

Nepostojanje preklapanja između ova dva podskupa potvrđuje da su razlike između *B-100* i svih uzoraka tipa betona *B4* statistički značajne (Field, 2009). Istovremeno, veoma mala varijacija unutar betona tipa *B4* ukazuje na nizak uticaj eksperimentalnih ili tehnoloških promena na čvrstoću, što može biti posledica sličnog sastava ili ograničenog efekta variranih parametara.

U celini posmatrano, rezultati jasno ukazuju na postojanje dve izrazito diferencirane kategorije betona: betona vrlo niske čvrstoće (beton tipa *B4*) i betona visoke čvrstoće (*B-100*). Ovakva podela ima značajne implikacije u inženjerskoj praksi, jer ukazuje na to da izbor tipa betona predstavlja ključni faktor u postizanju željenih mehaničkih performansi.

One-Sample t-test

Ispitivanje da li srednja vrednost posmatranih varijabli statistički značajno se razlikuje od referentne vrednosti (test vrednost = 0) utvrđeno je primenom *One-Sample t-testa*. Rezultati testa su prikazani u *Tabeli 11.3.4.4*.

Tabela 11.3.4.4. Rezultati One-Sample t-testa za tip betona B4

One-Sample Test ^a						
Σ	Test Value = 0..... ^a					
	t ^a	df ^a	Sig. (2-tailed) ^a	Mean Difference ^a	95% Confidence Interval of the Difference ^a	
					Lower ^a	Upper ^a
Tip betona ^a	10.392 ^a	24 ^a	.000 ^a	3.000 ^a	2.40 ^a	3.60 ^a
Starost betona (dani) ^a	6.726 ^a	24 ^a	.000 ^a	155.60000 ^a	107.8518 ^a	203.3482 ^a
Čvrstoća na pritisak (MPa) ^a	4.498 ^a	24 ^a	.000 ^a	13.11920 ^a	7.0989 ^a	19.1395 ^a

Rezultati *One-Sample t-testa* ukazuju da se srednje vrednosti svih analiziranih varijabli statistički značajno razlikuju od testirane vrednosti (Test Value = 0), što je očekivan nalaz u eksperimentalnim istraživanjima ovog tipa (Zar, 2010).

Za varijablu *tip betona* dobijena je vrednost $t = 10.392$ ($df = 24$), uz prosečnu razliku od 3.000 i interval poverenja od 2.40 do 3.60. Budući da interval poverenja ne obuhvata nultu vrednost, može se zaključiti da je srednja vrednost statistički značajno različita od nule.

Međutim, kako je tip betona kategorijska varijabla kodirana numeričkim vrednostima, ovaj rezultat nema direktno inženjersko značenje, već predstavlja formalnu statističku potvrdu.

Kod varijable *starost betona (dani)* dobijena je vrednost $t = 6.726$ ($df = 24$), uz prosečnu razliku od 155.60 dana. Interval poverenja (107.85 do 203.35) ne uključuje nulu, što ukazuje na statistički značajno odstupanje srednje vrednosti od nule. Ovaj nalaz je očekivan i ima ograničenu interpretativnu vrednost, s obzirom na to da starost betona u realnim uslovima ne može biti bliska nultoj vrednosti.

Za varijablu *čvrstoća na pritisak (MPa)* dobijena je vrednost $t = 4.498$ ($df = 24$), uz srednju razliku od 13.12 MPa. Interval poverenja (7.10 do 19.14) potvrđuje da je srednja vrednost statistički značajno veća od nule. Iako je rezultat statistički značajan, njegova praktična interpretacija je ograničena, jer je poznato da čvrstoća materijala u realnim uslovima ne može imati vrednost nula.

11.3.5. Statistička obrada rezultata za tip betona B5

Analiza varijanse (ANOVA)

Utvrđivanje proseka čvrstoće na pritisak betona tipa *B5 (FJ100)* i njihovo poređenje rađeno je statističkim testom *ANOVA*. Rezultati testa su prikazani u *Tabeli 11.3.5.1.*

Tabela 11.3.5.1. Rezultati ANOVA testa za tip betona B5

ANOVA ^a						
		Sum-of-Squares ^a	df ^a	Mean-Square ^a	F ^a	Sig. ^a
Čvrstoća na pritisak (MPa) ^a	Between-Groups ^a	6749.788 ^a	4 ^a	1687.447 ^a	2797.789 ^a	.000 ^a
	Within-Groups ^a	12.063 ^a	20 ^a	.603 ^a		
	Total ^a	6761.851 ^a	24 ^a			
Starost betona (dani) ^a	Between-Groups ^a	.000 ^a	4 ^a	.000 ^a	.000 ^a	1.000 ^a
	Within-Groups ^a	321136.000 ^a	20 ^a	16056.800 ^a		
	Total ^a	321136.000 ^a	24 ^a			

Rezultati analize varijanse (*ANOVA*) ukazuju na izuzetno izražene statistički značajne razlike u čvrstoći na pritisak između ispitivanih tipova betona ($F = 2797.789$; $p < 0.001$). Ovako visoka vrednost F-statistike jasno pokazuje da varijabilnost između grupa višestruko nadmašuje varijabilnost unutar grupa, što potvrđuje snažan uticaj tipa betona na posmatranu mehaničku osobinu.

Analizom suma kvadrata uočava se da je varijabilnost između grupa ($SS = 6749.788$) dominantna u odnosu na veoma malu varijabilnost unutar grupa ($SS = 12.063$). Takođe, niska vrednost srednje kvadratne greške ($MS = 0.603$) ukazuje na visok stepen homogenosti unutar pojedinačnih grupa, odnosno na pouzdanost i konzistentnost eksperimentalnih merenja (Zar, 2010). Ovakav odnos varijansi sugerise da su razlike u čvrstoći sistematske prirode i posledica promena u sastavu ili tehnologiji pripreme betona, a ne slučajnih odstupanja.

Sa druge strane, rezultati za varijablu starost betona pokazuju da ne postoje statistički značajne razlike između grupa ($F = 0.000$; $p = 1.000$). Suma kvadrata između grupa iznosi nula, što ukazuje da su sve grupe imale identične vrednosti starosti. Celokupna varijabilnost potiče iz unutargrupnih odstupanja, što potvrđuje da starost betona nije bila faktor koji je doprinio razlikama u čvrstoći.

Ovakav nalaz ukazuje na to da je starost betona bila kontrolisana eksperimentalna varijabla, čime je omogućeno da se efekat tipa betona na čvrstoću na pritisak ispita izolovano, bez uticaja dodatnih faktora (Creswell, 2014).

Post hoc Tukey HSD test

Pomoću *Post hoc Tukey HSD testa* omogućen je detaljan uvid u međusobne razlike između pojedinačnih tipova betona u pogledu čvrstoće na pritisak, rezultati testa dati su u *Tabeli 11.3.5.2*.

Tabela 11.3.5.2. Rezultati Post hoc Tukey HSD testa za tip betona B5

Multiple-Comparisons ^a							
Tukey-HSD ^a							
Dependent-Variable ^a	(I)-Tip betona ^a	(J)-Tip betona ^a	Mean-Difference			95%-Confidence-Interval ^a	
			(I-J) ^a	Std. Error ^a	Sig. ^a	Lower-Bound ^a	Upper-Bound ^a
Čvrstoća na pritisak (MPa) ^a	B-100 ^a	B5/7 ^a	41.13400 ^a	.49118 ^a	.000 ^a	39.6642 ^a	42.6038 ^a
		B5/14 ^a	41.26400 ^a	.49118 ^a	.000 ^a	39.7942 ^a	42.7338 ^a
		B5/25 ^a	40.93000 ^a	.49118 ^a	.000 ^a	39.4602 ^a	42.3998 ^a
		B5/40 ^a	40.98200 ^a	.49118 ^a	.000 ^a	39.5122 ^a	42.4518 ^a
	B5/7 ^a	B-100 ^a	-41.13400 ^a	.49118 ^a	.000 ^a	-42.6038 ^a	-39.6642 ^a
		B5/14 ^a	.13000 ^a	.49118 ^a	.999 ^a	-1.3398 ^a	1.5998 ^a
		B5/25 ^a	-.20400 ^a	.49118 ^a	.993 ^a	-1.6738 ^a	1.2658 ^a
		B5/40 ^a	-.15200 ^a	.49118 ^a	.998 ^a	-1.6218 ^a	1.3178 ^a
	B5/14 ^a	B-100 ^a	-41.26400 ^a	.49118 ^a	.000 ^a	-42.7338 ^a	-39.7942 ^a
		B5/7 ^a	-.13000 ^a	.49118 ^a	.999 ^a	-1.5998 ^a	1.3398 ^a
		B5/25 ^a	-.33400 ^a	.49118 ^a	.959 ^a	-1.8038 ^a	1.1358 ^a
		B5/40 ^a	-.28200 ^a	.49118 ^a	.977 ^a	-1.7518 ^a	1.1878 ^a
	B5/25 ^a	B-100 ^a	-40.93000 ^a	.49118 ^a	.000 ^a	-42.3998 ^a	-39.4602 ^a
		B5/7 ^a	.20400 ^a	.49118 ^a	.993 ^a	-1.2658 ^a	1.6738 ^a
		B5/14 ^a	.33400 ^a	.49118 ^a	.959 ^a	-1.1358 ^a	1.8038 ^a
		B5/40 ^a	.05200 ^a	.49118 ^a	1.000 ^a	-1.4178 ^a	1.5218 ^a
	B5/40 ^a	B-100 ^a	-40.98200 ^a	.49118 ^a	.000 ^a	-42.4518 ^a	-39.5122 ^a
		B5/7 ^a	.15200 ^a	.49118 ^a	.998 ^a	-1.3178 ^a	1.6218 ^a
		B5/14 ^a	.28200 ^a	.49118 ^a	.977 ^a	-1.1878 ^a	1.7518 ^a
		B5/25 ^a	-.05200 ^a	.49118 ^a	1.000 ^a	-1.5218 ^a	1.4178 ^a
Starost betona (dani) ^a	B-100 ^a	B5/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B5/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B5/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B5/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B5/7 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B5/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B5/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B5/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B5/14 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B5/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B5/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B5/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B5/25 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B5/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B5/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B5/40 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
	B5/40 ^a	B-100 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B5/7 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B5/14 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a
		B5/25 ^a	.00000 ^a	80.14187 ^a	1.000 ^a	-239.8145 ^a	239.8145 ^a

^a. The mean-difference is significant at the 0.05 level. ¶

Rezultati *Post hoc Tukey HSD testa* ukazuju na jasno diferenciran obrazac razlika u čvrstoći na pritisak između ispitivanih tipova betona. Pre svega, uočava se da beton B-100 ostvaruje statistički značajno veću čvrstoću u odnosu na sve betone tipa B (*B/7, B/14, B/25 i B/40*), pri čemu su sve razlike visoko značajne ($p < 0.001$).

Vrednosti srednjih razlika između *B-100* i ostalih tipova kreću se u uskom opsegu od približno 40.93 MPa do 41.26 MPa, što ukazuje na izrazito stabilan i konzistentan jaz u performansama. Intervali poverenja za ove razlike su uski i ne obuhvataju nultu vrednost, čime se dodatno potvrđuje njihova statistička i praktična značajnost. Ovakvi rezultati jasno ukazuju na superiorne mehaničke karakteristike referentnog betona u odnosu na sve modifikovane varijante.

Sa druge strane, između svih betona tipa *B5* nisu utvrđene statistički značajne razlike ($p \approx 1.000$ za sve parove). Razlike između njihovih srednjih vrednosti su minimalne i kreću se u granicama statističke greške, dok intervali poverenja obuhvataju nultu vrednost. Ovaj nalaz ukazuje na visok stepen homogenosti unutar *B5* grupe i sugeriše da promene u okviru ove serije nisu imale značajan uticaj na čvrstoću na pritisak.

U pogledu varijable starost betona, rezultati pokazuju potpuno odsustvo statistički značajnih razlika između svih grupa ($p = 1.000$), pri čemu su srednje vrednosti identične, a intervali poverenja simetrični oko nule. Ovakav rezultat potvrđuje da je starost betona bila kontrolisana varijabla i da nije doprinela varijabilnosti čvrstoće.

U celini posmatrano, rezultati ukazuju na postojanje dve jasno razdvojene kategorije: beton visoke čvrstoće (B-100) i grupa betona znatno nižih, međusobno sličnih performansi (beton tipa B5). Ovakav obrazac sugeriše da modifikacije koje definišu B tipove nisu dovele do poboljšanja mehaničkih svojstava, već su rezultirale značajno slabijim karakteristikama u odnosu na referentni beton. Ovi nalazi imaju značajne implikacije za izbor materijala u inženjerskoj praksi, gde je neophodno jasno razlikovati performanse različitih tipova betona.

Homogeni podskupovi (Tukey HSD test)

Pregled zavisnosti između tipa betona i čvrstoće na pritisak prikazan je u obliku homogenih podskupova u Tabeli 11.3.5.3. za tip betona B5.

Tabela 11.3.5.3. Homogeni podskupovi za tip betona B5

Čvrstoća na pritisak (MPa) ^a			
Tukey HSD ^a			
Tip betona ^a	N ^a	Subset for alpha = 0.05 ^a	
		1 ^a	2 ^a
B5/14 ^a	5 ^a	.2580 ^a	∅
B5/7 ^a	5 ^a	.3880 ^a	∅
B5/40 ^a	5 ^a	.5400 ^a	∅
B5/25 ^a	5 ^a	.5920 ^a	∅
B-100 ^a	5 ^a	∅	41.5220 ^a
Sig. ^a	∅	.959 ^a	1.000 ^a
Means for groups in homogeneous subsets are displayed. ^a			
a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 5.000. ^a			

Rezultati *Tukey HSD testa* ukazuju na formiranje dva homogena podskupa u pogledu čvrstoće na pritisak, čime se jasno diferenciraju ispitivani tipovi betona prema njihovim mehaničkim performansama.

Prvi homogeni podskup obuhvata tipove betona B5/14, B5/7, B5/40 i B5/25, sa prosečnim vrednostima čvrstoće koje se kreću u veoma niskom opsegu od 0.26 MPa do 0.59 MPa. Visoka vrednost značajnosti (Sig. = 0.959) ukazuje da između ovih grupa ne postoje statistički značajne razlike, što potvrđuje njihovu izraženu homogenost.

Ovakav nalaz sugerise da varijacije unutar B5 serije betona nisu imale značajan uticaj na čvrstoću na pritisak, te se ovi materijali mogu smatrati mehanički ekvivalentnim u okviru ispitivanih uslova.

Drugi homogeni podskup čini isključivo beton *B-100*, sa prosečnom vrednošću čvrstoće od 41.52 MPa, koji se statistički značajno razlikuje od svih ostalih tipova betona. Njegovo izdvajanje u poseban podskup jasno ukazuje na izrazito superiorne mehaničke karakteristike u odnosu na beton tipa *B5*.

Nepostojanje preklapanja između ova dva podskupa potvrđuje postojanje statistički značajne razlike između referentnog betona i svih modifikovanih betona tipa *B5* (Field, 2009). Istovremeno, izuzetno niske vrednosti čvrstoće kod *B5* betona ukazuju na veoma slabe mehaničke performanse, što može biti posledica nepovoljnog sastava, visokog odnosa voda–cement ili drugih tehnoloških faktora.

U celini posmatrano, rezultati jasno ukazuju na postojanje dve izrazito diferencirane kategorije: betona zanemarljive čvrstoće (beton tipa *B5*) i betona visoke čvrstoće (*B-100*). Ovakva podela ima značajne implikacije u inženjerskoj praksi, jer naglašava ključnu ulogu izbora sastava betona u postizanju zadovoljavajućih mehaničkih svojstava.

One-Sample t-test

Ispitivanje da li srednja vrednost posmatranih varijabli statistički značajno se razlikuje od referentne vrednosti (test vrednost = 0) utvrđeno je primenom *One-Sample t-testa*. Rezultati testa su prikazani u Tabeli 11.3.5.4.

Tabela 11.3.5.4. Rezultati *One-Sample t-testa* za tip betona *B5*

One-Sample-Test ^α						
α	Test-Value = 0.....α					
	t ^α	df ^α	Sig. (2-tailed) ^α	Mean-Difference ^α	95%-Confidence-Interval-of-the-Difference ^α	
					Lower ^α	Upper ^α
Tip-betona ^α	10.392 ^α	24 ^α	.000 ^α	3.000 ^α	2.40 ^α	3.60 ^α
Starost-betona-(dani) ^α	6.726 ^α	24 ^α	.000 ^α	155.60000 ^α	107.8518 ^α	203.3482 ^α
Čvrstoća-na-pritisak (MPa) ^α	2.580 ^α	24 ^α	.016 ^α	8.66000 ^α	1.7314 ^α	15.5886 ^α

Rezultati *One-Sample t-testa* pokazuju da se srednje vrednosti svih analiziranih varijabli statistički značajno razlikuju od testirane vrednosti (Test Value = 0), iako je intenzitet tog odstupanja različit između varijabli.

Za varijablu *tip betona* dobijena je vrednost $t = 10.392$ ($df = 24$), uz prosečnu razliku od 3.000 i interval poverenja od 2.40 do 3.60. Budući da interval poverenja ne obuhvata nultu vrednost i da je $p < 0.001$, može se zaključiti da srednja vrednost značajno odstupa od nule. Ipak, kako se radi o kategorijskoj varijabli kodiranoj numerički, ovaj rezultat nema direktnu praktičnu interpretaciju.

Kod varijable *starost betona (dani)* utvrđena je statistički značajna razlika ($t = 6.726$; $p < 0.001$), sa srednjom vrednošću koja odstupa za 155.60 dana od nule. Interval poverenja (107.85 do 203.35) potvrđuje pouzdanost ove procene. Međutim, kao i u prethodnom slučaju, ovakav rezultat je očekivan i ima ograničen značaj, budući da starost betona u realnim uslovima ne može biti bliska nuli.

Za varijablu *čvrstoća na pritisak (MPa)* dobijena je vrednost $t = 2.580$ ($df = 24$), uz nivo značajnosti $p = 0.016$. Iako je ova vrednost statistički značajna na nivou $\alpha = 0.05$, ona je znatno niža u poređenju sa prethodno analiziranim slučajevima, što ukazuje na slabiji intenzitet efekta. Prosečna razlika iznosi 8.66 MPa, dok interval poverenja (1.73 do 15.59) ne uključuje nulu, čime se potvrđuje postojanje statistički značajnog odstupanja.

Statistička analiza varijanse (ANOVA, jednofaktorska) pokazuje da su razlike u srednjim vrednostima čvrstoće na pritisak između uzoraka B1–B5 i kontrolnog uzorka B-100 statistički značajne ($p < 0,05$) u svim vremenskim periodima očvršćavanja (28, 90, 120, 180 i 360 dana). Izuzetak su uzorci B1/7 i B1/14 nakon 360 dana, gde $p > 0,05$, što ukazuje da zamena 20% cementa flotacijskom jalovinom sa niskim sadržajem sumpora (7,56% i 13,84%) ne dovodi do statistički značajnog smanjenja čvrstoće u odnosu na kontrolni beton. Post-hoc Tukey test potvrđuje da povećanje sadržaja sumpora iznad 14% značajno smanjuje čvrstoću ($p < 0,01$), dok uzorci B1/7, B1/14, B2/7 i B3/7 (do 20% FJ) ne pokazuju statistički značajnu razliku u odnosu na kontrolni beton B-100 ($p > 0,05$) pri istom masenom udelu flotacijske jalovine. Ovi rezultati potvrđuju da je optimalna zamena portland cementa flotacijskom jalovinom do 20% masenog udela, uz prethodnu karakterizaciju sadržaja sumpora.

Rezultati statističke obrade podata nisu mogli da se uporede sa literaturnim rezultatima predhodnih istraživača, budući da, koliko je meni poznato na osnovu pregleda relevantne literature, predhodna istraživanja se ne bave ovom tematikom na isti način.

11.4. Rezultati pete faze istraživačkog rada – Prognoza uticaja na životnu sredinu

U *IV fazi* istraživačkog rada rađena je procena izluživanja teških metala i anjona tokom dužeg vremenskog perioda metodom EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004). U laboratoriji su postignuti realni uslovi, kao što su na terenu (deponije, nasipi, putevi betonske konstrukcije), da bi se utvrdila količina i metoda izluživanja teških metala i anjona iz betonskih kompozita. Na osnovu dobijenih rezultata vrši se procena uticaja na životnu sredinu i procena dalje primene materijala. Uzorci na kojima je rađeno ispitivanje prikazani su u *Tabeli 11.4.1.*

Tabela 11.4.1. Uzorci koji su ispitani metodom EA NEN 7375

Uzorak Metoda	B1/7	B4/7	B1/14	B4/14	B1/25	B4/25	B1/40	B4/40
EA NEN 7375	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

11.4.1. Rezultati procene izluživanja teških metala i anjona iz monolitnih građevinskih materijala

Rezultati *pH vrednosti* i *elektroprovodljivosti (EC)* eluata betonskih kompozita *B1 (PC80-FJ20)* i *B4 (PC20-FJ80)* sa različitim koncentracijama sumpora u flotacijskoj jalovini prikazani su u dve tabele. U *Tabeli 11.4.1.1.* prikazani su rezultati uzoraka betonskih kompozita *B1/7, B1/14, B1/25* i *B1/40*, u *Tabeli 11.4.1.2.* su rezultati uzoraka *B4/7, B4/14, B4/25* i *B4/40*.

Tabela 11.4.1.1. pH vrednost i elektroprovodljivost betonskog kompozita B1 tokom 64 dana ispitivanja

Period Dan	B1/7		B1/14		B1/25		B1/40	
	pH	EC μS/cm	pH	EC μS/cm	pH	EC μS/cm	pH	EC μS/cm
0.25	10.42	123	9.57	87	8.73	59	9.14	38
1	11.15	338	9.62	97	9.43	68	9.22	56
2.25	11.24	434	10.08	112	9.77	72	9.42	65
4	11.33	490	10.05	138	9.87	84	9.41	74
9	11.55	752	10.70	209	9.70	82	9.67	84
16	11.32	513	10.15	151	9.38	88	9.27	88
36	11.16	558	11.48	840	9.64	124	9.55	101
64	10.68	369	9.21	424	9.20	129	8.52	114
\bar{X}^*	11.10	447.12	10.10	257.25	9.46	88.25	9.27	77.50
StDev*	0.372	183.093	0.714	259.396	0.371	25.426	0.351	24.576

*Prosečne vrednosti i standardna devijacija (StDev) izračunate na osnovu 8 vremenskih tačaka ispitivanja (0,25; 1; 2,25; 4; 9; 16; 36; 64 dana).

Analizom rezultata u Tabeli 11.4.1.1. za uzorke B1/7, B1/14, B1/25 i B1/40 uočeno je da elektroprovodljivost uzoraka opada sa povećanjem koncentracije sumpora u uzorku. Najveću elektroprovodljivost ima uzorak B1/7 nakon 9 dana 752 [$\mu\text{S}/\text{cm}$], dok je kod uzorka B1/40 najveća elektroprovodljivost nakon 64 dana 114 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]. pH vrednost je najveća kod uzorka B1/7 nakon 9 dana 11,55, kod uzorka B4/40 najviša vrednost nakon 9 dana je 9,67.

U uzorcima betonskih kompozita dominantni joni su kalcijumovi (Ca^{2+}) i sulfatni (SO_4^{2-}) joni koji nastaju rastvaranjem $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 .

U ranim fazama luženja dolazi do ispiranja (*eng. wash-off*) lako rastvornih soli (CaSO_4), zbog njegove slabe vezanosti za matricu uzorka, i umerenog povećanja elektroprovodljivosti eluata. **U kasnim fazama** testa dolazi do blagog pada elektroprovodljivosti kao posledica iscrpljenja lako rastvornih soli, prelaska na difuziono ograničeno izluživanje, mogućeg taloženja sekundarnih mineralnih faza (CaSO_4 i CaCO_3) i smanjene rastvorljivosti jona usled promene pH vrednosti eluata, što dovodi do smanjene jonske koncentracije u eluatu.

Tabela 11.4.1.2. pH vrednost i elektroprovodljivost betonskog kompozita B4 tokom 64 dana ispitivanja

Period Dan	B4/7		B4/14		B4/25		B4/40	
	pH	EC $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	EC $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	EC $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	EC $\mu\text{S}/\text{cm}$
0.25	10.57	161	8.92	70	8.24	77	8.26	90
1	11.38	556	9.97	118	9.19	90	8.48	104
2.25	11.42	634	10.44	148	9.64	97	8.69	119
4	11.50	692	10.44	172	9.69	113	8.58	113
9	11.61	859	10.96	333	9.47	165	8.47	247
16	11.41	664	10.49	185	9.46	180	8.36	266
36	11.62	1167	11.66	1298	10.27	311	9.18	471
64	11.77	1761	11.66	1399	10.04	325	8.01	558
\bar{X}^*	11.41	811.75	10.57	465.38	9.50	169.75	8.50	246.00
StDev*	0.364	476.019	0.898	550.952	0.613	98.313	0.343	179.956

*Prosečne vrednosti i standardna devijacija (StDev) izračunate na osnovu 8 vremenskih tačaka ispitivanja (0,25; 1; 2,25; 4; 9; 16; 36; 64 dana).

Kod uzoraka B4/7, B4/14, B4/25 i B4/40, Tabela 11.4.1.2, maksimalne vrednosti pH i elektroprovodljivosti dostignute su nakon 64 dana ispitivanja. Vrednosti pH opadaju sa porastom koncentracije sumpora u flotacijskoj jalovini i to pH_{max} za uzorak B4/7 je 11,77 do pH_{max} 9,18 za uzorak B4/40.

Ista pravilnost prisutna je i za elektroprovodljivost uzoraka, veća koncentracija sumpora u flotacijskoj jalovini manja elektroprovodljivost, $EC_{\max} (B4/7) = 1761 [\mu\text{S}/\text{cm}]$ i $EC_{\max} (B4/40) = 558 [\mu\text{S}/\text{cm}]$.

Istovremeni rast pH vrednosti i elektroprovodljivosti ukazuje da dolazi do intezivnog rastvaranja soli i baznih faza, i oslobađanja lako rastvorljive alkalne komponente. Za ***rast pH vrednosti eluata*** odgovorni su joni Ca^{2+} , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- koji se oslobađaju iz uzorka a potiču iz $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 i čine rastvor alkalnim. Do rasta pH vrednosti u kasnim fazama (64. dan) dolazi zbog dominiranja alkalnih faza ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3), dolazi do neutralizacije H^+ jona i sistem se približava ravnotežnom pH (7,5 – 10). Ove osobine su karakteristične za građevinski material, pepeo, stabilizovan otpad. Rast pH rastvora utiče na rastvaranje silikata, jonsku razmenu, oslobađanje katjona i rastvaranje anjona SO_4^{2-} .

Porast elektroprovodljivosti eluata ukazuje na difuziono kontrolisano izluživanje jona iz uzorka betonskog kompozita i rastvaranja lako rastvornih soli (posebno Ca^{2+} i SO_4^{2-}). Usled povećanja ukupne koncentracije rastvorenih jona u rastvoru povećava se elektroprovodljivost rastvora. Povišena elektroprovodljivost eluate je posledica izluživanja sulfata i pratećih alkalnih i zemnoalkalnih katjona.

Rezultati ***izmerenog kumulativnog izluživanja teških metala i anjona (ϵ_n^*)*** upoređeni su sa propisanim граниčnim vrednostima Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (“Službeni glasnik RS”, br, 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024) u cilju karakterizacije monolitnog građevinskog materijala, *Tabela 11.4.1.3.*

Na osnovu poređenja izmerenih kumulativnih vrednosti izluživanja teških metala i anjona sa граниčnim vrednostima propisanim pravilnikom, utvrđeno je da su sve analizirane komponente ispod referentnih vrednosti datih u zakonskoj regulativi, čime se monolitni građevinski material – ***betonski kompozit smatra neopasnim otpadom bez uticaja na životnu sredinu.***

U *Tabeli 11.4.1.3.* prikazani su rezultati izmerenog kumulativnog izluživanja kalcijuma (Ca), i ako ne pripada grupi teških metala, zbog njegovog uticaja na pH vrednost i elektroprovodljivost, i njegove karakteristike da vrši neutralizaciju sumpora u betonskim kompozitima.

Tabela 11.4.1.3. Izmereno kumulativno izluživanje teških metala i anjona (ϵ_n^*), [mg/m² kg dm]

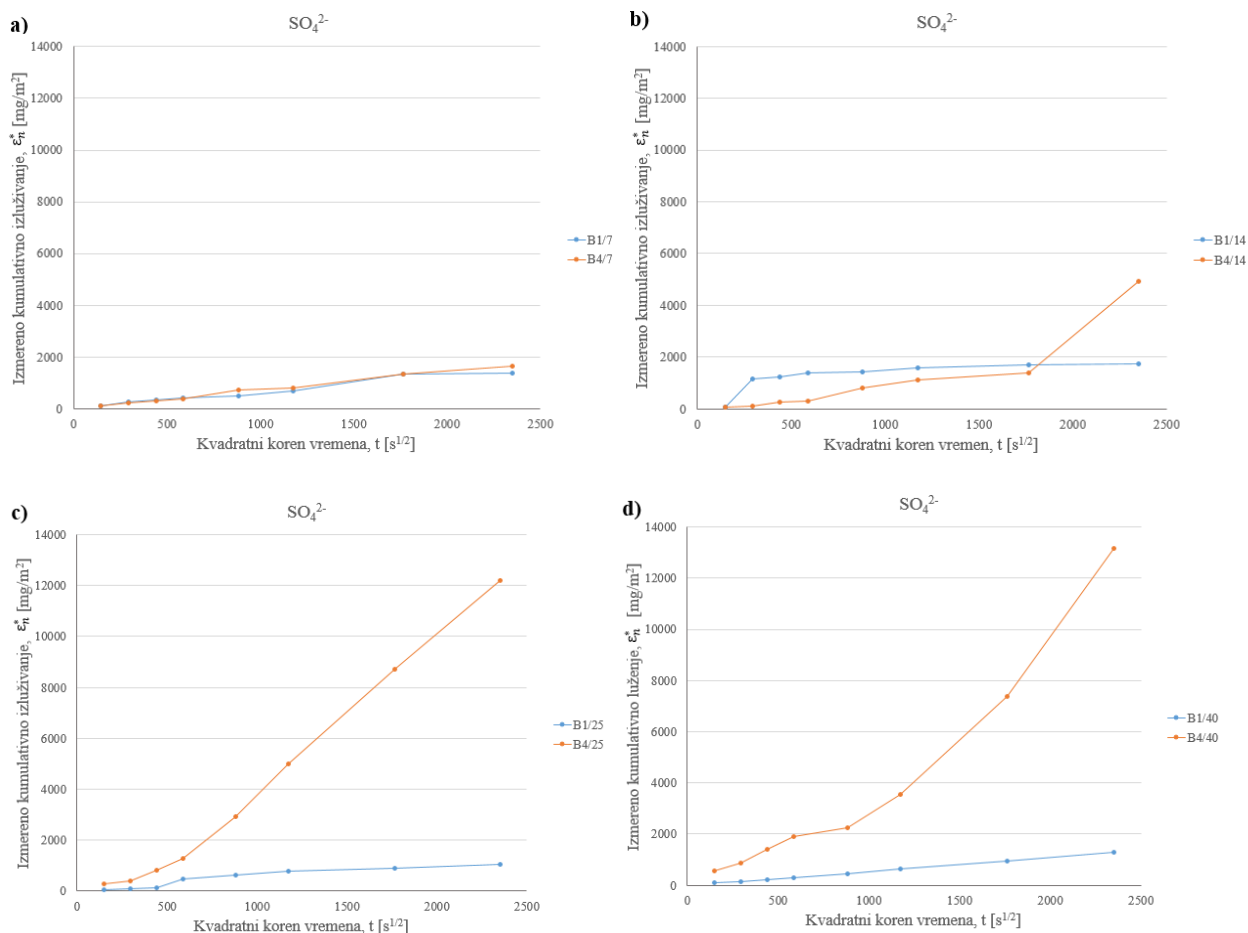
Parametar	Izmereno kumulativno izluživanje komponente (ϵ^*), [mg/m ² kg dm]								Referentna vrednost za neopasni otpad ¹⁾	Referentna vrednost za opasni otpad ²⁾
	B1/7	B4/7	B1/14	B4/14	B1/25	B4/25	B1/40	B4/40		
	[mg/m ² kg dm]									
Sb	0.25	0.25	0.24	0.17	0.23	0.28	0.29	0.25	0.3	2.5
As	0.85	0.85	1.28	0.56	0.76	0.92	1.08	0.85	1.3	20
Ba	2.06	6.64	1.33	1.00	0.40	0.51	0.49	0.75	45	60
Cu	0.24	0.28	0.27	0.20	0.21	0.23	0.27	0.21	45	150
Hg	0.09	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.1	0.4
Cd	0.17	0.17	0.16	0.11	0.15	0.18	0.19	0.17	0.2	1
Mo	0.30	0.30	0.28	0.41	0.27	0.32	0.38	0.30	7	20
Ni	0.30	0.30	0.28	0.25	0.27	0.32	0.38	0.30	6	15
Pb	0.85	0.85	0.80	0.56	0.76	0.92	1.08	0.85	6	20
Se	0.17	0.17	0.16	0.11	0.15	0.18	0.22	0.17	0.4	5
Cr	0.21	0.21	0.20	0.14	0.19	0.23	0.27	0.21	5	25
Zn	0.44	0.33	3.22	0.66	0.23	0.23	0.74	0.43	30	100
Ca	1183.78	2120.06	439.12	1034.14	368.81	863.82	496.05	1347.92	-	-
F ⁻	1.85	2.97	1.45	1.19	1.48	2.13	1.95	2.27	60	200
Cl ⁻	71.47	63.04	70.73	55.17	127.67	146.59	114.37	374.05	10000	20000
SO ₄ ²⁻	179.94	215.17	214.93	627.81	137.83	1581.53	166.64	1709.45	10000	20000

^{1), 2)} Prilog 8 Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada ("Sl. glasnik RS", br. 56/2010, 93/2019, 39/2021 i 65/2024), član 2, Minimalni kriterijumi za odlaganje granulisanog ili monolitnog otpada, odlaganje na deponiji neopasnog otpada ¹⁾, odlaganje na deponiji opasnog otpada ²⁾

IV pomoćna hipoteza istraživačkog rada je uticaj sumpora na fizičko – mehaničke karakteristike betonskih kompozita i uticaj na životnu sredinu. U cilju verifikacije pomoćne hipoteze u daljoj diskusiji rezultata predstavljeni su rezultati sulfatnih anjona (SO₄²⁻) tokom EA NEN 7375 analize.

Proces luženja teških metala i anjona iz monolitnih građevinskih materijala kontroliše se difuzijom, rastvaranjem i površinskim ispiranjem (Huang i sar., 2022; Wang i sar., 2019). Glavni faktori koji utiču na proces luženja su spoljni i unutrašnji faktori. Unutrašnji faktori su vrsta i koncentracija zagađivača, vrsta vezivnog materijala i struktura pora, dok spoljni faktori su pH, redoks potencijal, temperatura i drugi uslovi okoline (Huang i sar., 2022; Zhang i sar., 2020).

Na *Slici 11.4.1.1.* prikazani su dijagrami zavisnosti izmerenog kumulativnog izluživanja anjona sulfata (ϵ_n^*), i kvadratnog korena vremena (\sqrt{t}). Ova standardna analitička metoda koristi se za određivanje kinetičkog mehanizma koji kontroliše oslobađanje zagađivača iz čvrstih matrica, kao što su monolitni građevinski materijal, otpad očvrstnut cementom ili jalovina.



Slika 11.4.1.1.. Izmereno kumulativno izluživanje anjona sulfata u periodu od 64 dana u funkciji kvadratnog korena vremena uzoraka: a) B1/7 i B4/7, b) B1/14 i B4/14, c) B1/25 i B4/25 i d) B1/40 i B4/40.

Prema dijagramima izluživanja anjona sulfata iz uzoraka *B1/7* i *B4/7*, *Slika 10.3.1.1. (a)*, može se primetiti isto ponašanje uzoraka tokom izluživanja kontrolisano difuzionim mehanizmom. Niska koncentracija sulfatnih jona u uzorcima imala je uticaja na vrednosti kumulativnog izluživanja anjona sulfata.

Kod uzorka *B1/14*, *Slika 11.4.1.1. (b)*, prvog dana izluživanja došlo je do naglog povećanja anjona u eluatu usled površinskog ispiranja anjona sulfata, nakon čega je došlo do stagnacije koncentracije anjona u eluatu zbog izluživanja kontrolisanog difuzijom. Tokom testa nakon 36. dana kod uzorka *B1/14*, *Slika 11.4.1.1. (b)*, došlo je do rastvaranja anjona sulfata iz uzorka u eluat.

Nagli porast koncentracija anjona u eluatu kod uzoraka *B4/25* i *B4/40*, *Slika 11.4.1.1. (c) i (d)*, respektivno, ukazuje na rastvaranje anjona sulfata iz uzorka u eluat. Difuzioni mehanizam luženja prisutan je kod uzorka *B1/25*, *Slika 11.4.1.1. (c)*. Tokom luženja uzorka *B1/40*, *Slika 11.4.1.1. (d)*, dolazi do blagog porasta koncentracije jona u eluatu što je posledica rastvaranja jona iz uzorka u eluat.

Uzorci kod kojih je 80 mas.% učešće portland cementa, *B1/7*, *B1/14*, *B1/25* i *B1/40*, struktura je homogena i mala je poroznost zbog čega je luženje difuziono kontrolisano. Kod uzoraka sa manjim učešćem portland cementa (20 mas.%), *B4/7*, *B4/14*, *B4/25* i *B4/40*, veća je poroznost i sulfati su slabije vezani za matricu uzorka usled čega dolazi do površinskog ispiranja i rastvaranja anjona sulfata iz uzorka u eluat.

Za određivanje mehanizma luženja anjona sulfata korišćena je linearna zavisnost $\log \varepsilon_n - \log t$, za svaki inkrement testa, gde su određeni parametri nagiba prave (rc) i standardna devijacija nagiba prave (sd_{rc}), formula II-9. Izvedeno kumulativno izluživanje anjona sulfata (ε_n) izračunava se prema formuli II-8. Smatra se da inkrement "2-7" (od 1. do 36. dana) predstavlja celokupno vreme trajanja difuzionog testa (eng. "total increment"). Ovaj inkrement ne obuhvata početnu i završnu frakciju testa radi izbegavanja grešaka u inercijaciji rezultata (EA NEN 7375, 2004). Početna frakcija se izbegava zbog mehanizma površinskog ispiranja (eng. *surface wash-off*), dok kod završne frakcije dolazi do trošenja (eng. *depletion*) date komponente (EA NEN 7375, 2004). Iz tog razloga u Tabeli 10.3.1.4. predstavljeni su podaci luženja anjona sulfata za „ukupni inkrement“ (2-7): mehanizmi luženja, faktor koncentracije (CF_{a-b}), formula II-11, i parametri linearne zavisnosti $\log \varepsilon_n - \log t$ (rc i sd_{rc}). Uslovi kriterijuma luženja koji su kontrolisani difuzionim mehanizmom su (EA NEN 7375, 2004):

$$CF_{a-b} \geq 1.5 \quad sd_{rc} \leq 0.50 \quad 0.35 < rc \leq 0.65$$

Tabela 11.4.1.4. Mehanizam luženja „ukupnog inkrementa“ (2-7) testa i parametri linearne zavisnosti $\log \varepsilon_n - \log t$

Oznaka uzorka	Mehanizam luženja	CF _{a-b}	Parametri linearne zavisnosti $\log \varepsilon_n - \log t$	
			rc	sd _{rc}
B1/7	difuzija	4.95	0.61	0.50
B4/7	difuzija	4.95	0.57	0.50
B1/14	površinsko ispiranje	6.67	-0.29	0.46
B4/14	rastvaranje	126.94	0.89	0.67
B1/25	difuzija	3.61	0.44	0.31
B4/25	rastvaranje	34.28	1.14	0.50
B1/40	difuzija	2.72	0.64	0.45
B4/40	rastvaranje	40.42	0.79	0.55

Uzorci B1/7, B4/7, B1/25 i B1/40 ispunjavaju uslove difuzionog luženja anjona sulfata, $CF_{a-b} \geq 1.5$, $sd_{rc} \leq 0.50$, $0.35 < rc \leq 0.65$, što se i očekivalo zbog homogene strukture uzorka i male poroznosti. Tokom difuzionog luženja anjona sulfata joni migriraju iz unutrašnjosti uzorka ka spoljnoj površini do eluata.

Kod uzorka B1/14 uočen je izrazito nizak (negativni) nagib prave ($rc = -0.29$), što ukazuje da luženje nije difuziono kontrolisano, već dominira površinsko ispiranje lako rastvornih sulfatnih soli koje su prisutne u porama i na površini uzorka.

Mehanizam rastvaranja karakteriše luženje anjona sulfata u uzorcima B4/14, B4/25 i B4/40, što potvrđuju i visoke vrednosti faktora koncentracije (CF_{a-b}), 126.94, 34.28 i 40.42, respektivno. Do rastvaranja sulfatnih jona dolazi u površinskim slojevima uzorka (EA NEN 7375, 2004). Sulfatni joni potiču od produkta hidratacije cementa etringita ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) i monosulfata ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) Ovaj mehanizam rastvaranja ne podrazumeva rastvaranje matrice uzorka tokom luženja, jer je tokom analize rezultata testa dokazano da se uzorak ne rastvara (EA NEN 7375, 2004).

U Tabeli 11.4.1.5. prikazani su inkrementi kod kojih je luženje kontrolisano difuzionim mehanizmom, parametri linearne zavisnosti $\log \varepsilon_n - \log t$ i izvedeno kumulativno izluživanje tokom 64 dana (ε_{64}).

Izvedeno kumulativno izluživanje tokom 64 dana (ε_{64}), formula II-10, obuhvata ceo period trajanja difuzionog testa. Pomoću ove veličine može se proceniti da li je luženje komponente kontrolisano difuzionim mehanizmom (EA NEN 7375, 2004).

Tabela 11.4.1.5. Inkrementi kontrolisani difuzijom, parametri linearne zavisnosti $\log \varepsilon_n - \log t$ i izvedeno kumulativno izluživanje tokom 64 dana (ε_{64})

Oznaka uzorka	Inkrement kontrolisan difuzijom	CF_{a-b}	Parametri linearne zavisnosti $\log \varepsilon_n - \log t$		ε_{64} [mg/m ²]
			rc	sd _{rc}	
B1/7	2 do 7	4.95	0.61	0.50	1185.68
B4/7	2 do 7	4.95	0.57	0.50	1462.86
B1/14	4 do 7	2.77	0.57	0.33	1119.95
B4/14	1 do 4	49.31	0.42	0.47	1882.54
B1/25	2 do 7	3.61	0.44	0.31	981.62
B4/25	5 do 8	31.48	0.49	0.27	8126.73
B1/40	2 do 7	2.72	0.64	0.45	1234.38
B4/40	3 do 6	36.65	0.62	0.43	8584.53

Izluživanje anjona sulfata kod uzoraka B1/7, B4/7, B1/25 i B1/40 kontrolisano je difuzionim mehanizmom. Kod uzorka B1/14 difuzioni mehanizam izluživanja sulfata je u inkrementu 4-7 (od 4. do 36. dana), a “ukupni inkrement” 2-7 difuzionog testa je definisan površinskim ispiranjem sulfata Tabela 11.4.1.4. Mehanizam difuzionog luženja sulfata iz uzorka B4/14 je u inkrement 1-4 (od 0,25. do 4. dana), dok je “ukupni inkrement” 2-7 difuzionog testa je definisan rastvaranjem sulfata, Tabela 11.4.1.4. Kod uzoraka B4/25 i B4/40 difuzioni mehanizam luženja je u inkrementima 5-8 (od 9. do 64. dana) i 3-6 (od 2,25 do 16. dana), respektivno, dok je “ukupni inkrement” 2-7 difuzionog testa ima mehanizam rastvaranja sulfata, Tabela 11.4.1.4.

Uzorci kod kojih je 80 mas.% učešće portland cementa, B1/7, B1/14, B1/25 i B1/40, sem uzorka B4/7, uočene su niske vrednosti faktora koncentracije (CF_{a-b}), što ukazuje da je mala koncentracija sulfata izlužena u eluat. Ovi rezultati ukazuju da su uzorci betonskih kompozita homogeni, da imaju malu poroznost i da je izvršena neutralizacija sumpora u uzorku. Zbog ovih karakteristika uzoraka “ukupni inkrement” 2-7 testa definisan je difuzionim, sporim, mehanizmom izluživanja sulfatnih anjona.

Kod uzoraka sa 20 mas.% učešća portland cementa, B4/14, B4/25 i B4/40, vrednosti faktora koncentracije (CF_{a-b}) su više zbog manje količine vezivnog sredstva u uzorcima, što utiče na homogenost i poroznost uzorka. Kod ovih uzoraka dolazi do rastvaranja anjona sulfata, difuzioni mehanizam je prisutan u različitim inkrementima difuzionog testa.

Dosadašnjom analizom rezultata difuzionog testa utvrđeno je da kod svi uzoraka luženje anjona sulfata definisano je *difuzionim mehanizmom*, zbog čega je dalje potrebno odrediti difuzione parametre i to: prosečni efektivni difuzioni koeficijent (D_e), *formula II-12*, negativni logaritam prosečnog efektivnog difuzionog koeficijenta (pD_e), *formula II-13*, količina izlužene komponente tokom difuzionog testa ($U_{dif,t}$), *formula II-14*, i procenat izlužene komponente tokom difuzionog testa ($UP_{dif,t}$), *formula II-14, Tabela 11.4.1.7*. Difuzioni parametri određuju brzinu izluživanja komponente i procenat izlužene komponente u odnosu na dostupan sadržaj anjona sulfata za izluživanje (U_{avail}), *Tabela 11.4.1.6*.

Tabela 11.4.1.6. Dostupan sadržaj anjona sulfata za izluživanje (U_{avail})

Oznaka uzorka	$U_{avail}(\text{SO}_4)$, [mg/kg dm]
B1/7	36900
B4/7	47400
B1/14	44100
B4/14	73500
B1/25	48900
B4/25	148500
B1/40	63000
B4/40	210000

Prema standardu EA NEN 7375 pravilnost za mobilnost komponente tokom izluživanja je:

- $pD_e > 12,5$ – mala mobilnost komponente;
- $11,0 < pD_e < 12,5$ – prosečna mobilnost komponente;
- $pD_e < 11,0$ – velika mobilnost komponente.

Vrednost pD_e za sve analizirane uzorke veća je od 12.5, *Tabela 11.4.1.7*, što ukazuje na slabu mobilnost anjona sulfata i sporo izluživanje anjona sulfata tokom luženja. Homogena struktura i mala poroznost uzorka uticala je na sporo ispiranje anjona sulfata.

Procenat izluživanja anjona sulfata ($UP_{dif,64}$), kod svih uzoraka, je mali u odnosu na dostupan sadržaj anjona sulfata za izluživanje (U_{avail}), na šta je uticala homogenost i mala poroznost uzoraka.

Tabela 11.4.1.7. Parametri difuzije izluženih anjona sulfata za period od 64 dana

Oznaka uzorka	D_e , [m ² /s]	pD_e , [m ² /s]	$U_{dif,64}$, [mg/kg dm]	$UP_{dif,64}$, [%]
B1/7	2.6E-17	16.59	20.78	0.06
B4/7	2.4E-17	16.62	25.63	0.05
B1/14	1.6E-17	16.79	19.63	0.04
B4/14	1.6E-17	16.79	32.99	0.04
B1/25	1.0E-17	17.00	17.20	0.04
B4/25	7.5E-17	16.13	142.41	0.10
B1/40	9.6E-18	17.02	21.63	0.03
B4/40	4.2E-17	16.38	150.43	0.07

Analizom rezultata difuzionog testa izluživanja anjona sulfata može se zaključiti da su izlužene količine sulfata male i da zbog te činjenice analizirani uzorci neće imati štetnog uticaja na životnu sredinu.

12. ZAKLJUČAK

12.1. Zaključak i razmatranja

Istraživački radovi koji se bave primenom flotacijske jalovine kao zamene za cement u betonskim konstrukcijama predstavljaju značajan doprinos zaštiti životne sredine, uštedi resursa i održivom razvoju građevinske industrije. Flotacijska jalovina, koja je do sada bila veliki problem za životnu sredinu zbog visokog sadržaja teških metala i sulfidnih jedinjenja, može se efikasno valorizovati u vredan građevinski materijal, čime se ostvaruje višestruka korist:

- ✓ smanjenje rudarskog otpada,
- ✓ ušteda prirodnih sirovina/resursa, kao i
- ✓ redukcija emisija CO₂ kroz smanjenu potrošnju portland cementa.

Ovaj pristup predstavlja konkretan primer implementacije cirkularne ekonomije u rudarstvu i građevinarstvu i može doprineti održivom razvoju rudarskog sektora, što je u skladu sa globalnim ciljevima održivog razvoja.

Rezultati ovog istraživačkog rada pokazali su da flotacijska jalovina može da zameni 20% portland cementa u betonskom kompozitu, ovom tvrdnjom ***dokazana je polazna hipoteza*** ovog istraživačkog rada. Takođe, istraživanje je pokazalo da korišćenjem agregata krečnjaka kao konstruktivnog elementa betonskog kompozita može se postići neutralizacija sumpora koji potiče iz pirita, koji je komponenta flotacijske jalovine, čime su ***dokazane pomoćne hipoteze***.

Dokazi za iznete tvrdnje su sledeći:

- Rezultati čvrstoće na pritisak uzoraka *B1/7*, *B1/14*, *B2/7* i *B3/7* ukazuju da 20 mas.% portland cementa može se zameniti flotacijskom jalovinom u betonskom kompozitu, ovom tvrdnjom ***dokazana je polazna hipoteza*** ovog istraživačkog rada;
- Analiza potencijala stvaranja kiselina (*statik test*) na uzorku *B4/40* (20 mas.% portland cementa i 80 mas.% flotacijske jalovine sa koncentracijom sumpora 39,82 mas.%) pokazala je da uzorak nema potencijala stvaranja kiselina (NAF). Ovim rezultatom potvrđena je neutralizacija sumpora u betonskom kompozitu – ***dokaz V pomoćne hipoteze***;

- Testovi čvrstoće na pritisak uzoraka *B1*, *B2*, *B3* i *B4* nakon 360 dana pokazali su vrednosti koje su uporedive sa vrednostima rezultata nakon 28. dana. Ovo ukazuje na odsustvo degradacije betona usled prisustva sulfida, što dodatno podržava uspešan proces neutralizacije sulfida – **dokaz IV pomoćne hipoteze**;
- Mikrostrukturalna i hemijska analiza uzorka *B3/7* i *B3/25*, sprovedena korišćenjem SEM-EDS analizom, otkrila je homogenu strukturu betonskog kompozita bez pukotina ili šupljina. Prisustvo proizvoda hidratacije: C-S-H gela, portlandita, etringita i tetrakalcijum aluminat hidrata. Ovim je potvrđeno da sulfidi prisutni u betonu ne ometaju hidrataciju cementa ili formiranje novih jedinjenja – **dokaz IV pomoćne hipoteze**;
- Na osnovu rezultata procene izluživanja teških metala i anjona iz monolitnih građevinskih materijala uzorci *B1/7*, *B4/7*, *B1/14*, *B4/14*, *B1/25*, *B4/25*, *B1/40* i *B4/40* klasifikovani su kao neopasan otpad koji se može odlagati na deponiji neopasnog otpada i bez uticaja na životnu sredinu, što je **dokaz VI pomoćne hipoteze**.

Statističkom obradom rezultata čvrstoće na pritisak za sve tipove betona došlo se do zaključka da receptura betona predstavlja ključni faktor koji utiče na čvrstoću na pritisak, dok starost, u ovom istraživanju, nije imala statistički značajan uticaj. Na ovaj način rezultati statističke obrade podataka potvrdili su zaključke eksperimentalnog ispitivanja.

Sa aspekta zaštite životne sredine, sprovedena je detaljna procena uticaja novoprodukovanih betonskih kompozita primenom difuzionog testa EA NEN 7375. Rezultati su pokazali da je kumulativno izluživanje svih analiziranih teških metala (Sb, As, Ba, Cu, Hg, Cd, Mo, Ni, Pb, Se, Cr, Zn) i anjona (F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) tokom 64 dana ostalo ispod graničnih vrednosti propisanih Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Službeni glasnik RS“, br. 65/2024) za neopasni otpad. Monolitni betonski kompoziti *B1/7*, *B1/14*, *B1/25*, *B1/40*, *B4/7*, *B4/14*, *B4/25* i *B4/40* klasifikuju se kao neopasan otpad, čime je potvrđeno da ne predstavljaju rizik po kvalitet podzemnih i površinskih voda niti po zdravlje ljudi prilikom primene u građevinske svrhe. Ovim se direktno prevazilazi ekološki problem nekontrolisanog odlaganja flotacijske jalovine na jalovištima, koja predstavlja potencijalni izvor kiselih drenažnih voda i teških metala.

Pored toga, korišćenjem flotacijske jalovine kao zamene za 20–40 mas.% portland cementa u betonu, ostvaruju se i značajne ekološke i ekonomske uštede. Smanjenje potrošnje cementa direktno utiče na smanjenje emisije CO₂, s obzirom da industrija cementa učestvuje sa 5–7% u globalnim antropogenim emisijama. Na osnovu dobijenih rezultata, procenjuje se da zamena 20% cementa u betonu (uzorci B1/7, B1/14, B2/7 i B3/7) doprinosi smanjenju emisije CO₂ za približno 15–20% po m³ betona u odnosu na konvencionalni beton sa 100% portland cementa.

Time se dodatno doprinosi ostvarenju ciljeva Evropskog zelenog plana i nacionalnih strategija za smanjenje emisija gasova staklene bašte.

Kumulativni efekti ovog istraživanja – valorizacija rudarskog otpada, smanjenje potrošnje prirodnih resursa (krečnjaka za cement) i smanjenje emisije CO₂ – predstavljaju konkretan primer implementacije principa cirkularne ekonomije (CE) u rudarskom i građevinskom sektoru. Ovakav pristup omogućava zatvaranje toka materijala, transformišući flotacijsku jalovinu iz ekološkog opterećenja u vredan resurs.

12.2. Buduće perspektive istraživanja

Dalja istraživanja treba bazirati na optimizaciji odnosa flotacijske jalovine, portland cementa, agregata i drugih komponenti koje ulaze u sastav betonskih kompozita. Posebno treba obratiti pažnju na dugoročnu stabilnost betonskih kompozita u uslovima različitih temperaturnih i vlažnih režima, i agresivnih supstanci. Potrebno je ispitati toksičnost flotacijske jalovine na duži vremenski period. Takođe, preporuka je istraživanje mogućnosti primene ove tehnologije na višem industrijskom nivou, kako bi se smanjio uticaj građevinske industrije na životnu sredinu, a ujedno omogućilo maksimalno iskorišćenje rudarskog otpada.

Buduće perspektive ovog istraživačkog područja uključuju razvoj novih tehnologija za efikasniju neutralizaciju sulfida, kao i integraciju cirkularne ekonomije u proizvodnji betona. Takođe, primena flotacijske jalovine u drugim industrijama, kao što su proizvodnja cementa i građevinskog materijala, mogla bi dodatno doprineti smanjenju rudarskog otpada i održivom razvoju rudarskog sektora.

Pored navedenih tehničkih pravaca, buduća istraživanja treba usmeriti i na sledeće aspekte:

- **Procena životnog ciklusa (LCA – Life Cycle Assessment):** Potrebno je sprovesti detaljnu LCA analizu kako bi se kvantifikovao ukupan ekološki otisak novih betonskih kompozita (od nabavke sirovina do odlaganja na kraju životnog veka), u poređenju sa konvencionalnim betonom.
- **Ekonomska analiza i upravljanje rizikom:** Neophodno je izraditi studiju ekonomske isplativosti primene flotacijske jalovine u proizvodnji betona na industrijskom nivou, kao i analizu rizika povezanih sa dugoročnom stabilnošću i potencijalnim promenama u svojstvima tokom eksploatacije.
- **Pilot projekti i normativna podrška:** Preporučuje se realizacija pilot projekata na manjim infrastrukturnim objektima (npr. putevi, temelji) u saradnji sa građevinskim kompanijama, kako bi se stekla iskustva u izvođenju i dugoročnom monitoringu. Paralelno, potrebno je raditi na unapređenju regulatornog okvira kako bi se omogućila šira primena ovakvih materijala, uključujući izradu standarda za flotacijsku jalovinu kao dopuskog cementnog materijala (SCMs).
- **Primena u drugim sektorima:** Istražiti mogućnost korišćenja neutralisane flotacijske jalovine kao sirovine u drugim industrijama, poput proizvodnje keramičkih ploča, cigle, ili kao materijala za stabilizaciju tla, čime bi se dodatno proširio spektar njene valorizacije i doprinelo principima cirkularne ekonomije.

13. LITERATURA

A

Adiguzel, D., Tuylu, S., Eker H. (2022). Utilization of tailings in concrete products: A review. *Constr. and Build. Mater.*, **360**, 129574.

Akcil, A., Swami, K.R., Gardas, R.L., Hazrati, E., Dembele, S. (2024). Overview on hydrometallurgical recovery of rare – earth metals from red mud. *Minerals*, **14 (6)**, 587.

Alarcon Leon, E., Rate, A., Hinz, C., Campbell, G. D. (2004). Weathering of sulphide minerals at circum-neutral-pH in semi-arid/arid environments: influence of water content, The Regional Institute Ltd, University of Sydney, Sydney, Australia: 3rd Australian New Zealand Soils Conference, University of Sydney, Australia, **1**, pp. 1-7.

Amaro, A.M., Chamorro, D., Seeger, M., Arrendondo, R., Perrano, I., Jerez, C.A. (1991). Effect of external pH perturbations on in vivo protein synthesis by the acidophilic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *J. Bacteriol.*, **173**, pp. 910-915.

Anon, (1996). Tailing dams and Environmental – Review and Recommendations, Bulletin 103. *ICOLD*, Paris

ASTM C618 – Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. American society for testing and materials. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International; **2003**.

Atis, C.D. (2003). High – volume fly ash concrete with high strength and low drying shrinkage, *J. Mater. Civ. Eng.*, **15 (2)**, pp: 153–156.

B

Bacon, M., Ingledew, W.J. (1989). The reductive reaction of *Thiobacillus ferrooxidans* on sulphur and selenium, *FEMS Microbial. Lett.*, **58 (2-3)**, 189-194.

Barbosa Júnior, I.D.O.; Macêdo, A.N.; Martins, V.W.B. (2023). Construction industry and its contributions to achieving the SDGs proposed by the UN: An analysis of sustainable practices. *Buildings*, **13**, 1168.

Brooks, J.J., Megat Johari, M.A., Mazloom, M. (2000). Effect of admixtures on the setting times of high-strength concrete, *Cem. Concr. Compos.*, **22** (4), pp: 293–301.

Bušatlić, I, Bušatlić, N., Merdić, N., Haračić, N. (2020). Osnove hemije i tehnologije Portland cementa, Zenica, pp: 1 – 385.

C

Cacciuttolo, C.; Cano, (2022). D. Environmental impact assessment of mine tailings spill considering metallurgical processes of gold and copper mining: Case studies in the Andean countries of Chile and Peru. *Water*, **14**, 3057.

Castillo Araiza, R., Rodrigues, A., Fournier, B., Duchesne, J. (2024). A new accelerated testing scheme to evaluate the potential oxidation reaction of sulfide-bearing aggregates in concrete specimens. *Cement Concr. Res.*, **180**, 107507.

Chand, S., Rout, P.R., Pathak, P. (2021). Basic concepts, potentials, and challenges of Urban mining. *Book: Urban Mining for Waste Management and Resource Recovery*, pp. 1–15.

Chatterjee, A. K. (2018). Cement Production Technology – Principles and Practice , *Taylor & Francis Group*, NW.

Chen, W.Q., Zeng, X. (2022). Urban mining of metals and minerals for a circular economy and the sustainable development goals. *Routledge Handbook of the Extractive Industries and Sustainable Development*. *Routledge*, pp. 282–296.

Cisternas, L.A., Ordóñez, J.I., Jeldres, R.I., Serna Guerrero, R.B. (2022). Toward the implementation of circular economy strategies: an overview of the current situation in mineral processing. *Min. Process. Extract. Metallur. Rev.*, **43** (6), pp. 775–797.

Corona, B., Shen, L., Reike, D., Carre'on, J.R., Worrell, E. (2019). Towards sustainable development through the circular economy – A review and critical assessment on current circularity metrics. *Resourc. Conserv. Recycl.*, **151**, 104498.

Creswell, J. W. (2014). *Research Design*, SAGE Publications, Inc.

D

Dale, G. (2024). Extraction of Raw Materials Could Rise 60% by 2060—And Making Mining ‘Greener’ Won’t Stop the Damage. *The Conversation*. Dostupno na internetu: <https://theconversation.com/extraction-of-raw-materials-could-rise-60-by-2060-andmaking-mining-greener-wont-stop-the-damage-222818> (poseta sajtu: 12 September 2025).

Damtoft, J.S., Lukasik, J., Herfort, D., Sorrentino, D., Gartner, E.M. (2008). Sustainable development and climate change initiatives. *Cem. Concr. Res.*, **38**, pp: 115-127.

Dave, N., Misra, A.K., Srivastava, A., Kaushik, S.K. (2016). Experimental analysis of strength and durability properties of quaternary cement binder and mortar, *Constr. Build. Mater.*, **107**, pp: 117–124.

De Carvalho, A.L.C.B.; de Albuquerque, V.A.; Blannin, R.; Escobar, A.G.; Frenzel, M.; Rudolph, M.; Silva, A.C.; Goldmann, D. (2023). A study on the desulfurization of sulfidic mine tailings for the production of a sulfur-poor residue. *Miner. Eng.*, **202**, 108285.

DeJong, M.J.; Ulm, F. J. (2007). The nanogranular behavior of C-S-H at elevated temperatures (up to 700°C). *Cem. Concr. Res.*, **37**, 1–12.

De Palacios, L.D.L.T., Rodríguez, J.A.E. (2022). In mining, not everything is a circular economy: case studies from recent mining projects in Iberia. *Resources Policy*, *Elsevier*, **78**, DOI: 10.1016/j.resourpol.2022.102798.

da Silva, R.G.; Couto, D.; Tavares, A.; Ribeiro, M.M.; Chaves, L.; Guimarães, L.; Fonseca, K.; Silva, A.C. (2023). Static tests to assess acid mine drainage potential of copper sulfide flotation tailings. *Tecnol. Metal Mater. Min.*, **20**, e2792.

Deschner, F.; Winnefeld, F.; Lothenbach, B.; Seufert, S.; Schwesig, P.; Dittrich, S.; Goetz-Neunhoeffler, F.; Neubauer, J. (2012). Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. *Cem. Concr. Res.*, **42**, 1389–1400.

Direktiva 1999/31 – Odlaganje otpada na odlagališta. Dostupno na internetu: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1999/31/oj/eng> (pristup sajtu 21.10.2025.).

Direktiva 2000/60/EC. Okvirna direktiva o vodama. Službeni list Evropske unije 2000. Dostupno na internetu: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2000/60/oj/eng> (pristup sajtu **21.10.2025.**).

Direktiva 2006/21/EC. Direktiva o upravljanju otpadom iz ekstraktivnih industrija. Službeni list Evropske unije 2006. Dostupno na internetu: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2006/21/oj/eng> (pristup sajtu **21.10.2025.**).

Direktiva 2008/98/EC. Okvirna direktiva o otpadu. Službeni list Evropske unije 2008. Dostupno na internetu: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj/eng> (pristup sajtu **21.10.2025.**).

Direktiva 2010/75/EU. Direktiva o industrijskim emisijama (Integrirano sprečavanje i kontrola zagađenja). Službeni list Evropske unije 2010. Dostupno na internetu: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2010/75/oj/eng> (pristup sajtu **21.10.2025.**).

Direktiva 2014/95/EU. Direktiva o nefinansijskom izvještavanju (NFRD). Službeni list Evropske unije 2014. Dostupno na internetu: <https://eur-lex.europa.eu> (pristup sajtu **21.10.2025.**).

Domenech, T., Walkowiak, B. (2019). Transition towards a resource efficient circular economy in Europe: policy lessons from the EU and the member states. *Ecol. Econ.*, pp: 155-119.

Dong, Q., Liang, B., Jia, L., Jiang, L. (2019). Effect of sulfide on the long-term strength of lead-zinc tailings cemented paste backfill. *Constr. and Build. Mater.*, **200**, pp: 436-446.

Duran-Herrera, A., Juarez, C.A., Valdez, P., Bentz, D.P. (2011). Evaluation of sustainable high – volume fly ash concretes, *Cem. Concr. Compos.*, **33 (1)**, pp: 39–45.

E

EA NEN 7375, Karakteristike izluživanja oblikovanih ili monolitnih građevinskih i otpadnih materijala – Određivanje izluživanja neorganskih komponenti difuzionim testom – „tank test“, Standard Holandskog instituta za normalizaciju: Amsterdam, Holandija, **2004**.

Environmental Protection Agency USA, US EPA, Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Environmental Protection Agency, Washington, D.C., USA **1992**. Dostupno na internetu: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/1311.pdf> (pristup sajtu **29.10.2025.**)

Evropska komisija. Saopštenje Komisije Vijeću i Evropskom parlamentu - Inicijativa za sirovine: Zadovoljavanje naših kritičnih potreba za rast i zapošljavanje u Evropi. EUR-Lex **2008**, Dokument 52008DC0699. Dostupno na internetu: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52008DC0699> (pristup sajtu **21.10.2025.**).

Evropska komisija. Evropski zeleni plan; COM(2019) 640 final; Evropska komisija: Brisel, Belgija, **2019**.

Evropska komisija. Saopštenje Komisije Evropskom parlamentu, Vijeću, Evropskom ekonomskom i socijalnom odboru i Odboru regija: Novi akcioni plan za kružnu ekonomiju za čistiju i konkurentniju Evropu; COM(2020) 98 final; Evropska komisija: Brisel, Belgija, **2020**.

F

Fall, M., Benzaazoua, M., Ouellet, S. (2004). Effect of tailings properties on paste backfill performance, Proceedings of the Eighth International Symposium on Mining with Backfill, Nonferrous Met. Soc. China, pp: 193-202.

Felipe, M.A., Xiao, Y., Kubicki, J.D. (2001). Molecular orbital modeling and transition state theory in geochemistry. *Rev. Miner. Geochem.*, **42**, pp: 485-531.

Fey, D. L. (2003). USGS Billings Symposium / ASMR Annual Meeting Assessing the Toxicity Potential of Mine – Waste Piles Workshop, U.S. Department of Interior, U.S. Geological Survey, June 1.

Filho, J.H., Medeiros, M.H.F., Pereira, E., Helene, P., Isaia, G.C. (2013). High – Volume Fly Ash Concrete with and without Hydrated Lime: Chloride Diffusion Coefficient from Accelerated Test, *J. Mater. Civ. Eng.*, **25 (3)**, pp: 411–418.

Field, A. (2009). Discovering Statistics Using IBM SPSS Statistics, *SAGE Publications Ltd*, London.

G

Garrels, R. M., Thompson, M. E. (1960). Oxidation of pyrite in ferric sulfate solution. *Am. J. Sci.*, USA, **258**, pp: 57-67.

Gartner, E.M. (2004). Industrially interesting approaches to ‘low-CO₂’ cements. *Cem. Concr. Res.*, **34**, pp: 1489-1498.

Geng, Z., Tang, S., Wang, Y., A, H., He, Z., Wu, K., Wang, L. (2024). Stress relaxation properties of calcium silicate hydrate: a molecular dynamics study. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, **25(2)**, pp: 97-115.

Giergiczny, Z., (2019). Fly ash and slag. *Cem. Concr. Res.*, **124**.

Golev, A., Corder, G.D., Giurco, D. (2014). Barriers to industrial symbiosis: insights from the use of a circular economy approach to resource efficiency for sustainable manufacturing, *J. Ind. Ecol.*, **18 (1)**, pp: 75–89.

Grdić, Z. (2011). Tehnologija betona. Građevinsko – arhitektonski fakultet, Niš.

Grupa autora, Beton i armirani beton prema PBAB 87 - Priručnik za primenu Pravilnika o tehničkim normativima za beton i armirani beton – BAB 87 - Knjiga 1, Beograd: Građevinska knjiga, **1991**.

Gutteridge, W.A.; Dalziel, J.A. (1990). Filler cement: The effect of the secondary component on the hydration of Portland cement: Part, I. A fine non-hydraulic filler. *Cem. Concr. Res.*, **20**, pp: 778–782.

H

Haas, W., Krausmann, F., Wiedenhofer, D., Heinz, M. (2015). How Circular is the Global Economy? An Assessment of Material Flows, Waste Production, and Recycling in the European Union and the World in 2005. *J. Ind. Ecol.*, **19**, pp: 765-777.

Habert, G., Billard, C., Rossi, P., Chen, C., Roussel, N. (2010). Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. *Cem. Concr. Res.*, **40**, pp: 820-826.

Hesami, S., Ahmadi, S., Nematzadeh, M. (2014). Effects of rice husk ash and fiber on mechanical properties of pervious concrete pavement. *Constr. Build. Mater.*, **53**, pp: 680 – 691.

Hooper, A. B., DiSpirito, A. A. (1985). In bacteria which grow in simple reductants, generation of proton gradient involves extra cytoplasmic oxidation of substrate, *Microbial. Rev.*, **49**, pp: 140-157.

Hou, D.; Zhao, T.; Ma, H.; Li, Z. (2015). Reactive molecular simulation on water confined in the nanopores of the valcium silicate hydrate gel: Structure, reactivity, and mechanical properties. *J. Phys. Chem.*, **119**, pp: 1346–1358.

Huang, X.; Xin, C.; Li, J.S.; Wang, P.; Liao, S.; Poon, C.S.; Xue, Q. (2022). Using hazardous barium slag as a novel admixture for alkali activated slag cement. *Cem. Concr. Compos.*, **125**, 104332.

Huynh, T.P.; Nguyen, T.M.; Lam, T.K. (2022). Utilization of High Volumes of Copper Mine Tailings in the Production of Fine-Grained Concrete. *Mater. Today*, **65**, pp: 543–548.

I

IEA. Global Cement Industry GHG Emissions. International Energy Agency. **2023**, <https://www.iea.org/energy-system/industry/cement>

Ingledeu, W. J., Cobley, J. G. (1980). A potentiometric and kinetic study on the respiratory chain of ferrous iron-grown *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biochim. Biophys. Acta*, **590**, pp: 141-158.

Ingledeu, W. J. (1982). *Thiobacillus ferrooxidans* – The bioenergetic of an acidophilic chemolithotroph. *Biochim. Biophys. Acta*, **683**, pp: 89-117.

J

Jensen, A.B., Webb, C. (1995). Ferrous sulphate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans*: a review. *Process. Biochem.*, **30** (3), pp: 225-236.

Jones, P.T., Geysen, D., Tielemans, Y., Van Passel, S., Pontikes, Y., Blanpain, B., Hoekstra, N. (2013). Enhanced Landfill mining in view of multiple resource recovery: a critical review. *J. Clean. Prod.*, **55**, pp: 45–55.

Josepha, S., Skibstedb, J, Cizer, Ö. (2019). A quantitative study of the C3A hydration, *Cem. Concr. Res.*, pp: 145–159.

Junior, A.B.B., Martins, F.P., Cezarino, L.O., Liboni, L.B., Ten'orio, J.A.S., Espinosa, D.C. R. (2023). The sustainable development goals, urban mining, and the circular economy. *Extract. Ind. Soc.*, **16**, 10136.

K

Kahupi, I., Yakovleva, N., Hull, C.E., Okorie, O. (2024). Factors affecting the adoption of circular economy in mining companies of developing economies – A Namibian stakeholder perspective. *J. Environ. Manag.*, **361**, 121214.

Karlsson, T.; Räisänen, M.L.; Lehtonen, M.; Alakangas, L. (2018). Comparison of static and mineralogical ARD prediction methods in the Nordic environment. *Environ. Monit. Assess.*, **190**, 719.

Kilcoyne, D.; Monteiro, P.; Yoon, S.; Ha, J.; Chae, S. (2014). X-ray spectromicroscopic study of interactions between NaCl and calcium silicate hydrates. *Mag. Concr. Res.*, **66**, pp: 141–149.

Kinnunen, P., Karhu, M., Yli-Rantala, E., Kivikyto-Reponen, P., Makinen, J. (2022). A review of circular economy strategies for mine tailings. *Clean. Eng. Technol.*, **8**, 100499.

Kirby, D. (2014). Effective Treatment Options for Acid Mine Drainage in the Coal Region of West Virginia, Marshall Digital Scholar, pp: 857.

Knežević, D. (2001). Priprema mineralnih sirovina, Rudarsko – geološki fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, **2001**.

Koohestani, B.; Belem, T.; Koubaa, A.; Bussiere, B. (2016). Experimental investigation into the compressive strength development of cemented paste backfill containing Nano-silica. *Cem. Concr. Compos.*, **72**, pp: 180–189.

Koohestani, B. (2017). Effect of saline admixtures on mechanical and microstructural properties of cementitious matrices containing tailings. *Constr. Build. Mater.*, **156**, 1019–1027.

Knežević, D. (2012). Odlaganje industrijskog otpada, poglavlje 14-Odlaganje pepela i šljake iz termoelektrane na ugalj, Skripta verzija 1.1., Rudarsko – geološki fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd.

L

Lacey, D. T.; Lawson, F. (1970). Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology and Bioengineering*, Wiley, USA, **12 (1)**, pp: 29 – 50.

Lam, E.J.; Zetola, V.; Ramírez, Y.; Montofré, Í.L.; Pereira, F. (2020). Making Paving Stones from Copper Mine Tailings as Aggregates. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **17**, 2448.

Lang, E. (2002). Blast furnace cements. *Structure and Performance of Cements*. 2nd edition. Bensted J, Barnes P (eds) Spon Press, London, pp: 310-325.

- Lawrence, P.; Cyr, M.; Ringot, E. (2005). Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength. *Cem. Concr. Res.*, **35**, 1092–1105.
- Lèbre, É.; Corder, G.D.; Golev, A. (2017). Sustainable Practices in the Management of MiningWaste: A Focus on the Mineral Resource. *Miner. Eng.*, **107**, pp: 34-42.
- Lèbre, E., Corder, G.D., Golev, A. (2017a). The role of the mining industry in a circular economy. *J. Ind. Ecol.*, **21** (3), pp: 662–672.
- Leduc, L. G., Ferroni, G.D. (1994). The chemolithotrophic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*, *FEMS Microbial. Rev.*, **14**, pp: 103-120.
- Lehne, J., Preston, F. (2023). Making concrete change: innovation in low-carbon cement and concrete. *Nat. Commun.*, **14**(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-43660-x>
- Lian, C., Zhuge, Y. (2010). Optimum mix design of enhanced permeable concrete – an experimental investigation. *Constr. Build. Mater.*, **24**.
- Liu, F., Su, C.W., Tao, R., Qin, M., Umar, M., (2024). Fintech and aluminium: strategic enablers of climate change mitigation and sustainable mineral policy. *Resourc. Policy*, **91**.
- Liu, S., Han, W., Li, Q. (2017). Hydration Properties of Ground Granulated Blast – Furnace Slag (GGBS) Under Different Hydration Environments. *Mater. Sci. (Medžiagotyra)*, **23**(1).
- Lorenz, W. C. (1962). Progress in controlling acid mine water, a literature review. *U.S. Bur. Mines, Inf. Circ.*, Washington, pp: 40.
- Lorenzo Tallafigo, J., Iglesias-Gonzalez, N., Romero-García, A., Mazuelos, A., del Amo, P. R., Romero, R., Carranza, F. (2022). The reprocessing of hydrometallurgical sulphidic tailings by bioleaching: the extraction of metals and the use of biogenic liquors. *Miner. Eng.*, **176**.
- Lottermoser, G. B. (2010). Mine Wastes, Characterization, Treatment, Environmental Impacts. *Springer*, Berlin.
- Lu, H.J.; Qi, C.C.; Chen, Q.S.; Gan, D.Q.; Xue, Z.L.; Hu, Y.J. (2018). A new procedure for recycling waste tailings as cemented paste backfill to underground stopes and open pits. *J. Clean. Prod.*, **188**, pp: 601–612.

Luhowiak, W., Collot, C. (1981). Influence du diameter des bulles sur la microfissuration d'un joint colle. *Mater. Struct.*, Paris.

Luthra, S., Mangla, S.K., Sarkis, J., Tseng, M.L. (2022). Resources melioration and the circular economy: sustainability potentials for mineral, mining and extraction sector in emerging economies. *Resourc. Policy*, **77**, 102652.

Lyalikova, N.N., (1958). A study of chemosynthesis in *Thiobacillus ferrooxidans*, *Microbiologiya*, **27**, pp: 556-559.

M

MacArthur, E. (2013). Towards the circular economy, *J. Ind. Ecol.*, **2 (1)**, pp: 23–44.

MacDonald, D.G., Clark, R.H. (1970). The oxidation of aqueous ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Can. J. Chem. Eng.*, **48**, pp: 669-676.

Maksimović M., (2008). *Mehanika tla. AGM knjiga Beograd*, ISBN: 978-86-86363-07-7, 519.

Mafra, C.; Bouzahzah, H.; Stamenov, L.; Gaydardzhiev, S. (2020). Insights on the effect of pyrite liberation degree upon the acid mine drainage potential of sulfide flotation tailings. *Appl. Geochem.*, **123**, 104774.

Manasijević, D. (2011). *Statistička analiza u SPSS programu*, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru.

Marceau, M. L., Gajda, J., VanGeem, M. G. (2002). Use of Fly Ash in Concrete: Normal and High Volume Ranges, PCA R&D Serial No, 2604, *PCA*, Illinois.

Markovic, M. €2 Million EU-Funded Database of Serbian Mining Waste Incomplete. Analysis, Balkan Insight, 2024. Available online: <https://balkaninsight.com/2024/10/22/e2-million-eu-funded-database-of-serbian-mining-waste-incomplete/> (pristup sajtu: 17.10.2025.).

Martins, N.P.; Srivastava, S.; Simão, F.V.; Niu, H.; Perumal, P.; Snellings, R.; Ilikainen, M.; Chambart, H.; Habert, G. (2021). Exploring the Potential for Utilization of Medium and Highly Sulfidic Mine Tailings in Construction Materials: A Review. *Sustainability*, **13**, 12150.

Massazza, F. (2001). Pozzolana and pozzolanic cements. *Lea's Chem. Cem. Concr.* Hewlett PC, *Butterworth-Heinemann*, pp: 471-636.

- McCarthy, M.J., Dyer, T. D. (2019). Pozzolanas and pozzolanic materials, Lea's Chem. Cem. Concr., *Butterworth-Heinemann*, pp: 363-467.
- Mends, E.A.; Tita, A.M.; Hussaini, S.; Thella, J.S.; Pan, L.; Chu, P. (2024). Investigation of leaching of nickel sulfide flotation tailings to recover valuable metals. *Miner. Eng.*, **212**, 108716.
- Mehta, P. K., Monteiro, P. J. (2014). Concrete: Microstructure, properties and materials. *CD – ROM Included*, **2014**, DOI: 10.1036/0071462899.
- Millero, F. J. (1985). The effect of ionic interactions on the oxidation of metals in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *Elsevier*, **49 (2)**, pp: 547-553.
- Ministarstvo zaštite životne sredine, Mapa puta za cirkularnu ekonomiju u Srbiji, Republika Srbija **2020**, dostupno na sajtu <https://www.ekologija.gov.rs/sites/default/files/2021-01/mapa-puta-za-cirkularnu-ekonomiju-u-srbiji.pdf> (poseta sajtu: 17.10.2025.)
- Missana, T.; García-Gutiérrez, M.; Mingarro, M.; Alonso, U. (2017). Analysis of barium retention mechanisms on calcium silicate hydrate phases. *Cem. Concr. Res.*, **93**, pp: 8–16.
- Moosberg-Bustnes, H.; Lagerblad, B.; Forssberg, E. (2004). The function of fillers in concrete. *Mater. Struct.*, **37**, pp: 74–81.
- Móricz, F., Mádai, F., Walder, I. F. (2012). Pyrite oxidation under circumneutral pH conditions. In Proceedings of the 23rd Conference on Earth Science and Environmental Protection, Miskolc, Hungary, 27–29 September **2012**; Available online: <https://www.researchgate.net/publication/328530759> (accessed on 4 March 2025).
- Mohamed, A.R.; Elsalamawy, M.; Ragab, M. (2015). Modeling the influence of limestone addition on cement hydration. *Alex. Eng. J.*, **54**, pp: 1–5.
- Montgomery, D.G., Hughes, D.C., Williams, R.I.T. (1981). Fly ash in concrete – a microstructure study, *Cem. Concr. Res.*, **11 (4)**, pp: 591–603.
- Montgomery, D. C. (2017). Design and Analysis of Experiments, *John Wiley & Sons*, New York.

N

Na, H.; Eom, Y.; Yoo, K.; Diaz Alorro, R. (2024). A review on the reprocessing of sulfide tailings for resource recovery and AMD prevention using mineral processing methods. *Miner. Eng.*, **218**, 109025.

Nemati, M.; Harrison, S. T. L.; Hansford, G. S.; Webb, C. (1998). Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on the kinetic aspects, *Biochem. Eng. J.*, pp: 171-190.

Neville, A. M. (2011). *Properties of Concrete*, Pearson Education Limited.

Nikvar-Hassani, A.; Hodges, R.; Zhang, L. (2022). Production of Green Bricks from Low-Reactive Copper Mine Tailings: Durability and Environmental Aspects. *Constr. Build. Mater.*, **337**, 127571.

Nišić D, Knežević D, Ilinčić L, Gogić G, (2018). Zatvaranje prve faze flotacijskog jalovišta „Pekina glavica”, Tehnika – Rudarstvo, geologija i metalurgija, *SITS*, Beograd, **69(1)**, pp: 49-58.

Nišić, D., Cvjetić, A., Knežević, D. (2019). Rudarski otpad, Tehnika – Rudarstvo, geologija i metalurgija, *SITS*, Beograd, **70**, pp: 47 – 55.

Nordstrom, D. K. (1976). Kinetic and equilibrium aspects of ferrous iron oxidation in acid mine waters. *Abstract. Geol. Soc. Am. Ann. Mtg.*, Denver.

Nordstrom, D.K. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. *In book: Acid Sulfate Weathering. SSSA*, pp: 37-56.

Nordstrom, D.K. (1985). The rate of ferrous iron oxidation in a stream receiving acid mine effluent. In: *Selected Papers in the Hydrologic Sciences, U.S.G.S. Water Supply Paper 2270*. Washington DC, pp: 113 - 119.

Nonat, A. (1994). Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate. *Mater. Struct.*, **27**, pp: 187–195.

Nuorivaara, T.; Bjorkqvist, A.; Bacher, J.; Serna-Guerrero, R. (2019). Environmental remediation of sulfidic tailings with froth flotation: Reducing the consumption of additional resources by optimization of conditioning parameters and water recycling. *J. Environ. Manag.*, **236**, pp: 125-133.

Nurdeen, M.A., MegatJohari, M.A., SaiyidHashim, S.F. (2012). Flexural performance of green engineered cementitious composites containing high volume of palm oil fuel ash. *Constr. Build. Mater.*, **37**, pp: 518 – 525.

O

Osei, V., Bai, C., Asante-Darko, D., Quayson, M. (2023). Evaluating the barriers and drivers of adopting circular economy for improving sustainability in the mining industry. *Resourc. Policy*, **86**, 104168.

Ouro-Salim, O. (2024). Urban mining of e-waste management globally: literature review. *Clean. Waste Syst.*, **9**, 100162.

P

Pantić, V., Šupić, S., Vučinić-Vasić, M., Nemeš, T., Malešev, M., Lukić, I., Radonjanin, V. (2023). Effects of Grinding Methods and Water-to-Binder Ratio on the Properties of Cement Mortars Blended with Biomass Ash and Ceramic Powder, *Materials*, **16**, 2443. <https://doi.org/10.3390/ma16062443>

Park, S.B., Tia, M., (2004). An experimental study on the water-purification properties of porous concrete. *Cem. Concr. Res.*, **34**, pp: 177 – 184.

Pavloudakis, F., Roumpos, C., Spanidis, P.M. (2022). Optimization of surface mining operation based on a circular economy model. *Circ. Econ. Sustain.*, pp: 395–418.

Picker, A., Nicoleau, L., Nonat, A., Labbez, C., Cölfen, H. (2014). Identification of binding peptides on calcium silicate hydrate: A novel view on cement additives. *Adv. Mater.*, **26**, pp: 1135–1140.

Picker, A., Nicoleau, L., Burghard, Z., Bill, J., Zlotnikov, I., Labbez, C., Nonat, A., Cölfen, H. (2017). Mesocrystalline calcium silicate hydrate: A bioinspired route toward elastic concrete materials. *Sci. Adv.*, **3**.

Peša, I., Ross, C. (2021). Extractive industries and the environment: production, pollution, and protest in global history. *Extract. Ind. Soc.*, **8** (4), 100933.

Phiri, T.C., Singh, P., Nikoloski, A.N. (2022). The potential for copper slag waste as a resource for a circular economy: a review – Part I, *Miner. Eng.*, **180**.

Pervious Concrete: Guideline to Mixture Proportioning, NRMCA Engineering Division, NRMCA Publication Number: 2PE001, Version 1, February 2009. Available online: https://www.nrmca.org/wp-content/uploads/Pervious_Concrete_Guideline_Mixture_Proportioning.pdf (poseta sajtu: **12.01.2026.**).

Petrovski, P. (2006). Uvod u rengensku difraktometriju i mineralna rendgenska analiza cementa Hijatus, Zenica.

Pomponi, F.; Moncaster, A. (2017). Circular economy for the built environment: A research framework. *J. Clean. Prod.*, **143**, pp: 710–718.

Pravilnik o tehničkim zahtevima za frakcionisani agregat za beton i asfalt, “Službeni glasnik RS”, br. 78/2020. <https://pravno-informacioni-sistem.rs/eli/rep/sgrs/ministarstva/pravilnik/2020/78/6> , (pristup sajtu **15.10.2025.**)

Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, “Službeni glasnik RS”, br, 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024, <https://www.paragraf.rs/propisi/pravilnik-kategorijama-ispitivanju-klasifikaciji-otpada.html>, (pristup sajtu **21.10.2025.**).

Pravilnik o tehničkim normativima za beton i armirani beton, Prilog 1, Beograd **1995**.

Prakash Arunachalam, K., Avudaiappan, S., Maureira, N., Da Costa Garcia Filho, F., Neves Monteiro, S., Devesa Batista, I., De Azevedo, A. (2023). Innovative use of copper mine tailings as an additive in cement mortar. *J. Mater. Res. Technol.*, **25**, pp: 2261-2274.

Pritchard, J., Jensen, T., Welsh, D. (2010). Options for Management and Closure of Tailings Storage Facilities, *Eng. Min. J.*, **211**(2), pp: 72, 74-75.

Program upravljanja otpadom u Republici Srbiji za period 2022-2031. godine, Službeni glasnik RS, br. 12/2022, http://demo.paragraf.rs/demo/combined/Old/t/t2022_02/SG_012_2022_010.htm, (pristup sajtu **20.11.2025.**).

R

Rankin, W. J. (2011). Minerals, Metals and Sustainability Meeting Future Material Needs. *CSIRO*.

Ravina, D., Mehta, P. K. (1986). Properties of fresh concrete containing large amounts of fly ash, *Cem. Concr. Res.*, **16 (2)**, pp: 227-238.

Regourd, M. (1986). Slags and slag cements. *Cem. Replac. Mater.* Swamy RN, Surrey University Press, London, pp: 73-99.

Regourd, M. (2001). Cements made from blast furnace slag, In: Lea's Chem. Cem. Concr., Hewlett PC, Butterworth-Heinemann, pp: 637-678.

Reuter, M.A. (2016). Digitalizing the circular economy: circular economy engineering defined by the metallurgical internet of things. *Metallur. Mater. Trans. B*, pp: 47–3220.

S

Sampson, M.I.; Phillips, C.V.; Ball, A.S. (2000). Investigation of the attachment of *Thiobacillus ferrooxidans* to mineral sulfides using scanning electron microscopy analysis. *Miner. Eng.*, **13**, pp: 643–656.

Savić A. R. (2015). Istraživanje svojstava svežeg i očvrstlog samozbijajućeg betona sa mineralnim dodacima na bazi industrijskih nusprodukata, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Građevinski fakultet.

Saedi, A.; Jamshidi-Zanjani, A.; Khodadadi Darban, A.; Mohseni, M.; Nejati, H. (2022). Utilization of lead–zinc mine tailings as cement substitutes in concrete construction: Effect of sulfide content. *J. Build. Eng.*, **57**, 104865.

Saedi, A.; Jamshidi-Zanjani, A.; Mohseni, M.; Khodadadi Darban, (2023). A. Effect of mechanochemical activation on hydration properties of lead-zinc sulfide tailings for concrete construction. *Case Stud. Constr. Mater.*, **18**.

Saedi, A.; Jamshidi-Zanjani, A.; Mohseni, M.; Darban, A.K. (2023). Mechanical activation for sulfidic tailings treatment by tailings: Environmental aspects and cement consumption reduction. *Case Stud. Constr. Mater.*, **19**, e02632.

Saha, A.K. (2018). Effect of class F fly ash on the durability properties of concrete. *Sustain. Environ. Res.*, **28** (1), pp: 25–31.

Schnaitman, C.A., Korczynski, M.S., Lundgren, D.C. (1969). Kinetic studies of iron oxidation by whole cells of *Ferrobacillus ferrooxidans*. *J. Bacteriol.*, **99**, pp: 552-557.

Scholer, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Zajac, M. (2015). Hydration of Quaternary Portland Cement Blends Containing Blast-Furnace Slag, Siliceous Fly Ash and Limestone Powder, *Cem. Concr. Compos.*, **55**, pp: 374–382.

Shevchenko, T., Esfandabadi, Z.S., Ranjbari, M., Saidani, M., Mesa, J., Shevchenko, S., Cluzel, F. (2024). Metrics in the circular economy: an inclusive research landscape of the thematic trends and future research agenda. *Ecol. Indic.*, **165**, 112182.

Sigvardsen, N.M.; Nielsen, M.R.; Potier, C.; Ottosen, L.M.; Jensen, P.E. (2018). Utilization of Mine Tailings As Partial Cement Replacement. *Mod. Environ. Sci. Eng.*, **4**, pp: 365–374.

Sikander, A. (2024). Innovative approaches to workforce training for a circular economy. *Green Environ. Technol.*, **1** (1), pp: 47–57.

Singer, P.C.; Stumm, W. (1968). Kinetics of the oxidation of ferrous iron. In Proceedings of the Second Symposium on Coal Mine Drainage Research, Pittsburgh, PA, USA, pp: 12–34.

Singer, P.C.; Stumm, W. (1970). Acidic mine drainage: the rate-determining step. *AAAS*, USA, pp: 1121-1123.

Singh, S., Babbitt, C., Gaustad, G., Eckelman, M.J., Gregory, J., Ryen, E., Seager, T.C. (2021). Thematic exploration of sectoral and cross-cutting challenges to circular economy implementation. *Clean Technol. Environ. Policy*, **23**.

Skousen, J., Hilton, T., Faulkner, B. (1996). Overview of acid mine drainage treatment with chemicals. *Green Lands*, **26**, pp: 36-45.

Skousen, J., Foreman, J. (2000). Water management techniques for acid mine drainage control. *Green Lands*, **30**, pp: 44-53.

Skousen, J., Ziemkiewicz, P. F. (2005). Performance of 116 passive treatment systems for acid mine drainage. National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation, Breckenridge CO, ASMR, Montavesta Rd., Lexington, KY, pp: 1100-1133.

Smith, E.E., Svanks, K.; Shumate, K.S. (1968). Sulfide to sulfate reaction studies. In Proceedings of the Second Symposium on Coal Mine Drainage Research, Pittsburgh, PA, USA, pp: 1–11.

Snellings, R., Mertens, G., Elsen, J. (2012). Supplementary Cementitious Materials. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, **74**, pp: 211-278.

SRPS EN 12457-2, Karakterizacija otpada - Izluživanje - Ispitivanje usaglašenosti za izluživanje zrnastih otpadnih materijala i muljeva - Deo 2: Jednostepeno šaržno ispitivanje pri odnosu tečno-čvrsto od 10 L/kg za materijale sa veličinom čestica manjom od 4 mm (sa smanjenjem veličine čestica ili bez smanjenja), Institut za standardizaciju Republike Srbije, **2008**.

SRPS EN 206-1, Beton — Deo 1: Specifikacija, performanse, proizvodnja i usaglašenost, Institut za standardizaciju Republike Srbije, **2011**.

SRPS EN 15875, Karakterizacija otpada – Statička ispitivanja za određivanje kiselinskog i neutralizacionog potencijala otpada koji sadrži sulphide, Institut za standardizaciju Republike Srbije, **2013**.

SRPS EN 12390-2, Ispitivanje očvrstlog betona – Deo 2: Izrada i negovanje uzoraka za ispitivanje čvrstoće, Institut za standardizaciju Republike Srbije, **2019**.

SRPS EN 12390-3. Ispitivanje očvrstlog betona — Deo 3: Čvrstoća pri pritisku uzoraka za ispitivanje, Institut za standardizaciju Republike Srbije, **2019**.

SRPS EN 12390-1, Испитивање очврстлог бетона – Део 1: Облик, димензије и остали захтеви за узорке и калупе, Institut za standardizaciju Republike Srbije, **2021**.

SRPS U.M1.057, Beton – Granulometrijski sastav mešavine agregata za beton, Institut za standardizaciju Republike Srbije, **1984**.

SRPS EN ISO 11885, Kvalitet vode – Određivanje odabranih elemenata optičkom emisionom spektrometrijom induktivno spregnute plazme (ICP-OES), Institut za standardizaciju Republike Srbije, **2011**.

SRPS EN ISO 17892-4, Geotehničko istraživanje i ispitivanje – Laboratorijsko ispitivanje tla – Deo 4: Određivanje granulometrijskog sastava, Institut za standardizaciju Republike Srbije, **2017**.

SRPS EN ISO 17892-3, Geotehničko istraživanje i ispitivanje – Laboratorijsko ispitivanje tla – Deo 3: Određivanje zapreminske mase čvrstih čestica, Institut za standardizaciju Republike Srbije, **2016**.

Stark, J., Bollmann, K. Delayed Ettringite Formation in Concrete, Bauhaus-University Weimar, Germany **1992**.

Stumm, W., Lee, G. F. (1961). Oxygenation of Ferrous Iron, Industrial and Engineering Chemistry, *ACS*, **53(2)**, pp: 143-146.

Stutzman P. E. (2001). Scanning electron microscopy in concrete petrography, Calcium Hydroxide in Concrete, pp: 59-72.

Sulista, S., Rosyid, F.A., Wibowo, A.P. (2023). Turning waste into profit: circular economic optimization of quartz sand from tin mining and processing. *Sustain. Prod. Consumpt.*, **39**, pp: 53–62.

Suzuki, I. (1974). Mechanisms of inorganic oxidation and energy coupling, *Annu. Rev. Microbiol.*, **28**, pp: 85-101.

T

Temple, K.L., Colmer, A.R. (1951). The autotrophic oxidation of iron by a new bacterium: Thiobacillus ferrooxidans, *J. Bacterial.*, **62**, pp: 605-611.

Thomas, M. D. A. (2007). Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete, *Portl. Cem. Assoc.*

Thomas, M. (2013). Supplementary cementing materials in concrete, *CRC Press*.

Tomanec R., (2000). Metode ispitivanja mineralnih sirovina u pripremi mineralnih sirovina, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, ISBN 86-7352-013-4.

Trafford, B.D.; Bloomfield, C.; Kelso, W.I.; Pruden, G. (1973). Ochre formation in field drains in pyritic soils. *J. Soil Sci.*, **24**, pp: 453-460.

U

United Nations. Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development; United Nations: New York, NY, USA, **2015**.

Upadhyay, A., Laing, T., Kumar, V., Dora, M. (2021a). Exploring barriers and drivers to the implementation of circular economy practices in the mining industry. *Resourc. Policy*, **72**, 102037.

Upadhyay, A., Mukhuty, S., Kumar, V., Kazancoglu, Y. (2021b). Blockchain technology and the circular economy: implications for sustainability and social responsibility. *J. Clean. Prod.*, **293**, 126130.

Uredba o uslovima i postupku izdavanja dozvole za upravljanje otpadom, kao i kriterijumima, karakterizaciji, klasifikaciji i izveštavanju o rudarskom otpadu, "Službeni glasnik Republike Srbije" br. 53/2017, stupilo na snagu **01.01.2020**. <https://www.paragraf.rs/propisi/uredba-o-dozvoli-upravljanje-otpadom-i-rudarskim-otpadom.html> (pristup sajtu **16.09.2025**).

Uredba (EU) 2024/3110 Evropskog parlamenta i Vijeća od 27. novembra 2024. o utvrđivanju usklađenih pravila za stavljanje građevinskih proizvoda na tržište i stavljanju izvan snage Uredbe (EU) br. 305/2011 (Tekst relevantn za EGP). Službeni glasnik. J. Eur. Union 2024, L 3110, **18.12.2024**. Dostupno na internetu: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2024/3110/oj/eng> (pristup sajtu **21.10. 2025**).

W

Wang, H, Dowd, P. A., Xu, C. (2019). A reaction rate model for pyrite oxidation considering the influence of water content and temperature, *Miner. Eng.*, **134**, pp: 345-355.

Wang, L.; Guo, F.; Lin, Y.; Yang, H.; Tang, S. (2020). Comparison between the effects of phosphorous slag and fly ash on the C-S-H structure, long-term hydration heat and volume deformation of cement-based materials. *Constr. Build. Mater.*, **250**, 118807.

Wang, L.; Jin, M.; Zhou, S.; Tang, S.; Lu, X. (2021). Investigation of microstructure of C-S-H and micro-mechanics of cement pastes under NH_4NO_3 dissolution by ^{29}Si MAS NMR and microhardness. *Measurement*, **185**, 110019.

Wang, P.; Sun, Z.H.; Hu, Y.Y.; Cheng, H.F. (2019). Leaching of heavy metals from abandoned mine tailings brought by precipitation and the associated environmental impact. *Sci. Total. Environ.*, **695**, 133893.

Whalen, K.A. (2019). Three circular business models that extend product value and their contribution to resource efficiency. *J. Clean. Prod.*, **226**, pp: 1128–1137.

Woodley, R. A. (1967). Pollution control in mining and processing of Indiana coal, *J. Water Pollut. Control Fed.*, USA, **39**, pp: 1-192.

X

Xavier, L.H., Giese, E.C., Ribeiro-Duthie, A.C., Lins, F.A.F. (2021). Sustainability and the circular economy: a theoretical approach focused on e-waste urban mining. *Resourc. Policy*, **74**, 101467.

Xavier, L.H., Ottoni, M., Abreu, L.P.P. (2023). A comprehensive review of urban mining and the value recovery from e-waste materials. *Resourc., Conserv. Recycl.*, **190**, 106840.

Xiong, B.; Wu, X.; Liu, W.; Lu, X.; Gao, H.; Lv, W. (2025). Influence of different aggregate characteristics on pervious concrete, *Constr. Build. Mater.*, **460**, 139789.

Y

Ye, G.; Liu, X.; De Schutter, G.; Poppe, A.-M.; Taerwe, L. (2007). Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes. *Cem. Concr. Compos.*, **29**, 94–102.

Yongxiang, L., Hamid, R. K. (2022). A Digital Twin Model of Three-Dimensional Shading for Simulation of the Ironmaking Process, *Machines*, **10 (12)**.

Yusuf, M.O., Megat Johari, M.A., Ahmad, Z.A., Maslehuddin, M., (2014). Strength and microstructure of alkali-activated binary blended binder containing palm oil fuel ash and ground blast furnace slag. *Constr. Build. Mater.*, **52**, pp: 504 – 510.

Z

Zakon o rudarstvu i geološkim istraživanjima, „Službeni glasnik RS“, br. 101/2015, 95/2018 i 40/2021. Dostupno na internetu <https://www.paragraf.rs/propisi/zakon-o-rudarstvu-i-geoloskim-istrazivanjima.html> (pristup sajtu **15.09.2025.**).

Zakon o vodama, „Službeni glasnik RS“, br. 30/2010, 93/2012, 101/2016, 95/2018. Dostupno na internetu https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_vodama.html (pristup sajtu **21.10.2025.**).

Zakon o zaštiti vazduha „Službeni glasnik RS“, br. 36/2009, 10/2013, 26/2021. Dostupno na internetu https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_vazduha.html (pristup sajtu **21.10.2025.**).

Zakon o zaštiti životne sredine, „Službeni glasnik RS“, br. 135/2004-29, 36/2009-144, 36/2009-115, 72/2009-164, 43/2011-88, 14/2016-3, 76/2018-3, 95/2018-267, 94/2024-391. Dostupno na internetu https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_zivotne_sredine.html (pristup sajtu **21.10.2025.**).

Zako o upravljanju otpadom, „Službeni glasnik RS“, br. 36/2009, 88/2010, 14/2016, 95/2018 i 35/2023. Dostupno na internetu https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_upravljanju_otpadom.html (pristup sajtu **15.09.2025.**).

Zhang, W.J.; Lin, M.F. (2020). Influence of redox potential on leaching behavior of a solidified chromium contaminated soil. *Sci. Total. Environ.*, **733**, 139410.

Zar, J. H. (2010). *Biostatistical Analysis*, Pearson Prentice Hall, New Jersey.

Zunino, F.; Lopez, M. (2016). Decoupling the physical and chemical effects of supplementary cementitious materials on strength and permeability: A multi-level approach. *Cem. Concr. Compos.*, **65**, pp: 19–28.

D

Đurdevac Ignjatović, L.; Krstić, V.; Radonjanin, V.; Jovanović, V.; Malešev, M.; Ignjatović, D.; Đurđevac, V. (2022) Application of cement paste in mining works, environmental protection and sustainable development goals in the mining industry. *Sustainability*, **14**, 7902.

Đurđevac, V., Staletović, N., Đurđevac Ignjatović, L., Jovanović, V., Vuković, N., Krstić, V. (2025). Application of Flotation Tailings as a Substitute for Cement in Concrete Structures for Environmental Protection and Sustainable Development—Part I: Sulfide Neutralization, *Materials*, **18**, 2804. <https://doi.org/10.3390/ma18122804>

Ž

Živojinović, D. (2024). Leteći pepeo – od otpadnog materijala do sirovine za dobijanje strateški važnih elemenata, Optimizacija metoda ekstrakcije i uticaj na luženje toksičnih i retkih elemenata zemlje iz letećeg pepela uglja – hemometrijski pristup, 37. Međunarodni kongres o procesnoj industriji, Beograd.

Biografija autora

Vanja Đurđevac, master tehnologije, rođena je 28.08.1971. u Zaječaru, Republika Srbija. Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, odsek tehnologija, smer neorganske hemijske tehnologije upisala je 1990., na kome je stekla diplomu osnovnih i master studija odbranom diplomskog rada 1995.

Doktorske studije upisuje 2020. na Fakultet za ekologiju i zaštitu životne sredine, Univerziteta „UNION Nikola Tesla“, Beograd.

U period od 1996. do 2006. radila je u AD “Krajina Vino” Negotin kao tehnolog i rukovodilac u pogonu za proizvodnju bezalkoholih pica. Od 2010. do 2011. radila je kao rukovodilac pogona za proizvodnju sapuna u hemijskoj industiji “Albus” Novi Sad, gde je bila odgovorna za operativni rad pogona. U laboratoriji SGS Novi Sad radi od 2013. do 2014. na pripremi uzoraka i hemiskim analizama.

U Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru zasniva radni odnos 2019. u Laboratoriji za fizičko – mehanička ispitivanja stena i tla – Geomehanika tla i stena, na mestu vodećeg inženjera na softverskom modeliranju tla i stena. Od 2023. radi kao istraživač saradnik u laboratoriji za geomehaniku stena i tla.

Učestvovala je na međunarodnim konferencijama “*International Conference on Sustainable Environment and Technologies*”, međunarodnim savetovanjima “*International October Conference on Mining and Metallurgy*”. Autor i koautor je većeg broja naučnih radova publikovanih u časopisima u zemlji i inostranstvu kao i radova koji su objavljeni na međunarodnim i nacionalnim skupovima.



Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а: Вања Ђурђевац

број уговора са датумом потписивања: број: 1890 од 18.09.2026.год.

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**НЕУТРАЛИЗАЦИЈА СУЛФИДА У ФЛОТАЦИЈСКОЈ ЈАЛОВИНИ ЗА РАЗВОЈ
АЛТЕРНАТИВНИХ ВЕЗИВА У ПРОИЗВОДЊИ БЕТОНА И ОДРЖИВОГ
УПРАВЉАЊА РУДАРСКИМ ОТПАДОМ**

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

Потпис докторандкиње

У Београду, 29.09.2025

Вања, Војислав, Ђурђевац
Вања, Војислав, Ђурђевац



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Вања Ђурђева

Број уговора са датумом потписивања: broj: 1890 od 18.09.2026.god.

Студијски програм Заштита животне средине

Наслов рада:

**НЕУТРАЛИЗАЦИЈА СУЛФИДА У ФЛОТАЦИЈСКОЈ ЈАЛОВИНИ ЗА РАЗВОЈ
АЛТЕРНАТИВНИХ ВЕЗИВА У ПРОИЗВОДЊИ БЕТОНА И ОДРЖИВОГ
УПРАВЉАЊА РУДАРСКИМ ОТПАДОМ**

Ментор: др Сталетовић Новица, редовни професор

Потписани

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла Универзитетској библиотеци Универзитета „Унион-Никола Тесла“ у Београду.

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

Ови лични подаци могу се објавити у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета „Унион- Никола Тесла“ у Београду.

Потпис докторандкиње

У Београду, 29.09.2025.

Вања, Војислав, Ђурђева
Вања, Војислав, Ђурђевац

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку Универзитет „Унион-Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета унесе моју докторску дисертацију под насловом:

НЕУТРАЛИЗАЦИЈА СУЛФИДА У ФЛОТАЦИЈСКОЈ ЈАЛОВИНИ ЗА РАЗВОЈ АЛТЕРНАТИВНИХ ВЕЗИВА У ПРОИЗВОДЊИ БЕТОНА И ОДРЖИВОГ УПРАВЉАЊА РУДАРСКИМ ОТПАДОМ

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета „Унион-Никола Тесла“ могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, 29.09.2025.

Потпис докторандкиње

Вања, Војислав, Ђурђевац
Вања, Војислав, Ђурђевац

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

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

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

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

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

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