



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
TECHNICAL UNIVERSITY
OF CRETE

Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Διπλωματική Εργασία

«Αλκαλική ενεργοποίηση αργιλικών στείρων εκμεταλλεύσεων
βιομηχανικών ορυκτών»

Λάλλου Ευαγγελία

Εξεταστική Επιτροπή:

Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής (επιβλέπων)

Στειακάκης Εμμανουήλ, Αναπληρωτής καθηγητής

Κρητικάκη Άννα, Μέλος ΕΔΙΠ

Χανιά 2025

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλλαν στην εκπόνηση της.

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα για την ανάθεση και την επιλογή του θέματος, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια, καθοδήγηση και επίβλεψη κατά την πειραματική διαδικασία έως και τη συγγραφή της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης, τον Καθηγητή κ. Ε. Στειακάκη καθώς και την κ. Α. Κρητικάκη, μέλος ΕΔΙΠ, για τον χρόνο που διέθεσαν ώστε να συμμετέχουν στην εξεταστική μου επιτροπή και την αξιολόγηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη διδάκτορα Βασιλική Καρμάλη και τη Δήμητρα Βάθη ερευνήτρια, οι οποίες ήταν παρούσες καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, στο εργαστηριακό κομμάτι καθώς και για οποιαδήποτε απορία πρόκυπτε. Επίσης οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κ. Δ. Παπαδημητρίου γεωλόγο της εταιρίας ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε για την διάθεση της πρώτης ύλης. Θερμές ευχαριστίες οφείλω επίσης στον κ. Στέλιο Μαυριγιαννάκη για το χρόνο που αφιέρωσε για την εκτέλεση των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, τον αδερφό μου και τον Μιχάλη μου, αφιερώνοντάς τους την εργασία μου για την αμέτρητη στήριξή τους τόσο σε ψυχικό όσο και σε υλικό επίπεδο καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών και της ζωής μου.

Πίνακας Περιεχομένων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	2
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ABSTRACT	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ	12
3.1 ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ – ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ	12
3.2 ΦΥΣΗ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	12
3.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ	15
3.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ	18
4.1 ΆΡΓΙΛΟΙ	18
4.2 ΣΜΕΚΤΙΤΗΣ	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	23
5.1 ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ - ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ - ΑΛΚΑΛΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	23
5.1.1 Σκωρία ηλεκτρικής καμίνου	23
5.1.2 Μετακαολίνη.....	24
5.2 ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ.....	25
5.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	25
5.4 ΔΟΚΙΜΕΣ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗΣ ΘΛΙΨΗΣ	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	32
6.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ – X (XRD)	32
6.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ – X (XRF).....	32
6.3 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ – FTIR	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	35
7.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ	35
7.1.1 Ορυκτολογική ανάλυση με XRD	35
7.1.2 Χημική ανάλυση με XRF	36
7.1.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR	37
7.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΛΙΨΗ	38
7.2.1 Επίδραση της μοριακότητας του NaOH.....	38
7.2.2 Επίδραση της θερμοκρασίας ωρίμανσης.....	39
7.2.3 Επίδραση της ανάμιξης αργιλικών στείρων με σκωρία ή μετακαολίνη.....	40
7.2.4 Επίδραση του χρόνου γήρανσης για θερμοκρασία περιβάλλοντος 25 °C	42
7.3 ΆΛΛΕΣ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	47
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	50
ΕΛΛΗΝΙΚΗ.....	50
ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ.....	52
ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ	56

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 3.2: Εφαρμογές των γεωπολυμερών με βάση τον λόγο Si/Al	17
Πίνακας 5.1: Κωδικοί δοκιμών	26
Πίνακας 5.2: Ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα (STL2) με NaOH.	27
Πίνακας 5.3: Ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα (STL2) με KOH.	27
Πίνακας 5.4: Ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από σκωρία.27	27
Πίνακας 5.5: Ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από μετακαολίνη.	28
Πίνακας 5.6: Ποσοστά ανάμιξης υλικών (% κ.β.) για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από σκωρία με αλκαλικό διάλυμα KOH.	28
Πίνακας 5.7: Ποσοστά ανάμιξης υλικών (% κ.β.) για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από μετακαολίνη με αλκαλικό διάλυμα KOH.	28
Πίνακας 7.1: Χημική σύσταση Αργιλικού εδάφους (STL2)	36
Πίνακας 7.2: Χημική σύσταση πληρωτικών υλικών	37
Πίνακας 7.3: Φυσικές ιδιότητες επιλεγμένων αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών	46

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 3.1: Πλέγμα Si-O-Al	13
Σχήμα 3.2: Κατηγορίες polysialates	14
Σχήμα 3.3: Στάδια γεωπολυμερισμού	16
Σχήμα 4.1: Κρυσταλλική δομή Σμεκτίτη	22
Σχήμα 5.1: Πληρωτικά υλικά: (i) Σκωρία ηλεκτρικής καμίνου – (ii) Μετακαολίνη	24
Σχήμα 5.2: STL2 πριν (i) και μετά (ii) τη λειοτρίβηση	25
Σχήμα 5.3: Μεταλλικές κυβικές μήτρες χύτευσης	29
Σχήμα 5.4: Μεταλλικές κυβικές μήτρες χύτευσης με γεωπολυμερικό μίγμα	29
Σχήμα 5.5: Δοκίμιο από 100% αργιλικά στείρα ενδιάμεσα, της εξορυκτικής διαδικασίας (σμεκτίτης με ψηφίδες και χάλικες σερπεντίνη)	30
Σχήμα 7.1: Διάγραμμα XRD της πρώτης ύλης STL2 (αργιλικά στείρα)	35
Σχήμα 7.2: Φάσμα FTIR της πρώτης ύλης	38
Σχήμα 7.3: Επίδραση της μοριακότητας του αλκαλικού διαλύματος (NaOH) στην αντοχή σε θλίψη των αεα από αργιλικά στείρα (STL2) (θερμοκρασία ωρίμανσης 60 °C, περίοδος γήρανσης 7 ημέρες)	38
Σχήμα 7.4: Επίδραση της θερμοκρασίας ωρίμανσης στην αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα (STL2) (περίοδος ωρίμανσης 48h, περίοδος γήρανσης 7 ημέρες)	49
Σχήμα 7.5: Επίδραση του % της σκωρίας (15, 30 και 50%) κατά την ανάμιξη με αργιλικά στείρα (STL85SL15, STL70SL30, STL50SL50).(Θερμοκρασία ωρίμανσης 60 °C, περίοδος γήρανσης 7 και 28 ημέρες). Δίνονται οι τιμές των control δοκιμών των αργιλικών στείρων (STL2)	40
Σχήμα 7.6: Επίδραση του % του μετακαολίνη (15% και 30%) κατά την ανάμιξη με αργιλικά στείρα (STL85MK15, STL70MK30)(Μοριακότητα διαλύματος 6 M, θερμοκρασία ωρίμανσης 60 °C, περίοδος γήρανσης 7 και 28 ημέρες). Δίνονται οι τιμές των control δοκιμών των αργιλικών στείρων (STL2)	41

Σχήμα 7.7: Επίδραση θερμοκρασίας ωρίμανσης (25 °C) στην αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα (STL2) σε αναλογία 85% αργιλικών στείρων και 15% πληρωτικών υλικών, σκωρίας και μετακαολίνη στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών, σε σύγκριση με την αντοχή του γεωπολυμερούς 70% αργιλικών στείρων και 30% σκωρίας και μετακαολίνη (θερμοκρασία ωρίμανσης 25 °C, περίοδος γήρανσης 7 και 28 ημέρες) 42

Σχήμα 7.8: Επίδραση αλκαλικού διαλύματος (NaOH και KOH) στην αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα (STL2) (θερμοκρασία ωρίμανσης 60 °C, περίοδος γήρανσης 7 και 28 ημέρες) 43

Σχήμα 7.9: Επίδραση αλκαλικού διαλύματος KOH στην αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα με την προσθήκη σκωρίας σε αναλογία 85:15% και 70:30%, συγκριτικά με την επίδραση του αλκαλικού διαλύματος NaOH (STL85SL15, STL70SL30) (θερμοκρασία ωρίμανσης 60 °C, περίοδος γήρανσης 7 και 28 ημέρες) 44

Σχήμα 7.10: Επίδραση αλκαλικού διαλύματος KOH στην αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα (STL2) με την προσθήκη μετακαολίνη σε αναλογία 85:15% και 70:30%, συγκριτικά με την επίδραση του αλκαλικού διαλύματος NaOH (STL85MK15, STL70MK30) (θερμοκρασία ωρίμανσης 60 °C, περίοδος γήρανσης 7 και 28 ημέρες) 45

Περίληψη

Τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά (ΑΕΥ), αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση των συμβατικών δομικών υλικών από τσιμέντο Portland. Μπορούν επίσης να αξιοποιηθούν μεγάλες ποσότητες δευτερογενών προϊόντων πλούσιων σε αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως ιπτάμενες τέφρες, ηφαιστειακές τέφρες, άργιλοι και σκωρίες. Η μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία παράγει κάθε χρόνο εκατομμύρια τόνους στείρων υλικών τα οποία αποτίθενται και δεν αξιοποιούνται επαρκώς.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η αλκαλική ενεργοποίηση αργιλικών στείρων εκμεταλλεύσεων βιομηχανικών ορυκτών. Στόχος της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς παραγόμενων υλικών που προκύπτουν από αλκαλική ενεργοποίηση αργιλικών στείρων. Συγκεκριμένα, ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκαν τα στείρα αργιικά υλικά ενδιάμεσα της εξορυκτικής διαδικασίας (σμεκτίτης με ψηφίδες και χάλικες σερπεντίνη) από τα λατομεία της εταιρείας ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε στην περιοχή της Κνίδης Γρεβενών. Διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων, όπως το είδος και η συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης, η ορυκτολογία και η κοκκομετρία των πρώτων υλών, η θερμοκρασία ωρίμανσης και η περίοδος γήρανσης, στην αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών.

Επίσης, διερευνήθηκε η δυνατότητα συνδιαχείρισης των αργιλικών στείρων με μεταλλουργικά παραπροϊόντα όπως η σκωρία σιδηρονικελίου της ΛΑΡΚΟ και ο μετακαολίνη ως πληρωτικό υλικό. Τα διαλύματα ενεργοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν είναι το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) ή υδροξείδιο του καλίου (KOH) και πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3).

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών οι πρώτες ύλες αναμίχθηκαν με το διάλυμα ενεργοποίησης (pellets KOH ή NaOH , απιονισμένο νερό και διάλυμα Na_2SiO_3). Μετά από συνεχή μηχανική ανάδευση τους σχηματίστηκε ο γεωπολυμερικός πολφός ο οποίος στη συνέχεια χυτεύτηκε σε κυβικές μήτρες. Αφού αφέθηκε για 48 ώρες έως ότου να στερεοποιηθεί επαρκώς θερμάνθηκε σε θερμοκρασία ωρίμανσης 60°C για 24h. Η διάρκεια γήρανσης των δοκιμών ορίστηκε στις 7 και 28 ημέρες. Έπειτα υποβλήθηκαν σε δοκιμή μονοαξονικής θλίψης. Οι συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν ήταν 4 – 8M KOH ή NaOH και τα ποσοστά των προσμίξεων, σκωρίας ή μετακαολίνη 15, 30 και 50%. Οδηγός για την σύγκριση αποτέλεσε δοκίμιο αναφοράς (control) που προήλθε από αλκαλική ενεργοποίηση μόνο των αργιλικών στείρων.

Η μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη που προέκυψε από τις πειραματικές δοκιμές είναι 5,82 MPa, για το αλκαλικά ενεργοποιημένο υλικό που παρασκευάστηκε με αργιικά στείρα και μετακαολίνη σε αναλογία 70:30 για θερμοκρασία ωρίμανσης 25°C και περίοδο γήρανσης 28 ημέρες.

Abstract

Alkali-activated materials (AAMs) are a promising alternative to conventional Portland cement building materials. Large quantities of secondary products rich in clay-silicate minerals such as fly ash, volcanic ash, clays, and slags can be exploited as well. The mining and metallurgical industry produces millions of tons of inert materials every year, which are deposited and under-utilized.

The subject of the present study is the alkaline activation of inert clay industrial mineral wastes. The aim of this thesis is to investigate the behavior of geopolymers resulting from alkaline activation of clayey wastes. Specifically, inert clay materials (smectite and serpentine wastes) from the quarries of Geohellas in Knidi, Grevena, were used as a raw material. The influence of various factors, such as the type and concentration of the alkaline activating solution, the mineralogy and particle size distribution of the raw materials, the curing temperature, and the aging period, on the compressive strength of alkali activated materials was investigated.

Also, in this study it was explored the possibility of co-utilisation of clayey wastes with metallurgical by-products such as LARCO's ferronickel slag and commercial metakaolin, as fillers. The alkaline activators used consisted of sodium hydroxide (NaOH) or potassium hydroxide (KOH) and sodium silicate (Na_2SiO_3).

For the synthesis of the geopolymers, the raw materials were mixed with the alkaline activator (KOH or NaOH pellets, deionized water and Na_2SiO_3 solution). After continuous mechanical stirring, the formed geopolymer slurry was molded into cubic molds. After being left for 48 h to sufficiently solidify, it was heated at a curing temperature of 60 °C for 24 h. The aging period of the specimens was set at 7 and 28 days. They were then subjected to uniaxial compression test. The concentrations tested were 4 - 8M KOH or NaOH and the percentages of slag and metakaolin additions were 15, 30 and 50 %. A reference (control) specimen, derived from alkaline activation of only clay wastes, was used as a guide for comparison.

The highest compressive strength obtained from the experimental tests is 5.82 MPa, for the alkali activated material produced from clayey waste and metakaolin in a ratio of 70:30 for a curing temperature of 25 °C and an ageing period of 28 days.

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Οι βιομηχανικοί τομείς που σχετίζονται με τη μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα παράγουν ετησίως μεγάλες ποσότητες στερεών παραπροϊόντων. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών των παραπροϊόντων παραμένει αχρησιμοποίητο ή απορρίπτεται χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις στο έδαφος, τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα και στην ατμόσφαιρα. Ταυτόχρονα, αυτή η μη αξιοποίηση οδηγεί σε απώλεια χρήσιμων πρώτων υλών που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες (Γιαννοπούλου & Πάνιας, 2008).

Για να διασφαλιστεί η τεχνολογία της αλκαλικής ενεργοποίησης, εξετάζεται η χρήση επιπλέον πύργων ουσιών για την αλκαλική ενεργοποίηση, όπως η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία υψικαμίνου, λόγω του ανταγωνισμού των πόρων, της γεωγραφικής κατανομής και των τεχνικών περιορισμών. Τα αργιλικά ορυκτά αποτελούν άφθονους και ποικίλους αργιλοπυριτικούς πόρους που είναι διαθέσιμοι σε όλο τον κόσμο. Ωστόσο, λόγω της ορυκτολογικής πολυπλοκότητας μεταξύ των πιο κοινών αργιλικών ορυκτών 1:1 (καολινίτης, χαλοϊσίτης) και 2:1 (μοντμοριλλονίτης, ιλλίτης) και πρακτικών ζητημάτων όπως η εργασιμότητα, η χρήση των παραπροϊόντων είναι περιορισμένη. Οι πρόσφατες εξελίξεις έχουν βελτιώσει την κατανόηση τόσο των κατεργασιών που προηγούνται της ενεργοποίησης (θερμικές, μηχανικές, χημικές), όσο και των παραγόντων που επηρεάζουν την αντιδραστικότητα της αργίλου, τις συστοιχίες φάσεων και τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Αυτό ανοίγει νέες ευκαιρίες για την εκμετάλλευση αυτών των παραπροϊόντων για την παραγωγή βιώσιμων τσιμέντων. Η προσέγγιση ενός μεγέθους για την επεξεργασία και την ενεργοποίηση αργιλικών ορυκτών δεν είναι βιώσιμη. Αντίθετα, οι μέθοδοι ενεργοποίησης πρέπει να προσαρμόζονται ανάλογα με την ορυκτολογία της αργίλου, ώστε να επιτυγχάνονται οι ιδιότητες του συνδετικού υλικού που απαιτούνται για τις βασικές εφαρμογές (Khalifa, et al., 2020).

Κατά την διαδικασία εξόρυξης στα λατομεία, μεγάλες ποσότητες στείρων (ή άγονων) υλικών εκσκάπτονται προκειμένου να επιτευχθεί πρόσβαση στο επιθυμητό κοίτασμα/μετάλλευμα. Τα υλικά αυτά έχουν γενικά χαρακτηριστεί ως απορρίμματα και απορρίπτονται, συχνά χωρίς καμία επεξεργασία ή εξέταση για μελλοντική χρήση. Αυτές οι τεράστιες ποσότητες στείρων είναι συνήθως ανάμεικτα εδάφη που απορρίπτονται σε σωρούς (χαρακτηρίζονται ως αποθέσεις στείρων). Η βιώσιμη διαχείρισή τους αποτελεί παγκόσμια προτεραιότητα και, ως εκ τούτου, καταβάλλονται πλέον σημαντικές προσπάθειες για την ορθή αξιοποίηση τους (Bian, et al., 2012; Σηφάκης, 2022).

Κεφάλαιο 2: ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε

Η εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε. προμήθευσε την πρώτη ύλη για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας.

Περιοχή δραστηριοποίησης του εργοστασίου είναι η Κνίδη Γρεβενών. Το εργοστάσιο της ΓΕΩΕΛΛΑΣ δραστηριοποιείται στην επεξεργασία αργιλικών ορυκτών που εξορύσσονται στα λατομεία της εταιρείας. Αυτά είναι τα ακόλουθα: Ατταπουλγίτης, Αργίλος, Σαπωνίτης, Σμεκτίτης, Παλυγορσκήτης, Μπεντονίτης (αποτελείται κυρίως από το αργιλικό ορυκτό μοντοριλλονίτη) τα οποία παρουσιάζουν παρόμοια χημική, ορυκτολογική συμπεριφορά.

Πρόκειται για μια σύγχρονη μονάδα, με γραμμές παραγωγής κατάλληλες για την παραγωγή όλου του φάσματος κοκκωδών και κονιωδών προϊόντων. Η παραγωγική διαδικασία γίνεται με απολύτως αυτόματο τρόπο μέσω σύγχρονου εξοπλισμού και με την αυστηρή εφαρμογή όλων των προβλεπόμενων κανόνων ασφάλειας του προσωπικού και του περιβάλλοντος. Κάθε στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας παρακολουθείται από το Τμήμα Ποιοτικού Ελέγχου της Εταιρείας, ώστε να διασφαλίζεται η πλήρης εναρμόνιση της ποιότητας των τελικών προϊόντων με τις προδιαγραφές τους.

Λατομεία

Η εκμετάλλευση των κοιτασμάτων της ΓΕΩΕΛΛΑΣ αναπτύσσεται σε τέσσερα (4) ιδιόκτητα λατομεία, που βρίσκονται στην γειτονική ως προς το Εργοστάσιο περιοχή. Οι θέσεις των λατομικών χώρων είναι:

Α) Πευκάκι και Ράχη Σαμαρά (Βόρειο-ανατολικά του χωριού Κνίδη)

Β) Κούτσουρα – Τσούκες (Βόρειο-ανατολικά του χωριού Πυλωροί)

Γ) Χαραμή (Νότιο-δυτικά του χωριού Χρώμιο)

Δ) Βελανίδα (Νότιο-δυτικά της πόλης Αιανής)

Η έρευνα των λατομείων αυτών έχει ήδη ολοκληρωθεί και τα αποθέματα που έχουν βεβαιωθεί επαρκούν για την τροφοδοσία του Εργοστασίου για πολλές δεκαετίες λειτουργίας του. Πρόκειται για ιζηματογενές κοίτασμα υψηλής ποιότητας ατταπουλγίτη – σαπωνίτη. Οι ορίζοντες του κοιτάσματος έχουν διερευνηθεί διεξοδικά στο πλήρως εξοπλισμένο εργαστήριο του Εργοστασίου και έχει ταυτοποιηθεί η καταλληλότητα της χρήσης τους για την παραγωγή των κατάλληλων τελικών προϊόντων.

Η εκμετάλλευση γίνεται με την μέθοδο των ορθών βαθμίδων σε ανοικτή εκσκαφή, πλήρως εναρμονισμένης με τις τεχνικές και περιβαλλοντικές απαιτήσεις της νομοθεσίας. Το αργιλικό υλικό

που εξορύσσεται, πριν την μεταφορά του στον χώρο του Εργοστασίου, υποβάλλεται επί τόπου στη διαδικασία της Φυσικής Ξήρανσης, ώστε να αποβάλλει με φυσικό τρόπο το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας που περιέχει, μειώνοντας έτσι την κατανάλωση καυσίμου κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του στο Εργοστάσιο και καθιστώντας με τον τρόπο αυτόν τη διαδικασία απολύτως φιλική προς το περιβάλλον. Παράλληλα, σε απόλυτη συμφωνία με την πρόοδο της εκμετάλλευσης, εξελίσσεται και η διαδικασία περιβαλλοντικής αποκατάστασης των λατομείων.

Προϊόντα ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε

- Γεωργικά/ Εδαφοβελτιωτικά
- Απορροφητικά υλικά
 - α) Άμμος για γάτες
 - β) Απορρόφηση νερού
 - γ) Απορρόφηση λαδιού
- Bleaching earths/ λευκαντικά γαιών/ διύλιση πετρελαίου/ ρευστά γεωτρήσεων
- Ζωοτροφές

Κεφάλαιο 3: Γεωπολυμερισμός

3.1 Αλκαλική ενεργοποίηση – Γεωπολυμερισμός

Η αλκαλική ενεργοποίηση είναι ο γενικός όρος που εφαρμόζεται στην αντίδραση ενός αργιλοπυριτικού στερεού (που ονομάζεται "πρόδρομο υλικό") υπό αλκαλικές συνθήκες (που προκαλούνται από τον "αλκαλικό ενεργοποιητή"), για την παραγωγή ενός ανθεκτικού συνδετικού υλικού που βασίζεται σε συνδυασμό ένυδρων αργυλοπυριτικών φάσεων ή αλκαλικών γαιών – αργυλοπυριτικών φάσεων. Ο παραπάνω ορισμός ενδέχεται να εκληφθεί ότι περιλαμβάνει και μίγματα ποζολανικών υλικών ή σκωρίας υψικαμίνου σε υψηλές περιεκτικότητες, σε συνδυασμό με μικρότερες ποσότητες τσιμέντου Πόρτλαντ. Εντούτις, τέτοια μίγματα, στις περιπτώσεις όπου το τσιμέντο Πορτλαντ αποτελεί την κυρίαρχη πηγή αλκαλικότητας, κατά κανόνα δεν εντάσσονται στον ορισμό των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών. Ως αποτέλεσμα είναι η παραγωγή ενός προϊόντος με ποικίλες ιδιότητες (Provis, 2018).

Η χημική σύσταση του γεωπολυμερούς είναι παρόμοια με τα φυσικά ζεολιθικά υλικά, όμως η μικροδομή τους δεν είναι κρυσταλλική αλλά άμορφη ή ημικρυσταλλική. Η διεργασία του πολυμερισμού περιλαμβάνει μία ταχεία χημική αντίδραση αργυλοπυριτικών ορυκτών υπό έντονα αλκαλικές συνθήκες, που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας τρισδιάστατης αλυσίδας που αποτελείται από ομοιοπολικούς δεσμούς Si-O-Al-O (Davidovits, 2015).

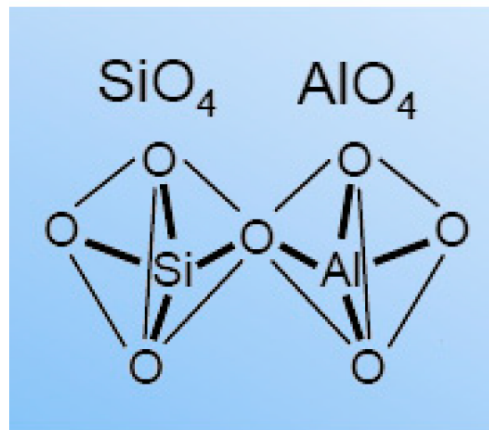
3.2 Φύση και δομή των Γεωπολυμερών

Τα ανόργανα πολυμερή, ευρύτερα αναφερόμενα ως "γεωπολυμερή", είναι αργιλοπυριτικά υλικά που παρουσιάζουν εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες και ένα ευρύ φάσμα πιθανών εφαρμογών (Komnitsas & Zaharaki, 2007).

Τα φυσικά αργιλοπυριτικά υλικά έχουν τη δυνατότητα να μετατραπούν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα και συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας, σε τρισδιάστατες αργιλοπυριτικές δομές. Η μορφή του πλέγματος Si-O-Al (silicon-oxo-aluminate ή sialate network), όμοιο με εκείνο των ζεολιθών, αποτελείται από εναλλασσόμενα τετράεδρα SiO₄ και AlO₄ που συνδέονται μεταξύ τους εναλλάξ και μοιράζονται τα άτομα οξυγόνου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.1. Για την ύπαρξη ηλεκτρικής ουδετερότητας κρίνεται απαραίτητη η παρουσία θετικών ιόντων, όπως Na⁺, K⁺ και Ca²⁺, στο πλέγμα, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1 (Davidovits, 1988a).

Η ανάμειξη των δύο φάσεων, στερεής και υγρής, οδηγεί στο σχηματισμό ενός ιξώδους πολφού που μπορεί εύκολα να μορφοποιηθεί, προδίνοντας στα τελικά προϊόντα το επιθυμητό σχήμα. Στη συνέχεια, τα μορφοποιημένα προϊόντα υφίστανται ωρίμανση σε θερμοκρασία συνήθως μικρότερη των 100 °C

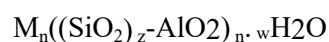
και μετατρέπονται σε συμπαγή, ανθεκτικά υλικά με εξαιρετικές φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες. Ο χρόνος της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού είναι σχετικά μικρός και τα παραγόμενα υλικά είναι άμορφα ή ημι-κρυσταλλικά, ανάλογα με τις συνθήκες ωρίμανσης (Panias *et al.*, 2007).



Σχήμα 3.1: Πλέγμα Si-O-Al (Giacobello *et al.*, 2022)

Ο όρος polysialates (δηλαδή πολυ-αργιλοπυριτικές ενώσεις) χρησιμοποιείται για την ορθή περιγραφή των τρισδιάστατων γεωπολυμερικών δομών. Δομική μονάδα ενός sialate είναι τα διακριτά ιόντα πυριτίου και αργιλίου, ενώ θεμελιώδης μονάδα είναι το τετραεδρικό σύμπλεγμα αποτελούμενο από ένα μικρό κατιόν σε τετραεδρικό προσανατολισμό. Τα polysialates αποτελούν πολυμερή με δομή αλυσίδας (απλής ή διπλής) ή δακτυλίων, όπου τα τετράεδρα $[SiO_4]^{4-}$ και $[AlO_4]^{5-}$ συνδέονται μεταξύ τους μοιράζοντας τα άτομα οξυγόνου δημιουργώντας άμορφες αργιλοπυριτικές δομές ανάλογα με το είδος του αλκαλικού ενεργοποιητή. Τα κατιόντα ή οι θετικά φορτισμένες ενώσεις βρίσκονται στις κοιλότητες του δικτύου και επιφέρουν την ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού.

Ο εμπειρικός τύπος ορίζεται ως (Davidovits, 1988a):



όπου ειδικότερα είναι αποτελούν:

M: κατιόντα, όπως Na^+ ή K^+ ή Ca^{2+}

z: ο λόγος Si/Al στη βασική μονάδα του polysialate και λαμβάνει τις τιμές 1, 2 ή 3, και

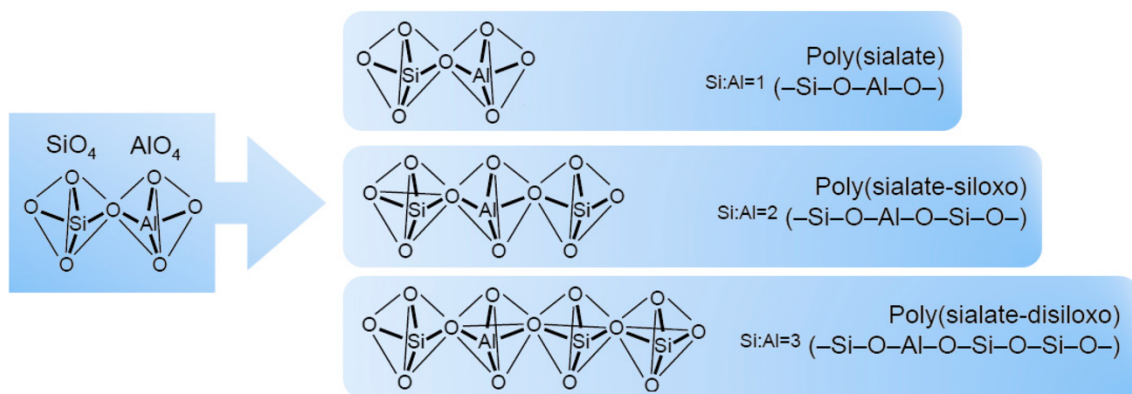
n: ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης του polysialate

w: δεσμευμένα μόρια νερού

Η κατάταξη των polysialates λαμβάνει χώρα ανάλογα με την τιμή του z, δηλαδή τον λόγο πυρίτιο προς αργίλιο (Si/Al) της βασικής αργιλοπυριτικής μονάδας του πολυμερούς. Αποτελούνται από 3 κατηγορίες οι οποίες περιλαμβάνουν τις στοιχειώδεις δομές PS, PSS, PSDS που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2 (Giacobello et al., 2022).

Οι κατηγορίες είναι:

- 1) Poly(sialate), PS: επαναλαμβανόμενη μονάδα (-Si-O-Al-O-) με λόγο Si/Al=1.
- 2) Poly(sialate-siloxo), PSS: επαναλαμβανόμενη μονάδα (-Si-O-Al-O-Si-O-) με λόγο Si/Al=2 και
- 3) Poly(sialate-disiloxo), PSDS: επαναλαμβανόμενη μονάδα (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) με λόγο Si/Al=3.



Σχήμα 3.2: Κατηγορίες polysialates (Giacobello et al., 2022)

Ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης (n) του Al στη βασική δομή των polysialates εξαρτάται από τη σύσταση των πρώτων υλών καθώς και από τη διαδικασία σύνθεσης, ενώ οι ιδανικές δομές για τα PS, PSS και PSDS είναι άμορφες έως ημι-κρυσταλλικές (όχι καλά κρυσταλλωμένες). Επιπλέον, κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών ο βαθμός κρυστάλλωσης του τελικού προϊόντος εξαρτάται από τις συνθήκες στερεοποίησης. Απαραίτητη προϋπόθεση, τα προϊόντα που στερεοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες, κάτω των 100 °C, να είναι πάντα άμορφα, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται οι συνηθισμένες δομές. Από την άλλη πλευρά, καλά κρυσταλλωμένα ζεολιθικά προϊόντα εντός των άμορφων σχηματιζόμενων δομών παρουσιάζονται όταν η στερεοποίηση των γεωπολυμερών γίνεται κάτω από υδροθερμικές συνθήκες, όπως π.χ. σε θερμοκρασία 150-180 °C και πίεση 5-10 MPa (Davidovits, 1991).

3.3 Μηχανισμός γεωπολυμερισμού

Η διαδικασία του γεωπολυμερισμού, λαμβάνει χώρα όταν τα αργιλοπυριτικά υλικά διαλυτοποιούνται στο αλκαλικό διάλυμα και έπειτα τα διαλυτοποιημένα ιόντα Al^{3+} και Si^{4+} διαχέονται από την επιφάνεια των σωματιδίων στον εσωτερικό χώρο αυτών. Τελικά, σχηματίζεται μια gel φάση από τον πολυμερισμό του πρόσθετου πυριτικού διαλύματος και των ιόντων Al^{3+} και Si^{4+} .

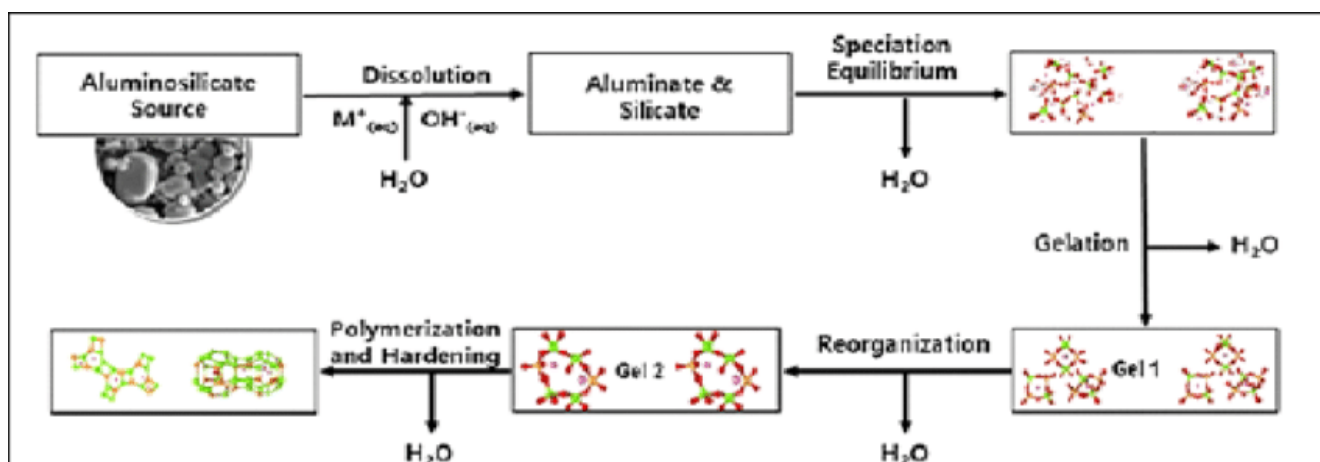
Δύο είναι τα κύρια στάδια για την σύνθεση γεωπολυμερών από αργιλοπυριτικά υλικά (Mayidi, 2009):

1. **Διαλυτοποίηση:** αργιλοπυριτικά υλικά διαλυτοποιούνται σε αλκαλικά διαλύματα με πολύ υψηλό pH για να παραχθούν πυριτικά και αργιλικά μονομερή.
2. **Δραστική σκλήρυνση - πολυσυμπύκνωση:** σε αυτό το στάδιο τα πυριτικά και αργιλικά μονομερή συμπυκνώνονται σε ένα δίκτυο αλυσίδων Si-O-Si και Si-O-Al, που συνθέτουν το τρισδιάστατο πολυμερικό δίκτυο.

Στάδια γεωπολυμερισμού (Adewuyi, 2021).

1. Διαλυτοποίηση των αργιλοπυριτικών υλικών λόγω δράσης των καυστικών διαλυμάτων με αποτέλεσμα την απελευθέρωση ιόντων Si και Al και το σχηματισμό ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων.
2. Μερικός προσανατολισμός των ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων καθώς και μερική εσωτερική αναδιάρθρωση των αλκαλικών δομών polysialates.
3. Πολυμερισμός μεταξύ των διαλυτοποιημένων Si, Al και των διαλυτών πυριτικών ενώσεων των διαλυμάτων ενεργοποίησης.
4. Σχηματισμός άμορφων έως ημι-κρυσταλλικών δομών μέσω συμπολυμερισμού των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων σε συνθήκες υψηλού pH.
5. Σχηματισμός gel από τις πολυμερισμένες αργιλοπυριτικές ενώσεις
6. Στερεοποίηση του αργιλοπυριτικού gel.

Η διαδικασία του γεωπολυμερισμού αποδίδεται σχηματικά στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 3.3):



Σχήμα 3.3: Στάδια γεωπολυμερισμού (Ehizemhen et. al., 2022)

3.4 Εφαρμογές γεωπολυμερών

Η τεχνολογία των γεωπολυμερών έχει σημειώσει ενδιαφέρουσα πρόοδο τα τελευταία χρόνια. Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες των γεωπολυμερών αποτελεί το χαμηλό κόστος σύνθεσής τους καθώς και το ευρύ φάσμα εφαρμογών τους, ιδίως στον κατασκευαστικό τομέα.

Καθοριστικός παράγοντας των ιδιοτήτων των γεωπολυμερών, ο οποίος καθορίζει τις ιδιότητες τους και που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας είναι ο λόγος Si/Al (Davidovits, 2008).

Ανάλογα με την αναλογία Si/Al και τον τύπο του χημικού δομικού δικτύου, τα γεωπολυμερή μπορούν να διαχωριστούν ανάλογα με την εφαρμογή τους:

- Για χρήση σε τσιμέντα και σκυροδέματα χαμηλής εκπομπής CO₂, καθώς και σε κάψουλες σταθεροποίησης ραδιενεργών και τοξικών αποβλήτων, επιλέγονται γεωπολυμερή με αναλογία Si/Al περίπου 2:1 και τρισδιάστατο δίκτυο.
- Για την παραγωγή τούβλων και κεραμικών υλικών, χρησιμοποιούνται γεωπολυμερή με αναλογία Si/Al περίπου 1:1 και επίσης τρισδιάστατο δίκτυο.
- Σε πυρίμαχα και θερμοανθεκτικά σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες, προτιμώνται γεωπολυμερή με υψηλότερη αναλογία Si/Al, περίπου 3:1, και δισδιάστατη δομή.

- Ως στεγανωτικά στη βιομηχανία λόγο Si/Al 2:1 και δισδιάστατη δομή, χρησιμοποιούνται γεωπολυμερή με λόγο Si/Al 2:1 και δισδιάστατη δομή. Τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται επίσης ως υλικά πυροπροστασίας, σε σύνθετα υλικά ενισχυμένα με υαλοβάμβακα, στον εξοπλισμό χυτηρίων, στην επεξεργασία τιτανίου, καθώς και για την παραγωγή συνθετικών ινών υάλου και θερμομονωτικών σύνθετων υλικών με αντοχή στη θερμότητα σε εύρος θερμοκρασιών από 200 έως 1000 °C. (*Burduhos et al., 2018*).

Από την άλλη πλευρά η αύξηση του λόγου Si/Al πάνω από 3 οδηγεί σε σύνθετα υλικά με δυνατότητα χρήσης σε εξειδικευμένες εφαρμογές όπως η αεροναυπηγική (*Davidovits, 2015; www.geopolymer.org*).

Πίνακας 3.2: Εφαρμογές των γεωπολυμερών με βάση τον λόγο Si/Al (<http://www.geopolymer.org/>)

Λόγος Si/Al	Εφαρμογές
1:1	Τούβλα, κεραμικά, πυρίμαχες συσκευές
2:1	Τσιμέντο και μπετόν με χαμηλό ποσοστό CO ₂ , κάψουλες
3:1	Χυτήρια, εργαλεία για επεξεργασία τιτανίου, πυρίμαχα σύνθετα fiber glass, θερμομονωτικά σύνθετα υλικά 200 – 1000° C
>3:1	Βιομηχανικά σφράγιστρα 200 – 600°C
20:1<Si/Al<35:1	Θερμομονωτικές και πυρίμαχες σύνθετες ίνες

Κεφάλαιο 4: Αργιλικά ορυκτά

4.1 Αργίλοι

Ο όρος «άργιλος» θεωρείται συχνά διφορούμενος, καθώς δεν υπάρχει ένας μοναδικός, πλήρως αποδεκτός ορισμός του. Η έννοια του μπορεί να προσεγγιστεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους, ανάλογα με το πλαίσιο: γεωλογικό, ορυκτολογικό ή κοκκομετρικό. (Παπαδημητρίου, 2020):

α) μία ομάδα ένυδρων αργιλοπυριτικών

β) ένα πέτρωμα

γ) ένα μέγεθος σωματιδίων

Γενικά η άργιλος θεωρείται ένα ευρέως διαδεδομένο, φυσικό υλικό με λεπτόκοκκη δομή με μέγεθος κόκκου 2μm. Αποτελείται κυρίως από ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά, γνωστά ως ορυκτά της αργίλου, τα οποία περιλαμβάνουν πυρίτιο, αργίλιο, μαγνήσιο και νερό με μικρές ποσότητες σιδήρου, ασβεστίου, καλίου και νατρίου. Η ποικιλία των ορυκτών αυτών καθιστά δύσκολο τον καθορισμό της σύστασης της, ενώ ο ορισμός της ως πέτρωμα παραμένει γενικός λόγω της ποικιλίας των συστατικών (Murray 1994; Παπαδημητρίου 2020).

Οι άργιλοι μπορεί να προέλθουν είτε από υδροθερμική εξαλλοίωση είτε από αποσάθρωση, ενώ οι φυσικοχημικές ιδιότητες τους και το αρχικό υλικό καθορίζουν τα διαφορετικά τους είδη. Ένα χαρακτηριστικό των αργίλων είναι η περιεκτικότητά τους σε ιόντα τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με την μεταβολή των συνθηκών του περιβάλλοντος. Τα ορυκτά της αργίλου εμφανίζονται συνήθως σε διάφορες μορφές όπως: φυλλόμορφα, σανιδόμορφα, ινόμορφα ή κενού σωλήνα. Η βασική δομική μονάδα τους είναι το τετράεδρο του πυριτίου το οποίο με την διάταξη του στο χώρο δημιουργεί και ορυκτά αντίστοιχης δομής.

Οι κύριες ομάδες των αργιλικών ορυκτών με βάση τη δομή τους θεωρούνται οι εξής (Moore & Reynolds 1997):

1. Ομάδα του **Καολινίτη – Σερπεντίνη**
2. Ομάδα του **Ιλλίτη**: Ομάδα του **Σμεκτίτη ή Μοντμοριλλονίτη**
3. Ομάδα του **Βερμικουλίτη**
4. Ομάδα του **Παλυγορσκήτη**

Αυτές οι ομάδες βασίζονται στη δομή των ορυκτών και προσφέρουν μια ταξινόμηση που βοηθάει στην κατανόηση των ιδιοτήτων και της χρήσης τους.

Ως βιομηχανικά ορυκτά, οι άργιλοι αποτελούν μια πολύπλοκη ομάδα που αποτελείται από αρκετά ορυκτά, καθένα από τα οποία έχει διαφορετική ορυκτολογία, γεωλογική εμφάνιση, τεχνολογία και χρήσεις. Βασιζόμενοι σε αυτά τα χαρακτηριστικά, οι άργιλοι κατατάσσονται σε τέσσερις κύριες ομάδες:

- 1) στην ομάδα του **μπεντονίτη**
- 2) στην ομάδα της **κοινής αργίλου**
- 3) στην ομάδα των **ορμιτών**
- 4) στην ομάδα του **καολίνη** (*Murray 1994*).

Ιδιότητες και χρήσεις των αργίλων

Οι σημαντικότερες ιδιότητες των αργίλων που σχετίζονται με τις χρήσεις τους είναι οι παρακάτω:

- i. Διαστάσεις και μορφολογία κόκκων: Επηρεάζουν την υφή και την πλαστικότητα του υλικού.
- ii. Ειδική επιφάνεια: Καθορίζει την ικανότητα προσρόφησης νερού και άλλων μορίων.
- iii. Κατανομή ηλεκτρικού φορτίου: Η κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου επηρεάζει την ικανότητα της αργίλου να ανταλλάσσει ιόντα.
- iv. Ιοντοανταλλακτική ικανότητα: Η ικανότητα της αργίλου να ανταλλάσσει ιόντα επηρεάζει τις διάφορες χρήσεις του σε διαδικασίες όπως η επεξεργασία νερού και η κατασκευή καταλυτών.
- v. Υδαταπορροφητικότητα: Η ικανότητα της αργίλου να συγκρατεί νερό, σημαντική για κεραμικές και καλλυντικές χρήσεις.
- vi. Διασπορά – συγκόλληση (θρόμβωση): Καθορίζει τη σταθερότητα και τη διαμορφωσιμότητα του πηλού.
- vii. Υδροπερατότητα: Επηρεάζει τη διαπερατότητα του εδάφους και την εφαρμογή του σε γεωτεχνικά έργα.
- viii. Πλαστικότητα: Καθορίζει την ικανότητα διαμόρφωσης της αργίλου για πλαστικοποίηση σε διάφορες βιομηχανίες.

Χάρη σε αυτές τις ιδιότητες, οι άργιλοι έχουν ευρεία εφαρμογή και χρήση από τον άνθρωπο, και η παρουσία τους στην επιφάνεια της γης αποτελεί μία από τις πρώτες ορυκτές πρώτες ύλες που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος από την αρχαιότητα.

Σήμερα, η βιομηχανική παραγωγή χρησιμοποιεί τεράστιες ποσότητες αργιλικών υλικών με κυρίαρχη τη βιομηχανία κεραμικών. Επίσης, τα αργιλικά υλικά έχουν ευρεία εφαρμογή στη μεταλλουργία, στη βιομηχανία των γεωτρήσεων πετρελαίου, σε σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές (βιομηχανία

καταλυτών), φαρμακευτική βιομηχανία, βιομηχανία χρωμάτων, ως μοριακά φίλτρα, αλλά ακόμα και από τον άνθρωπο για χρήση ως άμμοι υγιεινής για τα κατοικίδια ή ως συμπλήρωμα διατροφής των ζώων. Τέλος, στη γεωργία ως λιπάσματα.

4.2 Σμεκτίτης

Η λέξη σμεκτίτης πηγάζει από την αρχαία ελληνική λέξη σμηκτικός, που σημαίνει κάποιος που έχει καθαριστικές ιδιότητες. Αναφέρεται σε μια ομάδα ορυκτών της αργίλου που περιλαμβάνει τα ορυκτά: Βειδελίτη, Μοντμοριλλονίτη, Νοτρονίτη, Σαπωνίτη και Εκτορίτη. Παρόλο που τα παραπάνω ορυκτά έχουν παρόμοια δομή είναι δυνατόν να διαφέρουν στο χημισμό. Για παράδειγμα, ο νοτρονίτης είναι ένας πλούσιος σε σίδηρο σμεκτίτης, ενώ ο εκτορίτης είναι πλούσιος σε λίθιο (*Elzea & Murray 1994*).

Στα φυλλοπυριτικά ορυκτά με δομή 2:1 ανήκουν τα ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη. Τα ορυκτά αυτά αποτελούνται από δύο τετραεδρικά φύλλα πυριτίου με ένα ενδιάμεσο οκταεδρικό φύλλο, όπου ο ελεύθερος χώρος ανάμεσα σε δύο φύλλα 2:1 καταλαμβάνεται από μόρια νερού και κατιόντα. Τα οκταεδρικά φύλλα αποτελούνται συνήθως από Al^{3+} (ή Mg^{2+} ή Fe^{2+}), ενώ οι κορυφές τους καταλαμβάνονται από οξυγόνα ή υδροξύλια. Η συνοχή των φύλλων του σμεκτίτη οφείλεται στην ανάπτυξη ασθενών δυνάμεων Van der Waals (*Garcia-Romero & Suarez 2018*). Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά τύπου 2:1 συχνά αναφέρονται και ως δομές TOT (*Elzea & Murray 1994*).

Η παρουσία των ανταλλάξιμων κατιόντων και του νερού μεταξύ των 2:1 επιπέδων είναι δύο χαρακτηριστικά γνωρίσματα των σμεκτιτών στα οποία οφείλονται οι εξαιρετικές και μοναδικές ιδιότητες αυτής της ομάδας ορυκτών (*Murray 2007*).

Ο θεωρητικός χημικός τύπος των **διοκταεδρικών ορυκτών** της ομάδας του σμεκτίτη είναι $(Al_xFe_yMg_z)_{2.00}(Si_{4.00-(u+v)}Fe_vAl_u)O_{10}(OH)_2M^+$, όπου το M^+ αντιπροσωπεύει τα ανταλλάξιμα κατιόντα (*Elzea & Murray 1994*).

Τα κυριότερα φυλλοπυριτικά ορυκτά της ομάδας αυτής είναι:

- i. Ο **Μοντμοριλλονίτης** με χημικό τύπο: $(Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$.
- ii. Ο **Νοτρονίτης** με χημικό τύπο: $Na_{0.3}Fe_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$.
- iii. Ο **Βειδελίτης** με χημικό τύπο: $(Ca_{0.5},Na)_{0.3}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$.

Ο θεωρητικός χημικός τύπος των **τριοκταεδρικών ορυκτών** της ομάδας του σμεκτίτη είναι $[(Mg_{3.00-z}Li_z)(Si_{4.00-u+Al_u}O_{10}(OH)_2)M^+]_{u+z}$ όπου το M^+ αντιπροσωπεύει τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Τα κυριότερα φυλλοπυριτικά ορυκτά της ομάδας αυτής είναι :

- i. Ο **Σαπωνίτης** με χημικό τύπο: $\text{Ca}_{0.25}(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
- ii. Ο **Εκτορίτης** με χημικό τύπο $\text{Na}_{0.3}(\text{Mg,Li})_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$.

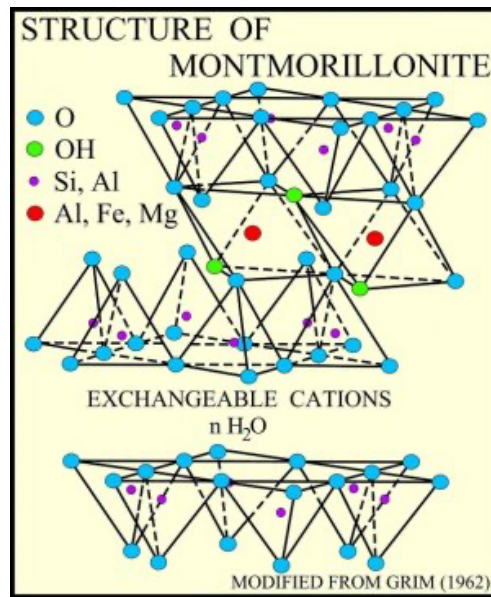
Η πιο διαδεδομένη άργιλος ως βιομηχανικό πέτρωμα που περιέχει τις παραπάνω δομές (διοκταεδρική και τριοκταεδρική) είναι ο μπεντονίτης. Το ευρύ φάσμα των χρήσεων του μπεντονίτη οφείλεται στις ιδιότητες των ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη που περιέχουν. Σύμφωνα με τον Grim (1973) ο μπεντονίτης είναι μία άργιλος που αποτελείται από ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη ανεξάρτητα από την προέλευση ή τον σχηματισμό της. Με αυτό τον τρόπο λύνεται το πρόβλημα της γεωλογικής και εμπορικής χρήσης του όρου και ξεπερνάται η δυσκολία χαρακτηρισμού των αργίλων μπεντονίτη που σχηματίζονται από διαφορετικές πρώτες ύλες όπως ηφαιστειακή τέφρα, τόφο και γυαλί και τρόπο όπως υδροθερμικό ή ιζηματογένεση.

Ο ρόλος των σμεκτιτών στον Γεωπολυμερισμό, οι ιδιότητες και οι χρήσεις του

Οι φυσικοχημικές χαρακτηριστικές ιδιότητες των ορυκτών των σμεκτιτών διαμορφώνουν τη χρήση τους στη βιομηχανία. Αυτά τα ορυκτά έχουν ένα ποικίλο αρνητικά φορτισμένο πλέγμα με την ισορροπία των φορτίων να προέρχεται κυρίως από ιόντα Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} και H^+ τα οποία απορροφώνται στον ενδοστοιβαδικό χώρο. Η δομή, η χημική σύνθεση, το μικρό μέγεθος του κρυστάλλου, η επιφάνεια, η ανταλλακτική ικανότητα και η αλληλεπίδραση με οργανικές ενώσεις προσδίδουν στους σμεκτίτες πολλές και ξεχωριστές ιδιότητες. Παρακάτω περιγράφονται οι βασικότερες από αυτές (Odom 1984).

Αυτές οι ιδιότητες, όπως η ιοντοανταλλακτική ικανότητα, η υψηλή ειδική επιφάνεια και η ικανότητα διόγκωσης, καθιστούν τους σμεκτίτες ενδιαφέροντα υλικά για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών των γεωπολυμερικών μειγμάτων, κυρίως ως πρόσθετα ή πληρωτικά υλικά (fillers) που συμβάλλουν στη ρεολογία και την κατακράτηση νερού του μείγματος. Ειδικά ο νατριούχος μπεντονίτης έχει μελετηθεί για τη δυνατότητά του να συμμετέχει σε συνθέσεις γεωπολυμερών αυξάνοντας τη σταθερότητα και την αντοχή του τελικού προϊόντος.

Η χρήση σμεκτιτικών αργίλων ως συμπληρωματικά ποζολανικά υλικά, σε συνδυασμό με άλλες πρώτες ύλες όπως η ιπτάμενη τέφρα και ο μετακαολινίτης, έχει δώσει ενθαρρυντικά αποτελέσματα, ιδίως σε εφαρμογές που απαιτούν αυξημένη χημική αντίσταση ή/και ιδιότητες φραγμού (π.χ. σταθεροποίηση αποβλήτων, περιβαλλοντικές εφαρμογές).



Σχήμα 4.1: Κρυσταλλική δομή Σμεκτίτη (πηγή: <https://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/latomika-orykta/biomihanika-orykta/56-mpedonitis>)

Κεφάλαιο 5: Πειραματική μεθοδολογία

5.1 Πρώτη ύλη - πληρωτικά υλικά - αλκαλικό διάλυμα για τη σύνθεση των γεωπολυμερών

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών απαιτούνται δύο πηγές: πρώτες ύλες και διαλύματα ενεργοποίησης (Ikeda, 1998). Αρχικά οι πρώτες ύλες αναμιγνύονται με τα πληρωτικά υλικά εφόσον υπάρχουν και στη συνέχεια με τα διαλύματα ενεργοποίησης. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται φυσικά (αργιλοπυριτικά) ορυκτά, όπως ποζολάνες και κλάσματα μετακαολινίτη, ή βιομηχανικά παραπροϊόντα, μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα, όπως ιπτάμενες τέφρες και σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου (Elimbi *et al.*, 2011).

Ο ρόλος των πληρωτικών υλικών, κυρίως καολινίτης ή μετακαολινίτης, είναι η διάθεση ιόντων Al^{3+} στο γεωπολυμερικό μίγμα. Το διάλυμα ενεργοποίησης περιλαμβάνει διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (συνήθως νατρίου ή καλίου), που απαιτείται για τη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών, και διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου, που δρα ως συνδετικό υλικό, αλκαλικός ενεργοποιητής, πλαστικοποιητής (plasticizer) ή μέσο διάχυσης (dispersant) (Phair, 2001).

Το διάλυμα ενεργοποίησης περιλαμβάνει διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (συνήθως νατρίου ή καλίου), που απαιτείται για τη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών, και διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου, που δρα ως συνδετικό υλικό, αλκαλικός ενεργοποιητής, πλαστικοποιητής.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκαν αργίλικα στείρα, ενδιάμεσα της εξορυκτικής διαδικασίας με κωδικό **STL2**. Πιο συγκεκριμένα είναι σμεκτίτης με ψηφίδες και χάλικες σερπεντίνη ο οποίος προμηθεύτηκε από την εταιρία Γεωελλάς Α.Μ.Μ.Α.Ε.

Τα πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι η σκωρία ηλεκτρικής καμίνου και μετακαολίνη.

Ως αλκαλικός ενεργοποιητής χρησιμοποιήθηκε υδροξείδιο $NaOH$ ή KOH μοριακότητας $(4-8 \text{ mol L}^{-1}, M)$ και το πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3) σε αναλογία 1:1.

5.1.1 Σκωρία ηλεκτρικής καμίνου

Η σκωρία που χρησιμοποιήθηκε ως πληρωτικό υλικό για τη σύνθεση των γεωπολυμερών προέρχεται από την παραγωγική διαδικασία της ελληνικής εταιρίας ΛΑΡΚΟ Α.Ε., η οποία μέχρι πριν λίγο καιρό παρήγαγε σημαντικές ποσότητες σιδηρονικελίου. Το σιδηρονικέλιο παράγεται από μεταλλεύματα λατερίτη μέσω πυρομεταλλουργικής διεργασίας και χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα. Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας του μεταλλεύματος σε Ni , ο όγκος της

παραγόμενης σκωρίας είναι μεγάλος. Μία μικρή ποσότητα πωλείται στη βιομηχανία για παραγωγή τσιμέντου ή ως υλικό αμμοβολής, ενώ η υπόλοιπη απορρίπτεται κυρίως στη θάλασσα (Ζαχαράκη, 2009).

Η σκωρία αρχικά ξηράθηκε στους 60 °C για 24 ώρες ώστε να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία και στη συνέχεια λειοτριβήθηκε σε μέγεθος <120 μm (d_{90} 12 μm).

5.1.2 Μετακαολίνης

Χρησιμοποιείται κυρίως ως πρόδρομο υλικό στη διαδικασία παραγωγής γεωπολυμερών. Ο μετακαολίνης είναι το συνθετικό προϊόν που λαμβάνεται με θέρμανση του φυσικού πηλού καολίνη (καολινίτη $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$) ο οποίος αποσυντίθεται σε θερμοκρασία 700 °C - 800 °C. Ο μετακαολίνης, ο οποίος έχει σύνθεση 51-55% πυρίτιο (SiO_2) και 41-45% αλουμίνα (Al_2O_3), ταξινομείται ως αργιλοπυριτικό άλας. Αποτελεί λευκή, λεπτόκοκκη σκόνη με μικρές διαστάσεις σωματιδίων (< 2nm), η οποία χρησιμοποιείται ευρέως ως πρώτη ύλη στην παρασκευή γεωπολυμερών. (Devarajan et al, 2022).



(i)

(ii)

Σχήμα 5.1: Πληρωτικά υλικά: (i) Σκωρία ηλεκτρικής καμίνου – (ii) Μετακαολίνης

5.2 Κοκκομετρία πρώτης ύλης

Έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες έρευνες του Εργαστηρίου Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων της Σχολής ΜΗΧΟΠ του Πολυτεχνείου Κρήτης, ότι η κοκκομετρία παίζει σημαντικό ρόλο στο γεωπολυμερισμό των υλικών. Όσο μικρότερη είναι η κοκκομετρία της πρώτης ύλης τόσο αυξάνεται η ειδική επιφάνεια και τελικά η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών (Komnitsas *et al.*, 2009).

Επιθυμητό μέγεθος κόκκων είναι d_{90} μικρότερο από 50 μm . Μετά την λειοτρίβηση έγινε η κοκκομετρική ανάλυση του στερεού υλικού σε αναλυτή Laser Mastersizer S, Malvern Instruments ώστε να επιβεβαιωθεί η επιθυμητή κοκκομετρία της πρώτης ύλης. Από την κοκκομετρική ανάλυση προέκυψε κοκκομετρία σε μέγεθος $<50\mu\text{m}$ (d_{90} 46 μm).

5.3 Σύνθεση Αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών

Η πειραματική διαδικασία ξεκινάει με την ξήρανση της πρώτης ύλης στο φούρνο στους 80 °C για 48 h ώστε να μειωθεί η περιεχόμενη υγρασία. Στην συνέχεια, ακολούθησε θραύση του υλικού σε σιαγονωτό σπαστήρα. Εν συνεχεία, λειοτριβήθηκε σε εργαστηριακό ραβδόμυλο για 1,5 ώρα. Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζεται η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε πριν και μετά τη λειοτρίβηση.



(i)

(ii)

Σχήμα 5.2: STL2 πριν (i) και μετά (ii) τη λειοτρίβηση

Αρχικό στάδιο σύνθεσης αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών είναι η παρασκευή των διαλυμάτων ενεργοποίησης κατά την οποία άνδρα pellets υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) και υδροξειδίου του καλίου (KOH) υψηλής καθαρότητας (ACS-ISO for analysis) διαλυτοποιούνται σε απιονισμένο νερό. Λόγω της εξώθερμης αντίδρασης που συντελείται το διάλυμα θερμαίνεται και για το λόγο αυτό ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μία ημέρα. Χρησιμοποιήθηκε επίσης διάλυμα πυριτικού νατρίου Na_2SiO_3 . Τα δύο διαλύματα αναμίχθηκαν σε αναλογία 1:1 και ομογενοποιήθηκαν αναδεύοντας τα για 10 min. Στη συνέχεια, οι στερεές πρώτες ύλες, είτε μόνες τους με τις προσμίξεις, αναμιγνύονται και ομογενοποιούνται. Δεν προστίθενται πάντοτε προσθετικά υλικά, αλλά μόνο η πρώτη ύλη με το αλκαλικό διάλυμα. Το μίγμα προστίθεται στο διάλυμα και αναδεύεται μηχανικά υπό συνεχή ανάδευση.

Τα αλκάλια ελέγχουν και επηρεάζουν σχεδόν όλα τα στάδια του γεωπολυμερισμού. Στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού, θεωρητικά μπορεί να συμμετέχει οποιοδήποτε αλκάλιο. Ωστόσο, στις περισσότερες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι στιγμής το νάτριο και το κάλιο έχουν αποδώσει υψηλότερα αποτελέσματα. Τα κατιόντα συμμετέχουν κατά κύριο λόγο στο σχηματισμό της δομής. Η παρουσία κατιόντων λοιπόν, είτε αυτά παρέχονται από τις πρώτες ύλες είτε από το διάλυμα ενεργοποίησης, θεωρείται ουσιαστικής σημασίας (*Van Jaarsveld, 2000*).

Το διάλυμα του πυριτικού νατρίου Na_2SiO_3 δρα ως συνδετικό υλικό με αποτέλεσμα οι δομές που προκύπτουν να είναι πιο συνεκτικές. Επιπλέον, προσφέρει διαλυτές πυριτικές ενώσεις ενισχύοντας την δημιουργία των δεσμών Si-O-Al και βελτιώνει την πλαστικότητα του μίγματος και την αντοχή των τελικών προϊόντων (*Panias et al., 2007; Andini et al., 2008*).

Τα ποσοστά ανάμιξης εξαρτώνται από τις πρώτες ύλες και το διάλυμα, που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση, ώστε να προκύψει εύπλαστο μίγμα με στόχο την επακόλουθη στερεοποίηση του. Στην περίπτωση των αργιλικών στείρων το μίγμα δεν ήταν αρκετά εύπλαστο λόγω της μεγάλης υγρασίας που περιείχε και ήταν κολλώδες.

Ακολουθεί ο πίνακας 5.1 στον οποίο αναγράφονται οι κωδικοί των πειραμάτων με τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των δοκιμίων.

Πίνακας 5.1: Κωδικοί δοκιμίων

Κωδικός	Περιγραφή
STL2	Πρώτη ύλη αργιλικά στείρα
STL85SL15	Αναλογία αλκαλικής ενεργοποίησης αργιλικών στείρων - σκωρίας ηλεκτρικής καμίνου 85:15
STL70SL30	Αναλογία αλκαλικής ενεργοποίησης αργιλικών στείρων - σκωρίας ηλεκτρικής καμίνου 70:30
STL85MK15	Αναλογία αλκαλικής ενεργοποίησης αργιλικών στείρων - μετακαολίνη 85:15

STL70MK30	Αναλογία αλκαλικής ενεργοποίησης αργιλικών στείρων - μετακαολίνη 70:30
STL50SL50	Αναλογία αλκαλικής ενεργοποίησης αργιλικών στείρων - σκωρίας ηλεκτρικής καμίνου 50:50
STL50MK50	Αναλογία αλκαλικής ενεργοποίησης αργιλικών στείρων - μετακαολίνη 50:50

Στους Πίνακες (5.2-5.7) που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) των υλικών για τη σύνθεση των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών. Πραγματοποιήθηκε ανάμιξη της πρώτης ύλης (αργιλικά στείρα) με προσθετικά υλικά τα οποία είναι η σκωρία και ο μετακαολίνης σε αναλογίες 85:15, 70:30 και 50:50.

Πίνακας 5.2: Ποσοστά ανάμιξης υλικών (% κ.β.) για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα (STL2) με αλκαλικό διάλυμα NaOH.

Συγκέντρωση NaOH (M)	Αργιλικά Στείρα (%)	Αλκαλικό διάλυμα (%)	H ₂ O (%)	Na ₂ SiO ₃ (%)
4	57,2	3	19	22
6	59,3	4	16	20
8	47,8	8	21	22

Πίνακας 5.3: Ποσοστά ανάμιξης υλικών (% κ.β.) για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα (STL2) με αλκαλικό διάλυμα KOH.

Συγκέντρωση KOH (M)	Αργιλικά Στείρα (%)	Αλκαλικό διάλυμα (%)	H ₂ O (%)	Na ₂ SiO ₃ (%)
6	60	2	18	20

Πίνακας 5.4: Ποσοστά ανάμιξης υλικών (% κ.β.) για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από σκωρία.

	Συγκέντρωση NaOH (M)	Σκωρία (%)	Αλκαλικό διάλυμα (%)	H ₂ O (%)	Na ₂ SiO ₃ (%)
STL85SL15	6	58	4	17	21
STL70SL30	6	61,3	4	15	20
STL50SL50	6	66,6	4	18	22

Πίνακας 5.5: Ποσοστά ανάμιξης υλικών (% κ.β.) για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από μετακαολίνη.

	Συγκέντρωση NaOH (M)	Μετακαολίνη (%)	Αλκαλικό διάλυμα (%)	H ₂ O (%)	Na ₂ SiO ₃ (%)
STL85MK15	6	58,7	4	17	21
STL70MK30	6	60,2	4	17	21
STL50MK50	6	58	4	18	22

Πίνακας 5.6: Ποσοστά ανάμιξης υλικών (% κ.β.) για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από σκωρία με αλκαλικό διάλυμα KOH.

	Συγκέντρωση KOH (M)	Σκωρία (%)	Αλκαλικό διάλυμα (%)	H ₂ O (%)	Na ₂ SiO ₃ (%)
STL85SL15	6	59	4	16	20
STL70SL30	6	60,3	4	16	20

Πίνακας 5.7: Ποσοστά ανάμιξης υλικών (% κ.β.) για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από μετακαολίνη με αλκαλικό διάλυμα KOH.

	Συγκέντρωση KOH (M)	Μετακαολίνη (%)	Αλκαλικό διάλυμα (%)	H ₂ O (%)	Na ₂ SiO ₃ (%)
STL85MK15	6	56,8	4	18	22
STL70MK30	6	61,4	4	16	20

Μετά από συνεχή ανάδευση σε μηχανικό αναδευτήρα για περίπου 6 λεπτά, το ομοιογενές μίγμα χυτεύεται σε κυβικές μεταλλικές μήτρες, διαστάσεων (5x5x5) cm³ που φαίνονται στο Σχήμα 5.3. Ακολούθησε η δόνηση των κυβικών μητρών για την απομάκρυνση τυχόν φυσαλίδων αέρα από το μίγμα, οι οποίες ενδεχομένως να επηρεάζουν την τελική αντοχή των δοκιμών.



Σχήμα 5.3: Μεταλλικές κυβικές μήτρες χύτευσης



Σχήμα 5.4: Μεταλλικές κυβικές μήτρες χύτευσης με γεωπολυμερικό μίγμα

Τα δοκίμια παρέμειναν στις κυβικές μήτρες για διάστημα 48 ωρών (Σχήμα 5.4) καθώς, στις 24 h παρατηρήθηκε ότι δεν είχαν στερεοποιηθεί πλήρως. Μετά το πέρας των 48 h εξήχθησαν από τις μήτρες, τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες, ώστε να αποφευχθεί η γρήγορη εξάτμιση του περιεχόμενου νερού, το οποίο συμβάλει στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού. Στην συνέχεια, αφέθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 25 °C ή τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο MMM GmbH (Γερμανίας) για θέρμανση σε θερμοκρασία 60°C για 24 h ώστε να επιτευχθεί η ωρίμανση τους. Αφού ολοκληρώθηκε η θέρμανσή τους, τα δοκίμια απομακρύνονται από το φούρνο και παραμένουν σε πλαστικές σακούλες για περίοδο 7 ή 28 ημερών. Αυτές οι περίοδοι γήρανσης θεωρούνται κατάλληλες ώστε να εξασφαλίσουν επαρκή δομική αντοχή, σε αντιστοιχία με πρότυπα προϊόντα σκυροδέματος.



Σχήμα 5.5: Δοκίμιο από 100% αργιλικά στείρα ενδιάμεσα, της εξορυκτικής διαδικασίας (σμεκτίτης με ψηφίδες και χάλικες σερπεντίνη)

5.4 Δοκιμές Μονοαξονικής Θλίψης

Η δοκιμή μονοαξονικής θλίψης (uniaxial compressive strength, UCS), στην οποία το δοκίμιο συμπιέζεται μεταξύ δύο παράλληλων χαλύβδινων πλακών, είναι η παλαιότερη και συνηθέστερα εκτελούμενη εργαστηριακή δοκιμή στα πετρώματα. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της μονοαξονικής ή ανεμπόδιστης θλιπτικής αντοχής, του μέτρου ελαστικότητας και του λόγου Poisson του άρρηκτου πετρώματος.

Με τη δοκιμή αυτή επιδιώκεται η επιβολή μονοαξονικής εντατικής κατάστασης στο δοκίμιο, δηλ.

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \tau_{xy} = \tau_{xz} = \tau_{yz} = 0, \sigma_{zz} = \sigma, \text{ ή αλλιώς}$$

$$\sigma_2 = \sigma_3 = 0, \sigma_1 = \sigma.$$

Το φορτίο ασκείται συνεχώς στο δοκίμιο, παράλληλα με τον άξονα αυτού, και αυξάνεται βαθμιαία με σταθερό ρυθμό μέχρι την αστοχία του δοκιμίου. Η αξονική τάση στο δοκίμιο θεωρείται ομοιόμορφη και υπολογίζεται από τον λόγο του ασκούμενου φορτίου προς τη διατομή του κυλινδρικού δοκιμίου. Η αξονική τάση στην οποία το πέτρωμα αστοχεί είναι γνωστή ως ανεμπόδιση ή μονοαξονική θλιπτική αντοχή του πετρώματος (*Jeager et al. 2007*).

Μετά από περίοδο γήρανσης 7 και 28 ημερών, με τη χρήση παχύμετρου μετρήθηκαν οι διαστάσεις του κάθε δοκιμίου αντίστοιχα, ώστε να προσδιοριστεί το εμβαδόν της επιφάνειας των δοκιμίων που έρχονται σε επαφή με τη πλάκα. Στην συνέχεια, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης με σκοπό να προσδιοριστεί η αντοχή σε θλίψη. Τα πλεονεκτήματα των δοκιμών αυτών είναι απλότητα στην εφαρμογή τους και το χαμηλό τους κόστος. Μέσω των δοκιμών αυτών εκτιμάται η αποδοτικότητα του γεωπολυμερισμού, καθώς και η χρησιμότητα των προϊόντων που προκύπτουν.

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση της μηχανής MTS 815 (1600 kN) Rock Mechanics Test System με ρυθμό 0.5-1 MPa/s του εργαστηρίου «Μηχανικής Πετρωμάτων» που βρίσκεται στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Όλα τα δοκίμια παρασκευάζονται εις τριπλούν και η αντοχή σε θλίψη υπολογίζεται από τη μέση τιμή των αντοχών.

Κεφάλαιο 6: Αναλυτικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού των υλικών

6.1 Μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD)

Η ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου περίθλασης ακτίνων-X (XRD, *X-ray diffraction*), η οποία αποτελεί βασική τεχνική για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων σε στερεά υλικά. Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικών ακτίνων-X από τα επίπεδα των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός υλικού, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg (Cullity & Stock, 2001).

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με τη χρήση του περιθλασίμετρου AXSD8 ADVANCE της εταιρείας Bruker. Το λογισμικό Diffrac Plus EVA αξιοποιήθηκε για τη σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με πρότυπα διαγράμματα περίθλασης και την αναγνώριση των παρόντων ορυκτολογικών φάσεων.

Η μέθοδος XRD χρησιμοποιείται ευρέως στη μελέτη γεωϋλικών και βιομηχανικών παραπροϊόντων, καθώς επιτρέπει την ποιοτική αναγνώριση φάσεων όπως ο χαλαζίας (SiO_2), ο καολινίτης, ο αιματίτης (Fe_2O_3), καθώς και τη διαπίστωση παρουσίας άμορφων ή ημικρυσταλλικών δομών, στοιχείων κρίσιμων για την αποτελεσματική σύνθεση γεωπολυμερών (Duxson et al., 2007; Davidovits, 2008).

6.2 Μέθοδος φασματομετρίας ακτίνων – X (XRF)

Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων -X (XRF, *X-ray fluorescence*) εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης των πρώτων υλών. Πρόκειται για μία μη καταστρεπτική αναλυτική τεχνική που βασίζεται στην εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων-X από το δείγμα, έπειτα από διέγερσή του με ακτίνες-X υψηλής ενέργειας. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση χημικών στοιχείων, τόσο σε στερεά όσο και σε υγρά δείγματα (Jenkins & Snyder, 1996).

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, με τη χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων – X τύπου D8 Advance της εταιρείας Bruker AXS. Τα αποτελέσματα αφορούν την περιεκτικότητα του δείγματος σε βασικά οξείδια, ενώ στην τελική γραμμή του πίνακα παρουσιάζεται η απώλεια πύρωσης (Loss on Ignition - LOI) η οποία αντανακλά την απομάκρυνση πτητικών συστατικών κατά τη θερμική επεξεργασία του δείγματος (Potts & Webb, 1992).

Η μέθοδος XRF παρέχει υψηλή ακρίβεια και ευελιξία στη χημική ανάλυση υλικών και αποτελεί βασικό εργαλείο για τον χαρακτηρισμό πρώτων υλών στη σύνθεση γεωπολυμερών (Elimbi et al., 2011).

6.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία – FTIR

Ο μετασχηματισμός υπερύθρου Fourier (FTIR) είναι ένα από τα εργαλεία για την αναπαράσταση της χημικής δομής με βάση τις ατομικές δονήσεις καθώς επίσης για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση οργανικών ενώσεων. Μπορεί να υποδηλώσει μια συγκεκριμένη ιδιότητα του χημικού δεσμού και της μοριακής δομής στο υλικό, ιδίως όταν αναλύονται δείγματα που αφορούν πλαστικά, πολυμερή και οργανικά συστατικά. Οι κορυφές και το φάσμα FTIR λειτουργούν ως δακτυλικό αποτύπωμα μιας συγκεκριμένης μοριακής δομής και ενός χημικού δεσμού, τα οποία χρειάζονται μια επαρκή βάση δεδομένων αναφοράς για τη διάκρισή τους (Nandiyanto et al., 2023).

Οι υπέρυθρες ακτίνες είναι αόρατη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος μεγαλύτερα από το ορατό φως (το μήκος κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας κυμαίνεται από 0,78 έως 1000 μm). Η αρχή στην οποία στηρίζεται η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι ότι η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από συγκεκριμένες ομάδες ατόμων πραγματοποιείται για ορισμένα διαστήματα συχνοτήτων (ή μηκών κύματος). Συνεπώς, οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης προσδιορίζουν τις ομάδες των ατόμων που βρίσκονται σε ένα συγκεκριμένο υλικό.

Οι μοριακές δονήσεις μπορούν να λάβουν χώρα όταν τα άτομα δονούνται με απορρόφηση κβάντων υπέρυθρης ακτινοβολίας, δημιουργώντας έτσι το υπέρυθρο φάσμα που αποτελεί μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης προσδιορίζουν κυρίως τα βασικά χαρακτηριστικά του μορίου, τη φύση των ατόμων, τη διάταξή τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν. Η FTIR μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό συστατικών (στερεών, υγρών ή αερίων), που περιέχονται σε ένα άγνωστο μίγμα (Pecsok et al., 1980).

Οι ζώνες συχνοτήτων απορρόφησης προέρχονται από δύο ειδών θεμελιώδεις δονήσεις:

- δονήσεις στρέψης (stretching vibrations) π.χ. δονήσεις που περιλαμβάνουν αλλαγές στο μήκος των δεσμών των μορίων, και
- δονήσεις κάμψης (deformation ή bending vibrations) π.χ. δονήσεις που περιλαμβάνουν αλλαγές της γωνίας των δεσμών των μορίων.

Κάθε μια από τις δονήσεις αυτές, σε ορισμένες περιπτώσεις προκύπτει από συμμετρικές (symmetric) ή ασύμμετρες (asymmetric) δονήσεις (Socrates, 2001). Για την ανάλυση με τη μέθοδο υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR, τα δείγματα λειοτριβήθηκαν και αναμίχθηκαν με βρωμιούχο κάλιο KBr σε αναλογία 1:100 κ.β. ώστε να σχηματιστεί μια ομοιόμορφη λεπτομερής μάζα, η οποία συμπίεζεται σε

λεπτούς σβώλους (pellets). Για την καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπερύθρου Spectrum 1000 του εργαστηρίου Ανάλυση Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων.

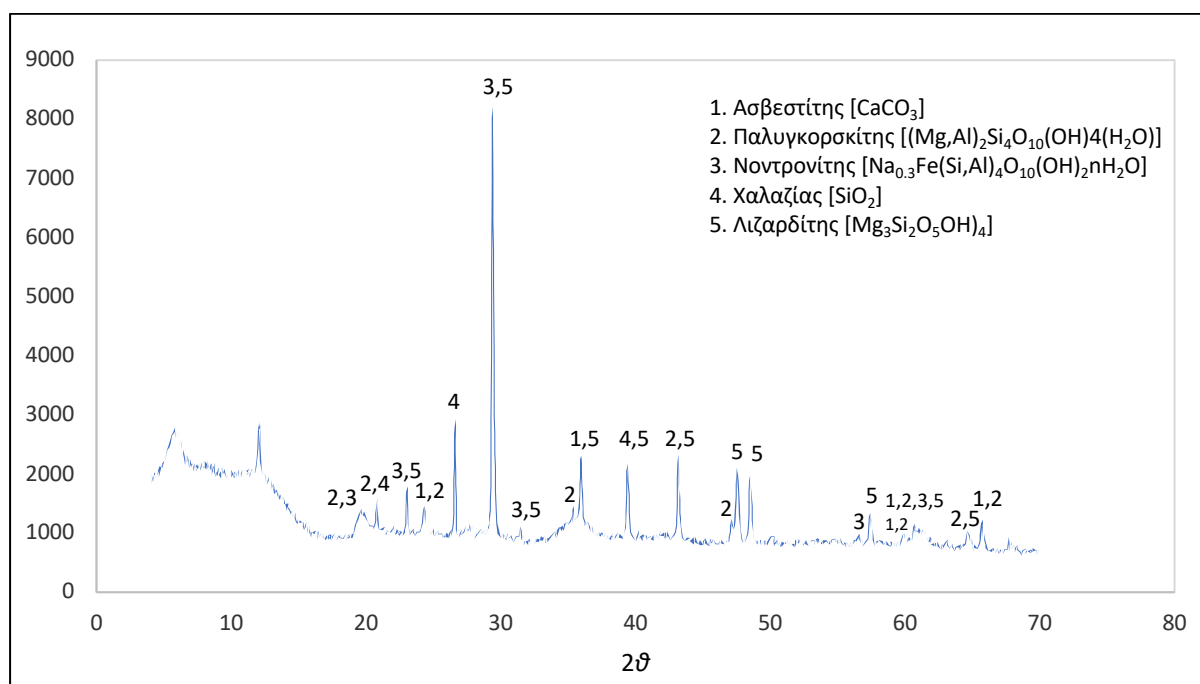
Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα και συζήτηση

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι αναλύσεις χαρακτηρισμού των πρώτων υλών και τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη σύνθεση αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα (STL2) εκμεταλλεύσεων βιομηχανικών ορυκτών. Μελετήθηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών. Αναλυτικότερα περιλαμβάνουν, τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος, τα ποσοστά ανάμιξης των αρχικών και των προσθετικών υλικών, τη θερμοκρασία ωρίμανσης και την περίοδο γήρανσης.

7.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

7.1.1 Ορυκτολογική ανάλυση με XRD

Η ποιοτική ανάλυση του αργιλικού εδάφους (αργιλικά στείρα) έδωσε την ορυκτολογική ανάλυση τους, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.1.



Σχήμα 7.1: Διάγραμμα XRD της πρώτης ύλης STL2 (αργιλικά στείρα).

Στο ακτινοδιάγραμμα αποτυπώνονται οι ορυκτολογικές φάσεις που περιέχονται στην πρώτη ύλη που είναι τα αργιλικά στείρα. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του υλικού (αργιλικών στείρων) είναι ο ασβεστίτης (CaCO₃) μαζί με τον παλυγορσκήτη [(Mg,Al)₂Si₄O₁₀(OH)₄(H₂O)]. Επίσης, σημαντική είναι η παρουσία του νοντρονίτη [Na_{0.3}Fe(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂nH₂O]. Αντιθέτως ο χαλαζίας (SiO₂) και ο λιζαρδίτης [Mg₃Si₂O₅(OH)₄] περιέχεται σε μικρότερο βαθμό. Οι συγκεκριμένες ορυκτολογικές φάσεις είναι συγκρίσιμες με βάση άλλες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί (Georgopoulos, et al., 2023).

7.1.2 Χημική ανάλυση με XRF

Στον Πίνακα 7.1 δίνεται η χημική σύσταση των πρώτων υλών, όπως προσδιορίστηκε μέσω φασματομέτρου ακτίνων-X φθορισμού (XRF-EDS).

Πίνακας 7.1: Χημική σύσταση αργιλικού εδάφους (STL2)

Περιεκτικότητα (κ.β. %)	
Οξείδια	Αργιλικό Έδαφος (STL2)
SiO ₂	45,25
Fe ₂ O ₃	14,78
MgO	14,53
Al ₂ O ₃	3,51
CaO	1,33
MnO	0,20
K ₂ O	0,30
TiO ₂	0,17
P ₂ O ₅	0,008
Na ₂ O	0,42
NiO	0,29
Cr ₂ O ₃	1,13
LOI	18,09
Σύνολο	100,00

*Loss on Ignition (απώλεια πύρωσης στους 1050 °C για 4 ώρες)

Από την χημική ανάλυση (Πίνακας 7.1) παρατηρείται ότι τα αργιλικά στείρα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε SiO₂ 45,25%, που είναι ευνοϊκή για τον σχηματισμό πολυμερών κατά την αλκαλική ενεργοποίηση. Σημαντικές είναι οι συγκεντρώσεις Fe₂O₃ 14,78% κ.β. και MgO 14,53% κ.β.. Ωστόσο, η χαμηλή συγκέντρωση Al₂O₃ περιεκτικότητας 3,51% κ.β., ενδέχεται να λειτουργήσει περιοριστικά ως προς τον σχηματισμό σταθερών αργιλοπυριτικών φάσεων υποδεικνύοντας την ανάγκη για ενίσχυση της πηγής αλουμινίου μέσω κατάλληλων προσμίξεων.

Η απώλεια πύρωσης (L.O.I., Loss on Ignition) με ποσοστό 18% προσδιορίζει την επί τοις % απώλεια βάρους του δείγματος επί του αρχικού ξηρού βάρους μετά από πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία. Με την απώλεια πύρωσης γίνεται ένας έμμεσος προσδιορισμός της ποιότητας ενός υλικού. Υποδεικνύει την παρουσία δεσμευμένου νερού ή/και ανθρακικών φάσεων, που μπορεί να επηρεάσουν τη συμπεριφορά του υλικού κατά την θερμική και αλκαλική κατεργασία.

Λήφθηκε μικρή ποσότητα του υλικού (STL2) το οποίο θερμάνθηκε στο φούρνο έψησης σε θερμοκρασία 1050 °C για διάστημα 4 ωρών.

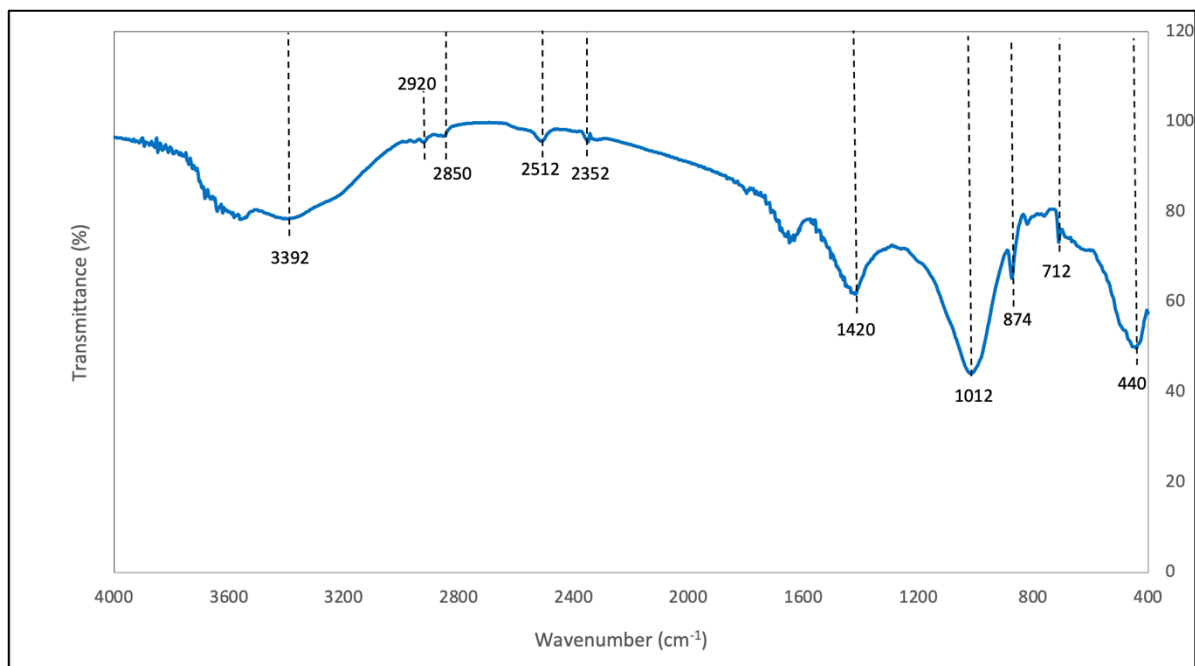
Πίνακας 7.2: Χημική σύσταση πληρωτικών υλικών

Οξείδια	Περιεκτικότητα (κ.β. %)	
	Σκωρία	Μετακαολίνη
SiO ₂	34,37	52,67
Fe ₂ O ₃	46,02	-
MgO	2,96	-
Al ₂ O ₃	8,76	44,72
CaO	3,93	2,60
MnO	0,45	-
K ₂ O	-	-
TiO ₂	-	-
P ₂ O ₅	-	-
Na ₂ O	-	-
NiO	-	-
Cr ₂ O ₃	3,28	-
SO ₃	0,22	-
Σύνολο	100,00	100,00

Στον πίνακα 7.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης της σκωρίας και του μετακαολίνη προκύπτει ότι τόσο η σκωρία, όσο και ο μετακαολίνη περιέχουν σε υψηλά ποσοστά SiO₂. Η σκωρία περιέχει σε μεγάλο ποσοστό Fe₂O₃ ενώ δεν περιέχεται στον μετακαολίνη. Το Al₂O₃ περιέχεται στη σκωρία σε ποσοστό 8,76% ενώ στο μετακαολίνη σε ποσοστό 44,72%.

7.1.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR

Στο σχήμα 7.2 απεικονίζεται το φάσμα FTIR της πρώτης ύλης, αργλικών στείρων. Συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι οι ζώνες στα 440 cm⁻¹ στα 712 cm⁻¹ και 874 cm⁻¹ αντιστοιχούν σε κάμπεις δεσμών Si-O, Al-O, υποδεικνύοντας την παρουσία αργλικών ή υδρομαγνησιούχων φάσεων, όπως ιλλίτη, καολινίτη και μοντμοριλλονίτη. (Maier M., et al., 2021; Zanelli C. et al., 2015; Hazarika A. et al., 2024). Η ζώνη στα 1012 cm⁻¹ παρατηρείται ότι αποδίδεται σε συμμετρικές δονήσεις τάσης Si-O που είναι τυπική για την παρουσία πυριτικών πλεγμάτων. (Hazarika A. et al., 2024). Η μοναδική ζώνη που είναι εμφανής μόνο για το SC στα 1420 cm⁻¹ στην περιοχή των ανθρακικών αποδίδεται στον ασβεστίτη (Saikia NJ. et al., 2003; Hazarika A. et al., 2024). Η ζώνη στα 2352 cm⁻¹ και 2512 cm⁻¹ αποδίδεται στον ιλλίτη ή στον μοντμοριλλονίτη της ομάδας σμεκτιτών (Danner T. et al., 2018; Hazarika A. et al., 2024). Τέλος, οι ζώνες στα 2850 cm⁻¹, στα 2920 cm⁻¹ και στα 3392 cm⁻¹ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης δεσμών OH (Danner T. et al., 2013; Hazarika A. et al., 2024).

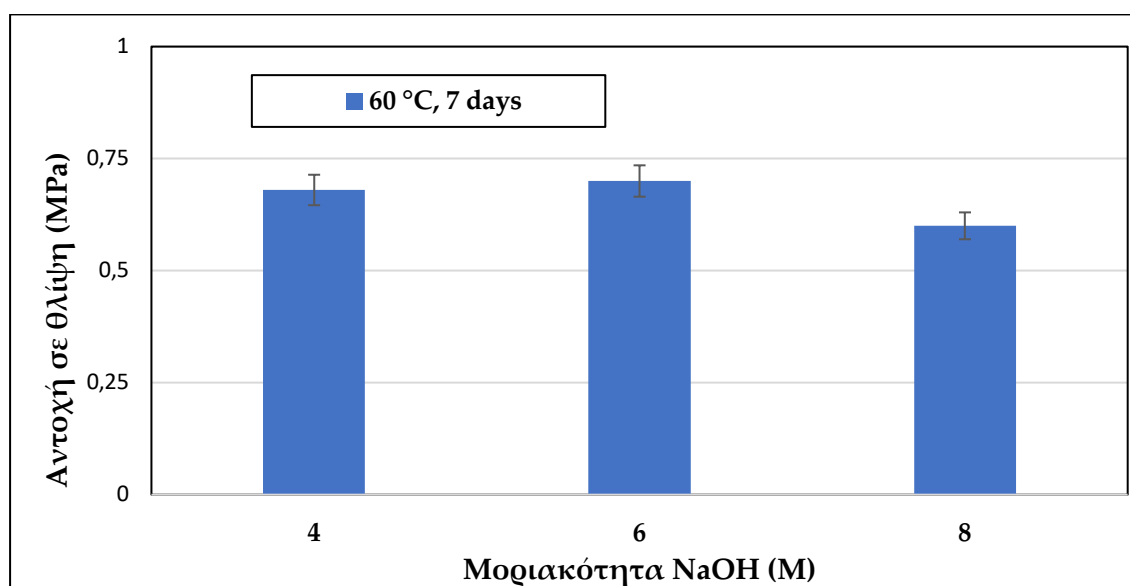


Σχήμα 7.2: Φάσμα FTIR της πρώτης ύλης.

7.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή σε θλίψη

7.2.1 Επίδραση της μοριακότητας του NaOH

Στο Σχήμα 7.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος NaOH στην αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα (STL2), μετά από θέρμανση στους 60 °C, για περίοδο ωρίμανσης 24 h και περίοδο γήρανσης 7 ημέρες.

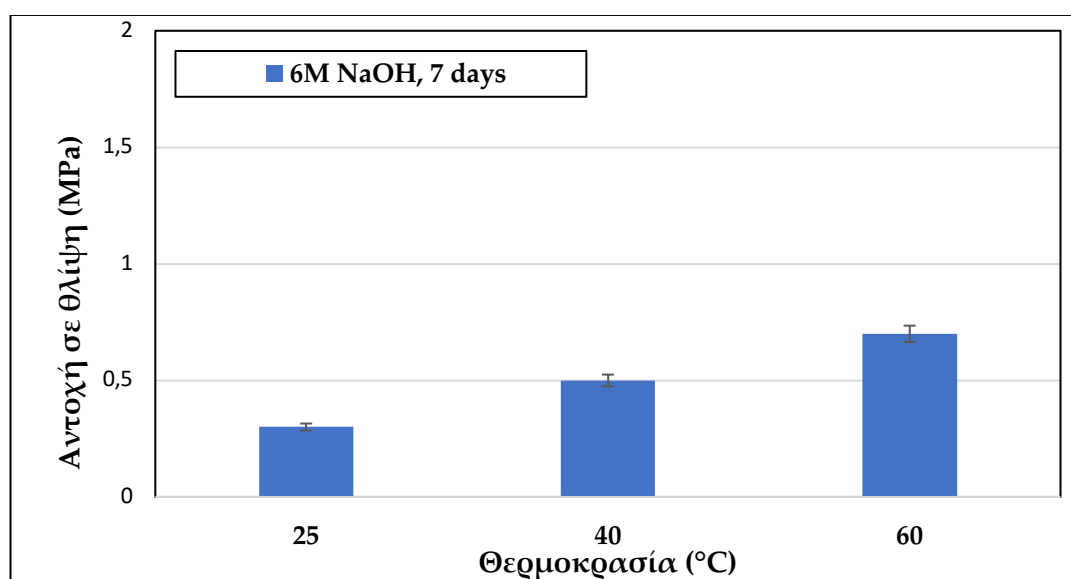


Σχήμα 7.3: Επίδραση της μοριακότητας του αλκαλικού διαλύματος (NaOH) στην αντοχή σε θλίψη των αευστοποιημένων αργιλικών στείρων (STL2) (θερμοκρασία ωρίμανσης 60 °C, περίοδος γήρανσης 7 ημέρες).

Όπως φαίνεται από το σχήμα (7.3) δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά των αντοχών και για τις τρεις συγκεντρώσεις, η οποία είναι στα όρια του στατιστικού λάθους. Συμπερασματικά, η μοριακότητα δεν έχει σημαντική επίδραση στην αντοχή σε θλίψη αφού η διακύμανση στην τιμή της αντοχής θεωρείται αμελητέα.

7.2.2 Επίδραση της θερμοκρασίας ωρίμανσης

Στο Σχήμα 7.4 απεικονίζεται η μεταβολή της αντοχής σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών που ωριμάζουν σε διαφορετικές θερμοκρασίες (25, 40, 60 °C). Επιλέχθηκε η μοριακότητα του NaOH, 6M διότι η αντοχή σε αυτή την μοριακότητα ήταν η υψηλότερη.



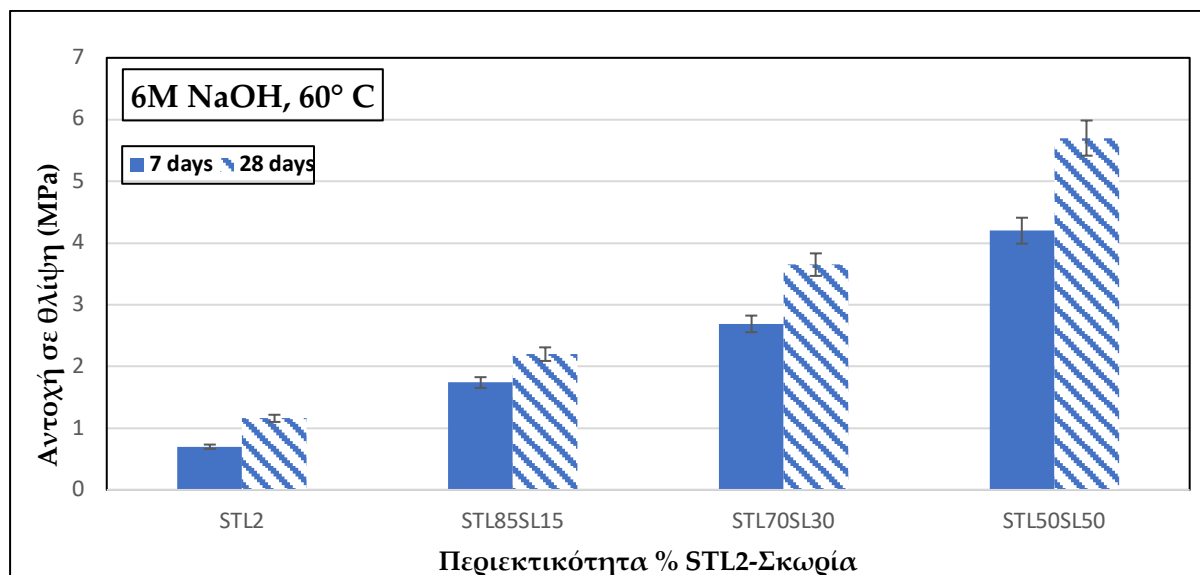
Σχήμα 7.4: Επίδραση της θερμοκρασίας ωρίμανσης στην αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα (STL2) (περίοδος ωρίμανσης 48h, περίοδος γήρανσης 7 ημέρες).

Παρατηρείται ότι η θερμοκρασία επηρεάζει σε μικρό βαθμό την αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών. Όπως προκύπτει, στους 60 °C η αντοχή είναι σχετικά μεγαλύτερη (0,7 MPa) συγκριτικά με την θερμοκρασία περιβάλλοντος (0,3 MPa). Σύμφωνα με έρευνες, έχει διαπιστωθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ωρίμανσης επιταχύνει τις αντιδράσεις μεταξύ των πρόδρομων υλικών και του διαλύματος ενεργοποίησης, ενισχύοντας παράλληλα τη συμπίκνωση των αργιλοπυριτικών δομών και τη δημιουργία (gel), αυτό έχει ως αποτέλεσμα καλύτερη μικροδομή και αυξημένη αντοχή των δοκιμίων (Komnitsas, et al., 2020).

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι τα αργιλικά στείρα έχουν χαμηλό εγγενές δυναμικό ενεργοποίησης αλκαλίων. Επομένως, είναι απαραίτητη η προσθήκη πρόδρομων υλικών ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά για τους κατά την παραγωγή δοκιμίων.

7.2.3 Επίδραση της ανάμιξης αργιλικών στείρων με σκωρία ή μετακαολίνη

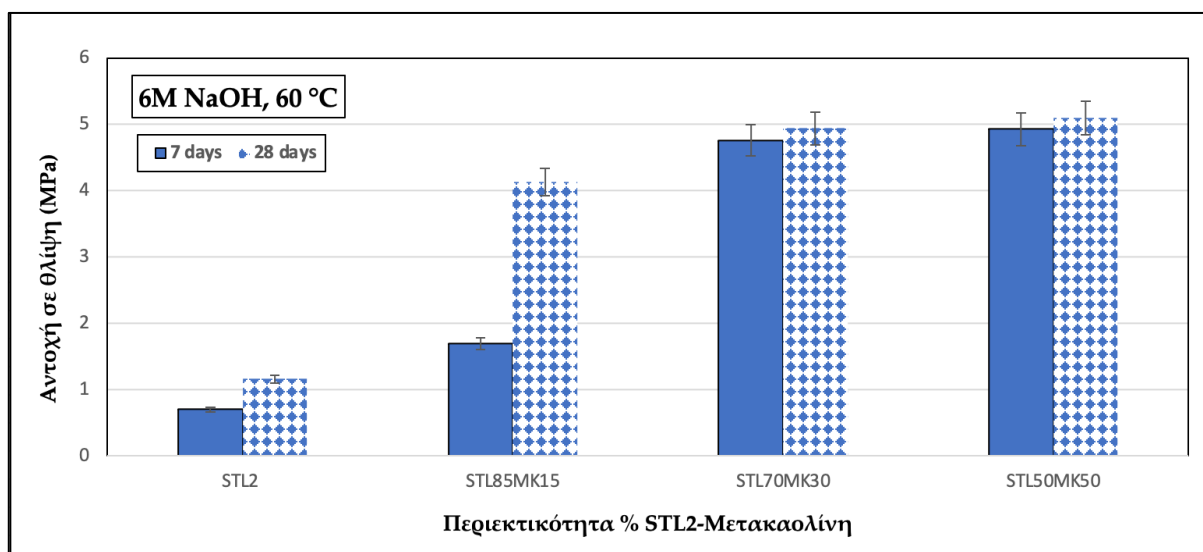
Στο Σχήμα 7.5 απεικονίζεται η αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων δοκιμίων για τρία διαφορετικά ποσοστά ανάμιξης αργιλικών στείρων – σκωρίας ηλεκτρικής καμίνου. Οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής: 85:15%, 70:30% και 50:50% κ.β.. Η θερμοκρασία ωρίμανσης που επιλέχθηκε ήταν 60 °C διότι παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες τιμές αντοχής σε θλίψη. Περίοδος ωρίμανσης για 24 h και περίοδο γήρανσης 7 και 28 ημέρες.



Σχήμα 7.5: Επίδραση του % της σκωρίας (15, 30 και 50%) κατά την ανάμιξη με αργιλικά στείρα (STL85SL15, STL70SL30, STL50SL50). (Θερμοκρασία ωρίμανσης 60 °C, περίοδος γήρανσης 7 και 28 ημέρες). Δίνονται οι τιμές των control δοκιμίων των αργιλικών στείρων (STL2).

Από το Σχήμα 7.5 προκύπτει ότι η προσθήκη και ανάμιξη σκωρίας με αργιλικά στείρα συνέβαλε στη βελτίωση της αντοχής σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών, τόσο στις 7 όσο και στις 28 ημέρες γήρανσης. Συγκεκριμένα, για περίοδο γήρανσης 7 ημερών η αντοχή του καθαρού αργιλικού γεωπολυμερούς ήταν 0,7 MPa, ενώ η προσθήκη σκωρίας σε ποσοστά 15%, 30% και 50% οδήγησε σε αυξήσεις της αντοχής στις τιμές 1,74 MPa, 2,69 MPa και 4,2 MPa αντίστοιχα. Αντίστοιχη τάση ενίσχυσης παρατηρείται και στην περίοδο των 28 ημερών. Για περίοδο γήρανσης 28 ημερών η αντοχή του καθαρού αργιλικού δοκιμίου ήταν 1,16 MPa, ενώ η προσθήκη σκωρίας σε ποσοστά 15%, 30% και 50% προσέδωσε αυξήσεις της αντοχής στις τιμές 2,2 MPa, 3,65 MPa και 5,7 MPa αντίστοιχα. Γενικότερα, η προσθήκη σκωρίας βοηθάει στην αύξηση της αντοχής των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών, διότι έχει υψηλό άμορφο υλικό και υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, πυρίτιο και αργίλιο. Αυτά τα συστατικά παίζουν καθοριστικό ρόλο στις αντιδράσεις αλκαλικής ενεργοποίησης, ενισχύοντας τη δημιουργία ανθεκτικών δεσμών και συμπαγών δομών. Μεγαλύτερο ποσοστό προσθήκης σκωρίας συνεπάγεται και με μεγαλύτερη αντοχή με βάση τα αποτελέσματά μας. Επιπλέον, η περίοδος γήρανσης επηρέασε την αντοχή των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών. Στις 28 ημέρες είναι εμφανώς καλύτερη σε σχέση με τις 7 ημέρες με αυξητική τάση και για τις τρεις αναλογίες.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται (Σχήμα 7.6) η μεταβολή της αντοχής σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών που παράγονται μετά από ανάμιξη αργιλικών στείρων με μετακαολίνη σε τρεις αναλογίες : 85:15%, 70:30% και 50:50% κ.β. αργιλικών στείρων: μετακαολίνη σε θερμοκρασία ωρίμανσης 60 °C, περίοδο ωρίμανσης 24 ώρες και περίοδο γήρανσης 7 και 28 ημέρες. Η αναλογία 70:30% κ.β. προσέδωσε μεγαλύτερη αντοχή συγκριτικά με την αναλογία 85:15% κ.β. ενώ η αναλογία 50:50% παρουσίασε μικρή αύξηση. Η αλκαλική ενεργοποίηση του μετακαολίνη πραγματοποιείται πιο εύκολα σε σύγκριση με τη σκωρία, ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, μετά από σύντομη περίοδο ωρίμανσης διάρκειας 7 ημερών (Komnitsas et al., 2019b). Στην περίπτωση του υλικού της συγκεκριμένης εργασίας των αργιλικών στείρων (STL2) δεν είχε υψηλά αποτελέσματα.

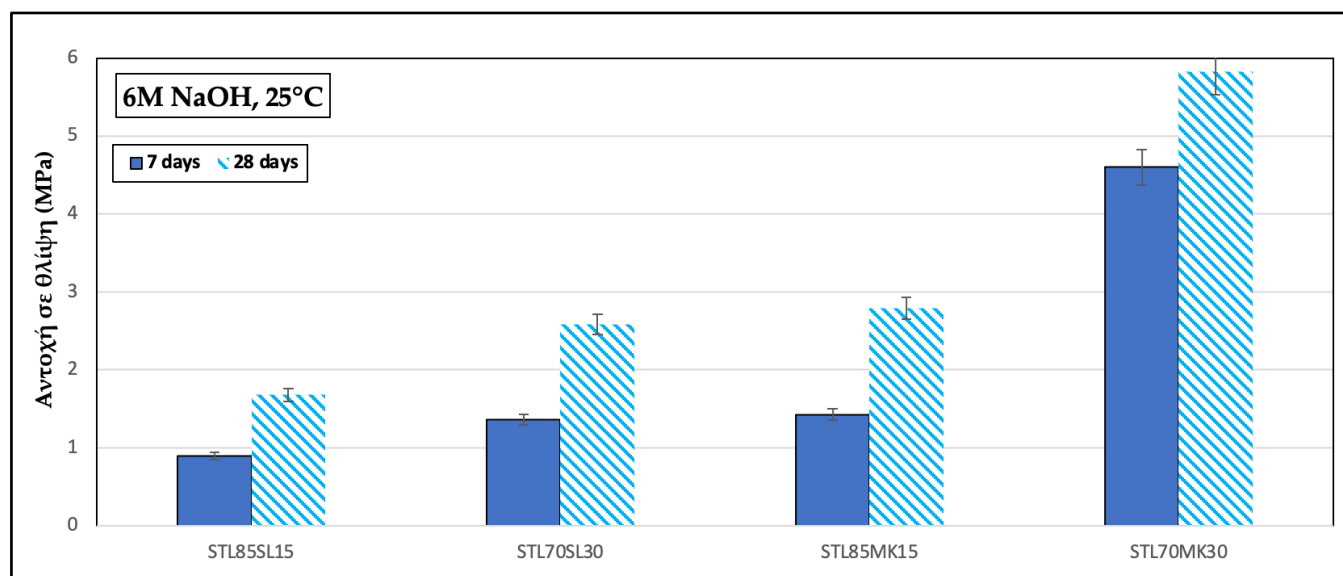


Σχήμα 7.6: Επίδραση του % του μετακαολίνη (15% και 30%) κατά την ανάμιξη με αργιλικά στείρα (STL85MK15, STL70MK30)(Μοριακότητα διαλύματος 6 M, θερμοκρασία ωρίμανσης 60 °C, περίοδος γήρανσης 7 και 28 ημέρες). Δίνονται οι τιμές των control δοκιμών των αργιλικών στείρων (STL2).

Συμπερασματικά, παρατηρείται από το σχήμα 7.6 ότι η προσθήκη μετακαολίνη στα αργιλικά στείρα αύξησε αισθητά την αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών, τόσο στις 7 όσο και στις 28 ημέρες. Στις 7 ημέρες, το δείγμα χωρίς μετακαολίνη παρουσίασε πολύ χαμηλή αντοχή (0,7 MPa). Με την προσθήκη 15% μετακαολίνη (STL85MK15), η αντοχή αυξήθηκε στα 1,69 MPa, ενώ με 30% (STL70MK30) σημειώθηκε απότομη άνοδος στα 4,76 MPa. Η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού μετακαολίνη σε 50% οδήγησε σε ελαφρώς μεγαλύτερη αντοχή με τιμή 4,93 MPa. Στις 28 ημέρες, παρατηρείται αντίστοιχη τάση. Το δείγμα STL2 διατήρησε χαμηλή αντοχή (1,1 MPa), ενώ το STL85MK15 ανήλθε στα 4,13 MPa. Τα δείγματα με υψηλότερα ποσοστά μετακαολίνη (30% και 50%) παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές: 4,94 MPa και 5,1 MPa αντίστοιχα. Συνεπώς, η αύξηση του ποσοστού μετακαολίνη ενίσχυσε την αντοχή των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών και στις δύο περιόδους γήρανσης, με πιο αισθητή βελτίωση κατά την προσθήκη άνω του 15% ποσοστού μετακαολίνη.

7.2.4 Επίδραση του χρόνου γήρανσης για θερμοκρασία περιβάλλοντος 25 °C

Παρασκευάστηκαν δοκίμια, αργιλικών στείρων με σκωρία και μετακαολίνη σε αναλογία 85:15% και 70:30% και μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου γήρανσης για θερμοκρασίας ωρίμανσης, 25 °C Στο Σχήμα 7.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της μεταβολής του χρόνου γήρανσης για θερμοκρασία ωρίμανσης 25 °C των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών που παράγονται μετά από ανάμιξη αργιλικών στείρων με μετακαολίνη σε αναλογία 85% αργιλικών στείρων και 15% μετακαολίνη και 70% αργιλικών στείρων και 30% μετακαολίνη σε θερμοκρασία ωρίμανσης 25 °C, περίοδο ωρίμανσης 24 h και περίοδο γήρανσης 7 και 28 ημέρες.

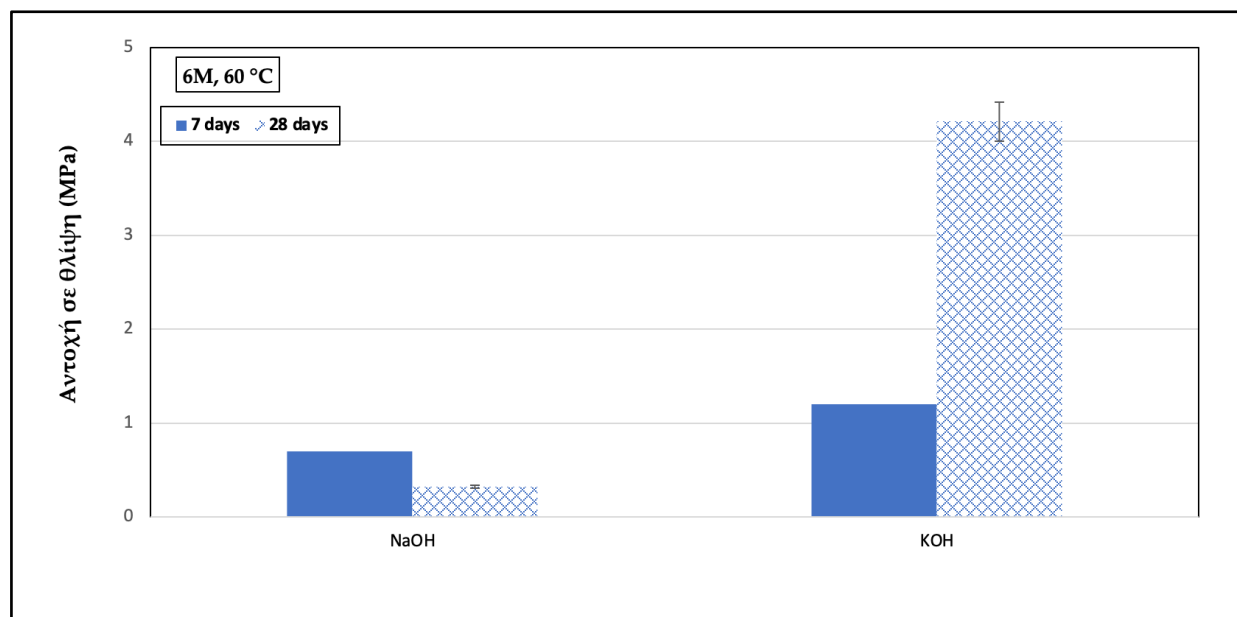


Σχήμα 7.7: Επίδραση θερμοκρασίας ωρίμανσης (25 °C) στην αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα (STL2) σε αναλογία 85% αργιλικών στείρων και 15% πληρωτικών υλικών, σκωρίας και μετακαολίνη στην αντοχή σε θλίψη των αε, σε σύγκριση με την αντοχή του γεωπολυμερούς 70% αργιλικών στείρων και 30% σκωρίας και μετακαολίνη (θερμοκρασία ωρίμανσης 25 °C, περίοδος γήρανσης 7 και 28 ημέρες).

Από το διάγραμμα 7.7 εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο χρόνος γήρανσης έχει θετική επίδραση στην τιμή των αντοχών σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι χημικές αντιδράσεις αλκαλικής ενεργοποίησης συμβαίνουν με πιο αργό ρυθμό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η χαμηλή θερμοκρασία επηρεάζει την κινητική ενέργεια των μορίων, μειώνοντας τη συχνότητα των συγκρούσεων που προκαλούν αντιδράσεις. Ως αποτέλεσμα, οι αντιδράσεις χρειάζονται περισσότερο χρόνο για να ολοκληρωθούν. Πραγματοποιείται σταδιακή αύξηση των τιμών των αντοχών σε θλίψη για περίοδο γήρανσης 28 ημερών για κάθε αναλογία. Είναι εμφανής η σημαντική αύξηση της αντοχής στην αναλογία 70:30% κ.β. αργιλικών στείρων – μετακαολίνη για περίοδο γήρανσης 28 ημερών με τιμή που αγγίζει τα 5,8 MPa από τις μεγαλύτερες κατά την διάρκεια των πειραματικών δοκιμών. Αντιθέτως, για περίοδο γήρανσης 7 ημερών οι τιμές είναι μικρότερες με σημαντική αύξηση της τιμής πάλι στην αναλογία 70:30 αργιλικών στείρων – μετακαολίνη με μέγιστη τιμή 4,6 MPa.

7.2.5 Επίδραση του τύπου του αλκαλικού διαλύματος

Στο Σχήμα 7.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης διαφορετικού αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης, NaOH και KOH, το οποίο έχει αναμιχθεί με Na_2SiO_3 (σε αναλογία 1:1), στην αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών με αργιλικά στείρα, μετά από θέρμανση σε θερμοκρασία ωρίμανσης 60°C , περίοδο ωρίμανσης 24 h και περίοδο γήρανσης για 7 και 28 ημέρες. Επιλέχθηκε η συγκέντρωση 6M λόγω του ότι ήταν εκείνη με την βέλτιστη τιμή αντοχής σε θλίψη για το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης NaOH.

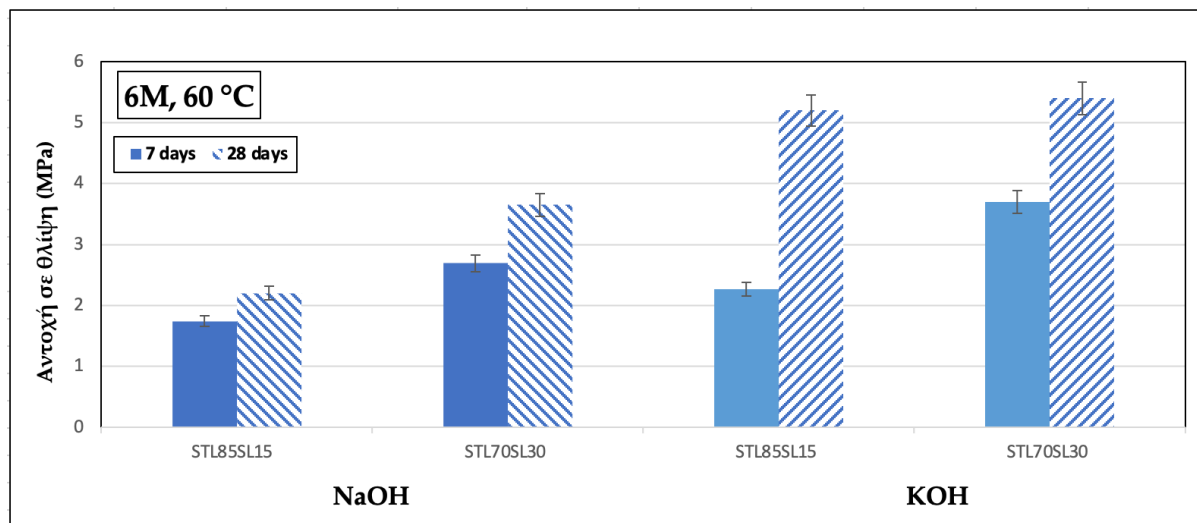


Σχήμα 7.8: Επίδραση αλκαλικού διαλύματος (NaOH και KOH) στην αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα (STL2) (θερμοκρασία ωρίμανσης 60°C , περίοδος γήρανσης 7 και 28 ημέρες).

Από το Σχήμα 7.8 παρατηρείται ότι αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών που παράγονται με χρήση διαλύματος KOH αναμειγμένο με Na_2SiO_3 σε αναλογία 1:1 παρουσιάζει την διπλάσια τιμή μετά από περίοδο γήρανσης 7 ημερών, συγκριτικά με το διάλυμα NaOH αναμειγμένο με Na_2SiO_3 σε αναλογία 1:1, με μέγιστη τιμή 1,2 MPa. Μεγάλη απόκλιση τιμής της αντοχής παρατηρείται στα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά μετά από περίοδο γήρανσης 28 ημερών. Η χρήση διαλύματος KOH προσδίδει δεκατρείς φορές υψηλότερη τιμή αντοχής με μέγιστη τιμή 4,21 MPa, σε σχέση με εκείνα που παράγονται χρησιμοποιώντας διάλυμα NaOH με αντοχή 0,32 MPa.

Στο Σχήμα 7.9 παρουσιάζεται η αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων δοκιμίων με προθήκη σκωρίας, για τα δοκίμια STL85SL15 και STL70SL30 με την χρήση KOH ως διαλύματος ενεργοποίησης αναμειγμένο με Na_2SiO_3 , συγκριτικά με την επίδραση του διαλύματος NaOH για τα δοκίμια STL85SL15 και STL70SL30, μετά από ωρίμανση στους 60°C και περίοδο γήρανσης 7 και 28

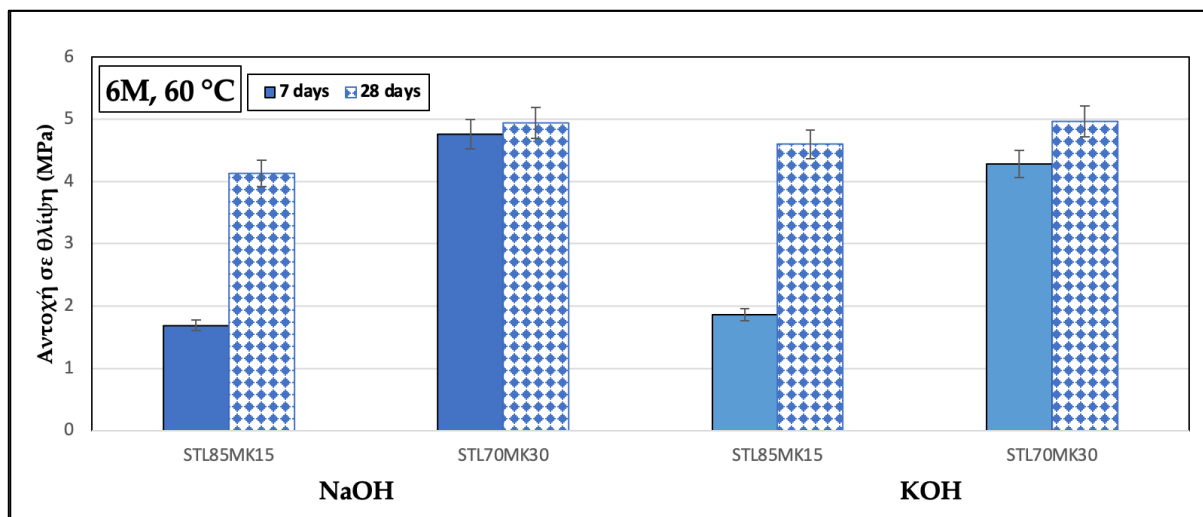
ημέρες. Επιλέχθηκε η συγκέντρωση 6M λόγω ότι ήταν εκείνη με την βέλτιστη τιμή αντοχής σε θλίψη για το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης NaOH.



Σχήμα 7.9: Επίδραση αλκαλικού διαλύματος KOH στην αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα με την προσθήκη σκωρίας σε αναλογία 85:15% και 70:30%, συγκριτικά με την επίδραση του αλκαλικού διαλύματος NaOH (STL85SL15, STL70SL30) (θερμοκρασία ωρίμανσης 60 °C, περίοδος γήρανσης 7 και 28 ημέρες).

Για περίοδο γήρανσης 7 ημερών παρατηρείται ότι η χρήση διαλύματος KOH βελτίωσε αισθητά την αντοχή σε θλίψη σε σχέση με το διάλυμα NaOH. Συγκεκριμένα, για το δοκίμιο STL85SL15, η αντοχή αυξάνεται από 1,74 MPa (NaOH) σε 2,27 MPa (KOH), ενώ για το δοκίμιο STL70SL30, η αντοχή αυξάνεται από 2,69 MPa (NaOH) σε 3,7 MPa (KOH). Αντίστοιχα, για την περίοδο γήρανσης των 28 ημερών, τα αποτελέσματα είναι υψηλότερα. Η αντοχή του δοκιμίου STL85SL15 με NaOH είναι 2,2 MPa, ενώ με KOH ανέρχεται στα 5,2 MPa, παρουσιάζοντας σημαντική αύξηση. Ομοίως, για το γεωπολυμερές STL70SL30, η χρήση KOH σε αντοχή 5,4 MPa, σε σχέση με τη χρήση NaOH με τιμή αντοχής 3,65 MPa.

Το σχήμα 7.10 δείχνει την επίδραση της χρήσης 6 M KOH ως διαλύματος ενεργοποίησης αναμειγμένο με Na_2SiO_3 , στην αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών, με αργιλικά στείρα – μετακαολίνη σε δύο αναλογίες 85:15% και 70:30% κ.β., συγκριτικά με την επίδραση του διαλύματος NaOH (STL85MK15 και STL70MK30). Η θερμοκρασία ωρίμανσης είναι 60°C και η περίοδος γήρανσης 7 και 28 ημέρες.



Σχήμα 7.10: Επίδραση αλκαλικού διαλύματος KOH στην αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών από αργιλικά στείρα (STL2) με την προσθήκη μετακαολίνη σε αναλογία 85:15% και 70:30%, συγκριτικά με την επίδραση του αλκαλικού διαλύματος NaOH (STL85MK15, STL70MK30) (θερμοκρασία ωρίμανσης 60 °C, περίοδος γήρανσης 7 και 28 ημέρες).

Σύμφωνα με τα δεδομένα, για τα δοκίμια με αναλογία 85:15% κ.β., η χρήση KOH ως αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης οδήγησε σε υψηλότερη αντοχή σε θλίψη τόσο στις 7 ημέρες (1,86 MPa) όσο και στις 28 ημέρες (4,6 MPa), σε σύγκριση με τη χρήση NaOH (1,69 MPa και 4,13 MPa αντίστοιχα). Στην αναλογία 70:30% κ.β., οι διαφορές ήταν μικρότερες, με την αντοχή να κυμαίνεται σε παρόμοια επίπεδα και για τα δύο διαλύματα. Η χρήση διαλύματος NaOH οδήγησε σε αντοχή 4,76 MPa στις 7 ημέρες και 4,94 MPa στις 28 ημέρες, ενώ η χρήση KOH κυμαίνεται σε παρόμοια επίπεδα (4,28 MPa και 4,96 MPa αντίστοιχα). Αυτό δείχνει ότι στην υψηλότερη περιεκτικότητα μετακαολίνη, και τα δύο αλκαλικά διαλύματα είναι εξίσου αποτελεσματικά στην ενίσχυση της αντοχής.

Συμπερασματικά, η επιλογή του αλκαλικού διαλύματος επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη μηχανική συμπεριφορά των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών, ιδίως σε πρώιμο στάδιο. Η επιλογή του το KOH ως διάλυμα ενεργοποίησης επέφερε σαφή ενίσχυση της αντοχής σε θλίψη σε όλες τις συνθέσεις δοκιμών, ειδικά μετά από μεγαλύτερη περίοδο γήρανσης, καθιστώντας το πιο αποτελεσματικό αλκαλικό ενεργοποιητή σε αυτό το σύστημα αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών.

7.3 Άλλες φυσικές ιδιότητες

Η πυκνότητα, το πορώδες και η υδατοαπορροφητικότητα είναι φυσικές ιδιότητες των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών και προσδιορίστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο DIN EN 993-1. Με βάση την τιμή της αντοχής σε θλίψη επιλέχθηκαν 4 δοκίμια για τον προσδιορισμό τους. Τα αποτελέσματα αναγράφονται στον Πίνακα 7.3.

Πίνακας 7.3: Φυσικές ιδιότητες επιλεγμένων αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών.

AAM	Συνθήκες σύνθεσης	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	Πορώδες (%)	Φαινόμενη Πυκνότητα (g/cm ³)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
STL2	6M NaOH, 7 ημέρες, 60 °C	0,7	7,9	2,2	4,8
STL2	6M KOH, 28 ημέρες, 60 °C	4,21	6,9	2,3	4,7
STL50SL50	6M NaOH, 7 ημέρες, 60 °C	5,7	6,7	2,4	4,3
STL70MK30	6M NaOH, 28 ημέρες, 60 °C	5,82	6,4	2,7	3,9

Με βάση τα αποτελέσματα, παρατηρείται ότι οι διαφορές στις φυσικές ιδιότητες των επιλεγμένων αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών με την προσθήκη σκωρίας ή μετακαολίνη για περίοδο γήρανσης 7 και 28 ημέρες αντίστοιχα, είναι αμελητέες, δικαιολογώντας έτσι την μικρή διαφορά στις τιμές της αντοχής σε θλίψη.

Από τον Πίνακα 7.3 παρατηρείται ότι το δοκίμιο με την μικρότερη αντοχή, 0,7 MPa (STL2, περίοδος γήρανσης 7 ημέρες) έχει υψηλότερες τιμές πορώδους και υδατοαπορροφητικότητας. Αντίθετα, το δοκίμιο STL70MK30, το οποίο έδειξε και την υψηλότερη αντοχή (5,82 MPa) είχε την χαμηλότερη τιμή πορώδους και υδατοαπορροφητικότητας, γεγονός που υποδηλώνει μεγαλύτερη συνεκτικότητα. Γενικότερα, όταν η πυκνότητα είναι υψηλή το πορώδες και η υδατοαπορροφητικότητα είναι χαμηλά, παρατηρείται από τις τιμές στον πίνακα. Αντίθετα όταν η πυκνότητα είναι χαμηλή όπως στα σκέτα αργιλικά στείρα, τότε το πορώδες και η υδατοαπορροφητικότητα είναι υψηλά, είναι δηλαδή αντιστρόφως ανάλογα.

Τέλος, όσον αφορά τη φαινόμενη πυκνότητα οι τιμές κυμαίνονται από 2,2 έως 2,7 g/cm³, χωρίς σημαντικές αποκλίσεις. Αυτό υποδηλώνει ότι η διαφοροποίηση της αντοχής οφείλεται κυρίως στη διαφορά στη μικροδομή και όχι στην ποσότητα των στερεών φάσεων.

Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα – Προτάσεις

Τα ευρήματα αυτής της μελέτης υποδεικνύουν ότι η πρώτη ύλη που μελετήθηκε, αργιλικά στείρα, παρουσιάζει δυνατότητα αλκαλικής ενεργοποίησης, ενώ η περιεκτικότητα σε Al_2O_3 είναι χαμηλή με τιμή 3,51%, σε σχέση με υλικά που έχουν αποδεδειγμένη δυνατότητα αλκαλικής ενεργοποίησης όπως είναι οι σκωρίες. Η χαμηλή περιεκτικότητα οξειδίου του αργιλίου είναι βασικός περιοριστικός παράγοντας της αλκαλικής ενεργοποίησης. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα, τα αργιλικά στείρα αναμίχθηκαν με σκωρία και μετακαολίνη, υλικά τα οποία φέρουν σημαντική ικανότητα αλκαλικής ενεργοποίησης.

Τα αποτελέσματα της αντοχής σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών πριν την προσθήκη πληρωτικών υλικών ανερχόταν σε 0,5 – 0,7 MPa. Η προσθήκη πληρωτικών υλικών (σκωρίας υψικαμίνου, μετακαολίνη), επέφερε αύξηση στην θλιπτική αντοχή. Με αναλογία αργιλικών στείρων και σκωρίας 50:50 στο αρχικό δείγμα, η αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων δοκιμίων με τη χρήση διαλύματος ενεργοποίησης NaOH είναι υψηλή, σε σύγκριση με τις αρχικές τιμές θλίψης των δοκιμίων. Η τιμή ανέρχεται στα 5,7 MPa με θερμοκρασία ωρίμανσης 60 °C και περίοδο γήρανσης 28 ημερών. Επιπλέον, όταν η αναλογία αργιλικών στείρων και μετακαολίνη είναι 70:30, η τιμή της αντοχής αυξάνεται αμυδρά σε σχέση με την προσθήκη σκωρίας στα 5,82 MPa, σε θερμοκρασία ωρίμανσης 25 °C περιβάλλοντος και περίοδο γήρανσης 28 ημερών.

Το KOH ως διάλυμα ενεργοποίησης βελτίωσε σημαντικά την αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων σε όλες τις συνθέσεις και για τις δύο περιόδους γήρανσης. Η επίδραση αυτή είναι πιο έντονη στην αναλογία 85:15% κ.β., στις 28 ημέρες, και με τα δύο προσθετικά υλικά. Οι τιμές αντοχών για την αναλογία 85:15% κ.β. με σκωρία, ανέρχεται στα 5,2 MPa από 2,27 MPa στις 7 ημέρες, ενώ για την αναλογία 85:15% κ.β. με μετακαολίνη στα 4,6 MPa από 1,86 MPa στις 7 ημέρες, με υποδεικνύοντας ότι το KOH ενισχύει περισσότερο τις αντιδράσεις αλκαλικής ενεργοποίησης σε σύγκριση με το NaOH.

Η παρούσα μελέτη τεκμηριώνει ότι με βάση τα αποτελέσματα θλιπτικών τιμών που κυμαίνονται (4-6 MPa), το υλικό μελέτης είναι εφικτό να μελετηθεί και να χρησιμοποιηθεί σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας.

Προτάσεις αξιοποίησης των αργιλικών στείρων:

- Χρήση των στείρων ως πρώτη ύλη για την παραγωγή κεραμικών υλικών μετά από θερμική κατεργασία.
- Ανάμειξη με τσιμέντο για τη δημιουργία δευτερευόντων δομικών στοιχείων, σκυρόδεμα χαμηλής αντοχής.
- Χρήση ως υλικό πλήρωσης σε χωματουργικές εργασίες ως υλικό επιχωμάτωσης ή για την αποκατάσταση εδαφών.
- Βελτίωση εδαφών, εμπλουτισμός φτωχών εδαφών.
- Σταθεροποίηση/στερεοποίηση εδαφών ή αποβλήτων, κυρίως σε έργα αποκατάστασης μεταλλείων.
- Προσθήκη σε σύνθετα υλικά, πολυμερή για βιομηχανικές εφαρμογές.
- Μονωτικά υλικά: Επεξεργασία για τη δημιουργία ελαφρών δομικών ή θερμομονωτικών υλικών.
- Παραγωγή υλικών φιλικά προς το περιβάλλον. Μετατροπή των στείρων σε απορροφητικά μέσα για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων ή άλλων ρύπων από λύματα. Επίσης, χρήση στην πράσινη ενέργεια, διερεύνηση της χρήσης τους ως καταλύτες ή υποστρώματα για εφαρμογές ανανεώσιμης ενέργειας.

Με την κατάλληλη επεξεργασία και ενίσχυση, τα αργιλικά σείρα μπορούν να μετατραπούν σε γεωπολυμερικά υλικά υψηλής αντοχής, κατάλληλα για ποικίλες δομικές εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων. Η αξιοποίηση αυτών των υλικών συμβάλλει επίσης στη βιωσιμότητα και τη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος στον κατασκευαστικό τομέα. Προτάσεις για μελλοντική μελέτη, έρευνα των αργιλικών στείρων εκμετάλλευσης για την απόκτηση υψηλότερων αντοχών για χρήση σε δομικές εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων:

- Θερμική επεξεργασία: Θερμική επεξεργασία των δειγμάτων στους 600-800 °C για 2-4 ώρες. Θα επιφέρει αύξηση της δραστηριότητας, διευκολύνοντας τις αλκαλικές αντιδράσεις.
- Αύξηση της συγκέντρωσης των αλκαλικών διαλυμάτων (π.χ. 12 MPa). Ενίσχυση των αργιλικών δομών.
- Προσθήκη Na_2SiO_3 σε μεγαλύτερες αναλογίες, για την δημιουργία ισχυρότερων δομών.
- Αύξηση της θερμοκρασίας ωρίμανσης 80-100 °C για 24 - 48 ώρες.
- Αύξηση χρόνου ωρίμανσης 7-14 ημέρες για πλήρη ανάπτυξη της δομής.

- Διατήρηση υγρασία περιβάλλοντος για την αποφυγή ραγισμάτων λόγω της εξάτμισης.
- Μείωση μεγέθους κόκκων, ώστε να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια για αντιδράσεις.
- Δοκιμή προσθήκης ιπτάμενης τέφρας ως πληρωτικό υλικό.

Κατόπιν επεξεργασίας των αργιλικών στείρων και απόκτησης υψηλών μηχανικών αντοχών (π.χ. > 20 MPa), μπορούν να αξιοποιηθούν σε διάφορες δομικές εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων. Χρήση τους σε οδοστρώματα και θεμελιώσεις, λόγω της αντοχής και ανθεκτικότητας τους σε καιρικά φαινόμενα και χημικά, κατασκευή δομικών στοιχείων όπως: δοκοί, πλάκες, τοιχοποιίες όπου απαιτείται υψηλή αντοχή σε θλίψη και κάμψη. Επίσης, μπορούν ως πυρίμαχα υλικά και επιστρώσεις υψηλών θερμοκρασιών (βιομηχανικοί φούρνοι). Τέλος, σημαντική θα είναι η χρήση τους σε συστήματα εγκιβωτισμού επικίνδυνων αποβλήτων, λόγω της χημικής τους αδράνειας και σταθερότητας των γεωπολυμερών.

Βιβλιογραφία

Ελληνική

1. Αγιουτάντης, Ζ. (2002). Στοιχεία Γεωμηχανικής: Μηχανική Πετρωμάτων. Εκδόσεις Ίων. https://users.isc.tuc.gr/~zagioutantis/mred/publications/book_agiout_par.pdf.
2. Αθανασάκης Ν. (2019). Ρεολογικές ιδιότητες πολφών μαγνησιούχων μπετονιτών και σεπιόλιθων σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. <https://dias.library.tuc.gr/view/81908>.
3. Βάθη Δ. (2023). Σταθεροποίηση και βελτίωση των γεωτεχνικών ιδιοτήτων μαργαϊκών εδαφών μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. <https://dias.library.tuc.gr/view/90475>.
4. Βελόνιας Γ. (2018). Παραγωγή ενισχυμένων γεωπολυμερών από απόβλητα με χρήση πλαστικών ινών, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. <https://dias.library.tuc.gr/view/14?page=62&locale=el>
5. Βλάχος Γ. (2020). Ρεολογικές ιδιότητες πολφών Παλυγορσική και μπετονίτη σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. <https://dias.library.tuc.gr/view/84971>.
6. Βλάχου Α. (2015). Δυνατότητα γεωπολυμερισμού αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ), Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. <https://dias.library.tuc.gr/view/31517>.
7. Γιαννοπούλου Ι. και Πάνιας Δ. (2008). Γεωπολυμερή Δομικά Υλικά από Στερεά Αργιλοπυριτικά Παραπροϊόντα. 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών, ΤΕΕ Αθήνα 21-23 Μάϊου. https://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=j&opi=89978449&url=https://dias.library.tuc.gr/view/manf/31517&ved=2ahUKEwiShbfxoK2GAxVIX_EDHcgHcMcQFnoECBMQAQ&usg=AOvVaw05O0X7ZSBZ2juyBxQSFH0Q.
8. Γ. Μαλαματένια, Τ. (2016). Ορυκτολογική, Χημική και Ορυκτοχημική Μελέτη των Υπερβασικών πετρωμάτων της περιοχής Σκούμτσας Γρεβενών και η καταλληλότητα τους στην παραγωγή Μπουφρίτη. <http://ikee.lib.auth.gr/record/287220/files/GRI-2017-18348.pdf>.
9. ΕΛΟΤ EN 196-2 Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου – Μέρος 2: Χημική ανάλυση τσιμέντου. <https://www.sate.gr/html/pdfDocuments/11-03-05-00.pdf>.
10. Ζαχαράκη Δ. (2009). Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. <https://dias.library.tuc.gr/view/16675>.
11. Ζουρίδη Μ. Α. (2023). Επίδραση της προσθήκης πλαστικών στις ιδιότητες ανόργανων πολυμερών από αλκαλική ενεργοποίηση αποβλήτων, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. <https://dias.library.tuc.gr/view/97794?locale=el>.

12. Κακάλη Γ., Χ. Παναγιωτοπούλου, (2009). Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από βιομηχανικά πετρώματα και παραπροϊόντα, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αθήνα.
13. Καμπεροπούλου Κ. (2018). Διερεύνηση παραμέτρων αλκαλικής ενεργοποίησης αποβλήτων, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. https://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=j&opi=89978449&url=https://dias.library.tuc.gr/view/manf/79511&ved=2ahUKEwj0ZP3oa2GAxXqRvEDHaGdBO0QFnoECA8QAQ&usg=AOvVaw0VUduNM_moC8lVe0lhVbJJ.
14. Λεωνιδάκη Κ. Α. (2015). Γεωπολυμερισμός θαλάσσιων ιζημάτων, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. <https://dias.library.tuc.gr/view/15720>.
15. Νικολαΐδης Α. (2015). Παραγωγή γεωπολυμερών από τέλματα εμπλουτισμού χαλκοπυρίτη Κύπρου Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. <https://dias.library.tuc.gr/>.
16. Νικολόπουλος Α. (2018). Ανάπτυξη γεωπολυμερών φίλτρων από μεταλλουργική σκωρία, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/48590/Νικολόπουλος_Αντώνης_Διπλωματική_Εργασία_MMM.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
17. Νομικός Π. (2015). Μονοαξονική θλίψη άρρηκτου πετρώματος - Εισαγωγή στη μηχανική των πετρωμάτων, Κάλλιπος, <https://hdl.handle.net/11419/3988>.
18. Παπαδημητρίου Δ. Σ. (2020). Ρεολογικές Ιδιότητες Αιωρημάτων Ενεργοποιημένου Παλνγορσκήτη και Mg – Fe Σμεκτίτη των Γρεβενών με χρήση πολυμερών, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. <http://ikee.lib.auth.gr/record/320425/files/GRI-2020-28051.pdf>.
19. Παπαϊωάννου Ε. (2019). Σύνθεση γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα και απόβλητα τούβλων, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/49530/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ_ΠΑΠΑΙΩ_ΑΝΝΟΥ.pdf?sequence=1.
20. Σηφάκης, Α.Ι., (2022) Βαθμονόμηση καταστατικών προσομοιωμάτων για τη μηχανική συμπεριφορά στείρων υλικών. Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. <https://www.metal.ntua.gr/>.
21. Σταμπολιάδης Η. (1993). Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων Ι, Σημειώσεις του μαθήματος, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. <https://users.isc.tuc.gr/~zagioutantis/mred/cv/stamboliadis.pdf>.
22. Τεκίδης Σ. Κ. Π. (2013). Ανθεκτικότητα κονιαμάτων γεωπολυμερών από μετακαολίνη και ασβεστολιθική άμμο, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

- https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/7917/tekidiss_geopolymerdurability.pdf?sequence=1.
23. Τσιτούρας Α. (2013). Αξιοποίηση ελληνικών καολινών στην τεχνολογία των γεωπολυμερών, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα. <https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/8678>.
 24. Isufaj Lorena (2018). Αξιοποίηση αργιλοπυριτικών υλικών κατεδάφισης στην τεχνολογία δομικών υλικών, Διπλωματική εργασία, Αθήνα. <https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/48204/Αξιοποίηση%20αργιλοπυριτικών%20υλικών%20κατεδάφισης%20στην%20τεχνολογία%20δομικών%20υλικών.pdf?sequence=1>.
 25. Χαλβατζή Σ. Κ. (2015). Μελέτη της επίδρασης του επεξεργασμένου ατταπουλγίτη στις αποδόσεις αυτοπαραγωγών ορνίθων κατά τα στάδια ανάπτυξης – ωοτοκίας μετά από προσθήκη του στην τροφή τους, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Κτηνιατρικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. <https://ikee.lib.auth.gr/record/269788/files/GRI-2015-14664.pdf>.

Ξενόγλωσση

1. Adewuyi Y.F, (2021). Recent Advances in Fly-Ash-Based Geopolymers: Potential on the Utilization for Sustainable Environmental Remediation. ACS Omega. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00662>.
2. Bian, Z., Miao, X., Lei, S., Chen, S., Wang, W., & Struthers, S. (2012). The challenges of reusing mining and Mineral-Processing wastes. *Science*, 337(6095), 702–703. <https://doi.org/10.1126/science.1224757>.
3. Burduhos, N.D., Abdullah, M.M. a. B., Vizureanu, P., & Tahir, M. F. M., (2018). Geopolymers and their Uses: review. IOP Conference Seriew Materials Science and Engineering, 374, 012019. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/374/1/012019>
4. Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction* (3rd ed.). Prentice Hall.
5. Danner, T., (2013) Reactivity of calcined clays. NTNU.
6. Danner T, Norden G, Justnes H (2018) Characterization of calcined raw clays suitable as supplementary cementitious materials. *Appl Clay Science* 162(April):391–402. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.030>.
7. Davidovits J. (1988a). Geopolymer Chemistry and Properties. In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiègne, France, 1, pp. 25-48. .
8. Davidovits, J. (1988b). ‘Geopolymers of the First Generation: SILIFACE’, in Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer. Compiègne, France, pp. 49–67.

- https://www.researchgate.net/publication/304822628_Geopolymers_of_the_first_generation_silicate-process_geopolymer.
9. Davidovits, J. (1991). ‘Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials’, *Journal of Thermal Analysis* 37, 37, pp. 1633–1656. https://www.geopolymer.org/wp-content/uploads/J_THERMAL.pdf.
 10. Davidovits J. (2008). *Geopolymer Chemistry and Applications*, Saint-Quentin, France, Institut Géopolymère. https://www.researchgate.net/publication/265076752_Geopolymer_Chemistry_and_Applications.
 11. Davidovits, J. (2015). *Geopolymer Chemistry and Applications*. 4th edn. Saint Quenentin, France: Institut Géopolymère. <https://www.geopolymer.org/wp-content/uploads/geopolymer-book-chapter1.pdf>.
 12. Devarajan Parthiban, Dhanasingh Sivalinga Vijayan, Eugeniusz Koda, Magdalena Daria Vaverkova, Konrad Piechowicz, Piotr Osinski, Bui Van Duc. (2022). Role of industrial based precursors in the stabilization of weak soils with geopolymer – A review. <https://pdf.sciencedirectassets.com/287527/>.
 13. Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & van Deventer, J. S. J. (2007). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2917–2933. https://www.researchgate.net/publication/227210051_Geopolymer_Technology_The_Current_State_of_the_Art.
 14. Ehizemhen C.I., Amu, O.O., Aderinola, O.S., Agashua, O.L., (2022). Scientific Review Geopolymer Stabilization as Novel Technique of Reducing Carbon Dioxide Emissions. *Archives of Current Research International*. 1. 42-50. https://www.researchgate.net/publication/362212319_Scientific_Review_Geopolymer_Stabilization_as_Novel_Technique_of_Reducing_Carbon_Dioxide_Emissions.
 15. Elimbi A., et al. (2011). Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Journal of Construction and Building Materials* 25, pp. 2805–2812. https://www.researchgate.net/publication/232405592_Effects_of_calcination_temperature_of_kaolinite_clays_on_the_properties_of_geopolymer_cements.
 16. Elzea, J. M., & Murray, H. H. (1994). Bentonite. *Industrial Minerals and Rocks* (233–246). Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. <https://www.sciencedirect.com/>.
 17. Georgopoulos, G., Aspiotis, K., Badogiannis, E., Tsivilis, S., & Perraki, M. (2023). Influence of mineralogy and calcination temperature on the behavior of palygorskite clay as a pozzolanic supplementary cementitious material. *Applied Clay Science*, 232, 106797. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106797>.

18. Ghosh, A., Mukiibi, M., & Ela, W. P. (2004). TCLP Underestimates Leaching of Arsenic from Solid Residuals under Landfill Conditions. *Environmental Science & Technology*, 38(17), 4677–4682. <https://doi.org/10.1021/es030707w>.
19. Giacobello, F., Ielo, I., Belhamdi, H., & Plutino, M. R. (2022). Geopolymers and Functionalization Strategies for the Development of Sustainable Materials in construction Industry and Cultural Heritage Applications: A review. *Materials*, 15(5), 1725. <https://doi.org/10.3390/ma15051725>.
20. Grim, R. E. (1973). *Clay Mineralogy* (2nd ed.). McGraw-Hill
21. Hazarika, A., Huang, L., & Babaahmadi, A. (2024). Characterization, activation, and reactivity of heterogenous natural clays. *Materials and Structures*, 57(4). <https://doi.org/10.1617/s11527-024-02335-9>.
22. Ikeda K. (1998). Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for materials use. *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan* 114, pp. 497- 500.
23. Jaeger J.C., Cook NGW, Zimmerman R.W. (2007). *Fundamentals of Rock Mechanics*. 4th Ed., Blackwell. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/309719>.
24. Jenkins, R., & Snyder, R.L. (1996). *Introduction to X-ray powder diffractometry*. Wiley-Interscience.
25. Khalifa, A., Çizer, Ö., Pontikes, Y., Heath, A., Patureau, P., Bernal, S.A., & Marsh, A., (2020). Advances in alkali-activation of clay minerals. *Cement and Concrete Research*, 132, 106050. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106050>.
26. Komnitsas, K., Zaharaki, D., (2007). Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*, 20 (14), 1261–1277. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.011>
27. Komnitsas, K., Zaharaki, D., & Bartzas, G. (2013). Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilisation in ferronickel slag geopolymers. *Applied Clay Science*, 73, 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.018>.
28. Komnitsas, K., Yurramendi L., Bartzas G., Karmali V., Petrakis E., (2020). Factors affecting co-colorization of fayalitic and ferronickel slags for the production of alkali activated materials. *Science of the Total Environment*, 721, 137753. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32171143/>.
29. Komnitsas, K., Petrakis, E., Bartzas, G., Karmali, V. (2022). Valorization Potential of Polish Laterite Leaching Residues through Alkali Activation. *Minerals*, 12(11), 1466. <https://doi.org/10.3390/min12111466>.
30. Maier, M., Beuntner N., (2020) & Thienel, K. C., (2021) Applied clay science mineralogical characterization and reactivity test of common clays suitable as supplementary cementitious material. *Appl Clay Science* 2021(202):105990. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.105990>.

31. Majidi, B. (2009). Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review. *Materials Technology* 24(2), 79-87. https://www.researchgate.net/publication/233599014_Geopolymer_Technology_from_Fundamentals_to_Advanced_Applications_A_Review.
32. Nandiyanto, A. B. D., Ragadhita, R., & Fiandini, M. (2023). Interpretation of fourier Transform Infrared Spectra (FTIR): a practical approach in the Polymer/Plastic thermal decomposition. <https://ejournal.kjpupi.id/index.php/ijost/article/view/11>.
33. Odom, D. (1984). Smectite: Structure, Propertiew and Industrial Applications. *Clay Mineral*, 19(4), 447- 462. <https://doi.org/10.1180/claymin.1984.019.4.07>.
34. Panagiotopoulou Ch., Asprogerakas A., Kakali G., Tsivilis S. (2011). Synthesis and thermal properties of fly-ash based geopolymer pastes and mortars, *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 32, 17-28. https://www.researchgate.net/publication/285999016_Synthesis_and_Thermal_Properties_of_Fly-Ash_Based_Geopolymer_Pastes_and_Mortars.
35. Panias D., I.P. Giannopoulou, Th. Perraki. (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly-ash based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 301, 246-254. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775706009976>.
36. Phair J.W. and Van Deventer J.S.J. (2002). Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing* 66(1-4), pp. 121-143. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751602000133>.
37. Pottts, P. J., & Webb, P. C. (1992). *X-ray fluorescence spectrometry*. In P. J. Potts (Ed.), *A handbook of silicate rock analysiw* (pp. 183-222). Springer.
38. Provis, J. L., & van Deventer, J. S. J. (2009). *Geopolymers: Structures, Processing, Properties, and Industrial Applications*. Woodhead Publishing.
39. Provis, J.L., (2018). Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, 114, 40 – 48. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>.
40. Saikia NJ, Bharali DJ, Sengupta P, Bordoloi D, Goswa- mee RL, Saikia PC et al (2003) Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam. India. 24:93–103. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00151-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00151-0).
41. Siddique R. και Klaus J. (2009). «Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review, » *Applied Clay Science*, 43, 3-4, 392–400. https://www.researchgate.net/publication/223823830_Influence_of_metakaolin_on_the_propertie_s_of_mortar_and_concrete_A_review.
42. USA EPA: Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP) (1996). <https://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=j&opi=89978449&url=https://www.epa.gov/>

- <http://www.hws-846.com/sw-846-test-method-1311-toxicity-characteristic-leaching-procedure&ved=2ahUKEwiXvOH718yHAXUrRPEDHYhWDyEQFnoECBkQAQ&usg=AOvVaw1VIZmkyKj7khMQczESeoK9>.
43. Van Jaarsveld J.G.S. (2000). The Physical and Chemical Characterization of Fly Ash Based Geopolymers, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia. <https://minerva-access.unimelb.edu.au/items/fb199841-4000-5962-b55a-c65355450f3a>.
44. Zanelli C, Iglesias C, Domínguez E, Gardini D, Raimondo M, Guarini G et al (2015) Mineralogical composition and particle size distribution as a key to understand the technological properties of Ukrainian ball clays. Appl Clay Science 5(108):102–110. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.005>.

Διαδίκτυο

1. <https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/GEO412/Lecture%2011.pdf>
2. <https://geohellas.com/>
3. <https://www.laboratuvar.com/el/testler/kimyasal/tclp-testi/>
4. [https://www.laboratuvar.com/el/testler/emc-emi-testleri/xrd-\(x-isini-kirinimi\)-analizleri/](https://www.laboratuvar.com/el/testler/emc-emi-testleri/xrd-(x-isini-kirinimi)-analizleri/)
5. <http://www.larco.gr/el.index.php>
6. <https://el.wikipedia.org/wiki/Μετακαολίνη>
7. <http://www.geopolymer.org/>
8. [https://www.eurolab.net/el/testler/kimyasal-ve-malzeme-guvenligi-testleri/tclp-\(toksisite-karakteristik-lic-proseduru\)-testleri/](https://www.eurolab.net/el/testler/kimyasal-ve-malzeme-guvenligi-testleri/tclp-(toksisite-karakteristik-lic-proseduru)-testleri/)