

Πολυτεχνείο Κρήτης



Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Διπλωματική Εργασία

“Αλκαλική ενεργοποίηση πυριτικών τελμάτων επίπλευσης”

Καραλή Αθανασία

Εξεταστική Επιτροπή:

Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Στειακάκης Εμμανουήλ, Αναπληρωτής Καθηγητής

Δρ. Καρμάλη Βασιλική

Χανιά 2024

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια, οι εξορυκτικές δραστηριότητες παράγουν δισεκατομμύρια τόνους τελμάτων. Η απόρριψη των τελμάτων αυτών σε χώρους κοντά στις περιοχές εξόρυξης (συνήθως κάτω από το νερό) προκαλεί σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Ωστόσο, η αξιοποίησή τους θα μπορούσε να οδηγεί σε περιβαλλοντικά οφέλη και να βελτιώσει την βιωσιμότητα των μεταλλευτικών βιομηχανιών. Η αλκαλική ενεργοποίηση θεωρείται ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την αξιοποίηση διαφόρων μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων και την παραγωγή δευτερογενών υλικών που ονομάζονται αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά (ΑΕΥ). Η παρούσα διπλωματική εργασία, επικεντρώθηκε στην διερεύνηση της αλκαλικής ενεργοποίησης πυριτικών τελμάτων επίπλευσης και κατ' επέκταση στην επίδραση διαφόρων παραγόντων στην αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών (ΑΕΥ).

Το υλικό που μελετήθηκε προέρχεται από το μεταλλείο Kevitsa της εταιρείας Boliden που βρίσκεται στα βόρεια της Φινλανδίας στο Sodankylä της Λαπωνίας. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν πυριτικά τέλματα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (Kevitsa Silicate Tailings, KST), τα οποία προκύπτουν από την διαδικασία επίπλευσης μικτών θειούχων. Για τον προσδιορισμό της μορφολογίας και της δομής των KST χρησιμοποιήθηκαν διάφορες αναλυτικές τεχνικές, όπως η περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και η φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Επίσης, διερευνήθηκε ο ρυθμός διαλυτοποίησης Si και Al των KST μετά από εκχύλιση με αλκαλικό διάλυμα.

Τα ΑΕΥ παρήχθησαν χρησιμοποιώντας διάλυμα ενεργοποίησης που αποτελούταν από υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) ή υδροξείδιο του καλίου (KOH) διαφορετικής μοριακότητας (4–8 M) και πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3). Επίσης, διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων, όπως η κοκκομετρία της πρώτης ύλης, το είδος και η μοριακότητα του αλκαλικού διαλύματος, η θερμοκρασία ωρίμανσης (40 και 80 °C) και η περίοδος γήρανσης (7 και 28 ημέρες) στην αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων δοκιμίων.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η αλκαλική ενεργοποίηση πυριτικών τελμάτων επίπλευσης (KST) έδωσε δοκίμια με μέγιστη τιμή αντοχής σε θλίψη 15 MPa χρησιμοποιώντας διάλυμα KOH και Na_2SiO_3 , θερμοκρασία ωρίμανσης 80 °C και περίοδο γήρανσης 28 ημερών.

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική προέρχεται από δείγμα που στάλθηκε στο Πολ. Κρήτης στα πλαίσια του έργου Horizon Europe ENICON, “Sustainable processing of Europe’s low grade sulphidic and lateritic Ni/Co ores and tailings into battery grade metals”, <https://enicon-horizon.eu/>, Grant Agreement No. 101058124.

ABSTRACT

In recent years, mining industries produce billions of tons of mine tailings. Disposal of mine tailings near the mining sites (typically under water) causes severe impacts on the environment. However, the valorization of mine tailings leads to environmental benefits and improves the sustainability of the mining industry. Alkali activation is a promising alternative technology for the valorization of various metallurgical and mining wastes and the production of secondary materials, called alkali activated materials (AAMs). The present diploma thesis investigates the alkali activation potential of silicate tailings and the effect of various parameters on the compressive strength of the produced alkali activated materials (AAMs)

The raw material used in the present study was low-sulphur silicate tailing (KST) produced during mixed sulphide flotation at the Kevitsa mine in Finland. Analytical techniques, namely X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, were used for the identification of the morphology and structure of the KST. Additionally, the reactivity of KST was evaluated through leaching tests.

AAMs were produced using an alkaline activating solution consisting of sodium hydroxide (NaOH) or potassium hydroxide (KOH) solutions of different concentrations (4–8 M) and sodium silicate (Na_2SiO_3). The effect of various factors, such as the particle size of raw material, the type and the molarity of the alkaline activating solution, the curing temperature (40 and 80 °C) and the aging period (7 and 28 days), on the compressive strength of the final products was explored.

The experimental results show that the AAMs produced using KOH and Na_2SiO_3 solutions, cured at 80 °C and aged for 28 days achieved the maximum compressive strength (15 MPa).

This thesis was carried out with material provided in the frame of the Horizon Europe ENICON project, “Sustainable processing of Europe’s low grade sulphidic and lateritic Ni/Co ores and tailings into battery grade metals”, <https://enicon-horizon.eu/>, Grant Agreement No. 101058124.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Κομνίτσα Κωνσταντίνο για την εμπιστοσύνη του και την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή Εμμανουήλ Στειακάκη, μέλος της τριμελούς επιτροπής, για την τιμή προς το πρόσωπό μου να αξιολογήσει την παρούσα εργασία.

Επιπλέον, η ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς την πολύτιμη βοήθεια και συνεχή υποστήριξη της Δρ. Καρμάλη Βασιλικής, μέλος της τριμελούς επιτροπής, στην οποία οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ για την άριστη συνεργασία, την προθυμία και την διάθεσή της να με βοηθήσει καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου. Ευχαριστώ πολύ και την Βάθη Δήμητρα για τον χρόνο και τις γνώσεις που διέθεσε για να με βοηθήσει.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Καραλή Γεώργιο και Σκανδάλη Μαρία, καθώς και την αδερφή μου, Καραλή Αικατερίνη, οι οποίοι δεν σταμάτησαν να είναι ένα μεγάλο στήριγμα για εμένα τόσο κατά τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας αλλά και σε ολόκληρη τη διαδρομή των σπουδών μου.

Τέλος, η πενταετής διάρκεια των σπουδών μου δεν θα ήταν τόσο ανώδυνη και ευχάριστη χωρίς την διαρκή κατανόηση, συμπαράσταση και στήριξη των αγαπημένων μου φίλων.

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική προέρχεται από δείγμα που στάλθηκε στο Πολ. Κρήτης στα πλαίσια του έργου Horizon Europe ENICON, “Sustainable processing of Europe’s low grade sulphidic and lateritic Ni/Co ores and tailings into battery grade metals”, <https://enicon-horizon.eu/>, Grant Agreement No. 101058124.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ABSTRACT	3
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	4
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	9
2.1 Αλκαλική Ενεργοποίηση	9
2.2 Αλκαλικά Ενεργοποιημένα Υλικά (ΑΕΥ).....	9
2.3 Απαιτήσεις σχηματισμού των ΑΕΥ	10
2.4 Μηχανισμός σχηματισμού των ΑΕΥ	11
2.5 Ιδιότητες των ΑΕΥ.....	13
2.6 Εφαρμογές των ΑΕΥ	13
2.7 Παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των ΑΕΥ	14
3. ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ & ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	16
3.1 Πυριτικά τέλματα – Χαρακτηρισμός	16
3.2 Παρασκευή Αλκαλικά Ενεργοποιημένων Υλικών (ΑΕΥ).....	18
3.3 Δοκιμή μονοαξονικής θλίψης και άλλες φυσικές ιδιότητες	18
3.4 Δοκιμή αντιδραστικότητας των KST	18
3.5 Αναλυτικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού.....	19
4. Αποτελέσματα και συζήτηση	20
4.1 Χαρακτηρισμός πυριτικών τελμάτων	20
4.1.1 Ορυκτολογική ανάλυση με XRD	20
4.1.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR	20
4.1.3 Αντιδραστικότητα KST σε αλκαλικό περιβάλλον.....	21
4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών.....	22
4.2.1 Επίδραση της κοκκομετρίας των πυριτικών τελμάτων (KST).....	22
4.2.2 Επίδραση της μοριακότητας NaOH και της θερμοκρασίας ωρίμανσης	23
4.2.3 Επίδραση του τύπου του αλκαλικού διαλύματος και της περιόδου γήρανσης	24
4.3 Άλλες φυσικές ιδιότητες.....	25
5. Σύγκριση αποτελεσμάτων με άλλες εργασίες.....	26
6. Συμπεράσματα – Προτάσεις.....	29
7. Βιβλιογραφία.....	30
Ελληνική Βιβλιογραφία	30

Ξένη Βιβλιογραφία	30
-------------------------	----

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εξορυκτική δραστηριότητα είναι αναπόφευκτη στις ανθρώπινες κοινωνίες, και ως εκ τούτου, η διάθεση των μεταλλευτικών/μεταλλουργικών αποβλήτων με σωστό και αποτελεσματικό τρόπο είναι ζωτικής σημασίας για τη διατήρηση της ποιότητας του περιβάλλοντος μας. Η μεταλλευτική βιομηχανία παράγει δισεκατομμύρια τόνους διάφορων στερεών αποβλήτων κατά τη διάρκεια των εργασιών εξόρυξης και η συνολική εκτιμώμενη ετήσια παραγωγή τους είναι πάνω από 7 δισεκατομμύρια τόνοι παγκοσμίως (Abdalqader et al., 2015; Lottermoser, 2010).

Τα τέλματα (tailings) είναι παραπροϊόντα του εμπλουτισμού μετά την επεξεργασία μεταλλευμάτων για την ανάκτηση των οικονομικής σημασίας συστατικών. Η σύστασή τους ποικίλλει ανάλογα με τη σύσταση του μεταλλεύματος και τις τεχνικές επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται (Asadizadeh et al., 2024). Μεγάλες ποσότητες τελμάτων απορρίπτονται σε λίμνες τελμάτων κοντά στα εργοστάσια εμπλουτισμού, συχνά με υπερκείμενο στρώμα νερού ώστε να αποτρέπεται η επαφή τους με το οξυγόνο και το νερό, και συνεπώς η οξείδωσή τους και η δημιουργία όξινης απορροής. (Perumal et al., 2021). Επιπλέον, η ανεπαρκής διαχείριση των τελμάτων οδηγεί συχνά σε διάβρωση, αστάθεια του εδάφους κ.α. με αποτέλεσμα μακροπρόθεσμους περιβαλλοντικούς κινδύνους. Για τον μετριασμό αυτών των επιπτώσεων, αρκετοί ερευνητές έχουν μελετήσει διάφορες στρατηγικές αξιοποίησης των τελμάτων. Ορισμένες προσεγγίσεις περιλαμβάνουν την χρήση τους ως υλικό επίχωσης (Li et al., 2024; Liu et al., 2023), την ενσωμάτωσή τους σε δομικά υλικά, όπως τούβλα και κεραμικά (Asadizadeh et al., 2023; Shabani et al., 2023), τη χρήση τους για σταθεροποίηση του εδάφους (Ojuri et al., 2017), κ.α. Επομένως, τα απόβλητα αυτά μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην κυκλική οικονομία εάν αναπτυχθούν βιώσιμες και οικονομικές τεχνολογίες ανακύκλωσης/επαναχρησιμοποίησης τους. Μια πιθανή μέθοδος για την αξιοποίηση διαφόρων τελμάτων της εξορυκτικής δραστηριότητας είναι η τεχνολογία της αλκαλικής ενεργοποίησης ή γεωπολυμερισμός (Asadizadeh et al., 2024; Koohestani et al., 2021; Liu et al., 2024; Perumal et al., 2021).

Ο όρος «γεωπολυμερές» αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1979 από τον Davidovits, για να περιγράψει μία ομάδα αργιλοπυριτικών συνδετικών υλικών (Davidovits, 1994). Τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά (AEY) ή γεωπολυμερή παράγονται με ανάμιξη πρώτων υλών πλούσιων σε διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και σε οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) με ένα ισχυρό αλκαλικό διάλυμα, το οποίο ονομάζεται αλκαλικός ενεργοποιητής (Provis and Bernal, 2014). Αποτέλεσμα αυτού, είναι η παραγωγή ενός συνδετικού υλικού, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον κατασκευαστικό τομέα, αντικαθιστώντας το τσιμέντο Portland στην κατασκευή σκυροδέματος. Γενικά, η αλκαλική ενεργοποίηση θεωρείται φιλική προς το περιβάλλον και ενεργειακά αποδοτική διαδικασία. Η αντικατάσταση του τσιμέντου Portland από αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των εκπομπών CO_2 κατά 40% – 80% (Komnitsas, 2011; Luukkonen et al., 2018).

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως σκοπό την αλκαλική ενεργοποίηση πυριτικών τελμάτων επίπλευσης χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, χρησιμοποιώντας ως αλκαλικό ενεργοποιητή μίγμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) ή καλίου (KOH) και πυριτικού νατρίου (Na_2SiO_3).

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

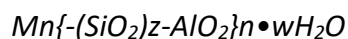
2.1 Αλκαλική Ενεργοποίηση

Η αλκαλική ενεργοποίηση είναι μια εναλλακτική και φιλική προς το περιβάλλον, χαμηλού κόστους τεχνολογία για την αξιοποίηση διαφόρων στερεών αποβλήτων της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας και την παραγωγή δευτερογενών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, που ονομάζονται γεωπολυμερή ή αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά (ΑΕΥ). Ουσιαστικά, πρόκειται για την μετατροπή αργιλοπυριτικών στερεών υλικών σε ανθεκτικά αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά μέσω μιας αντίδρασης που λαμβάνει χώρα υπό έντονα αλκαλικές συνθήκες. Περιλαμβάνει, δηλαδή, την χημική αντίδραση μεταξύ αργιλοπυριτικών υλικών (στερεά φάση) και ενός ισχυρού αλκαλικού πυριτικού διαλύματος (υγρή φάση), το οποίο ονομάζεται διάλυμα ενεργοποίησης. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι ο σχηματισμός μιας παχύρρευστης πάστας και κατ' επέκταση ενός τελικού προϊόντος με ευεργετικές ιδιότητες (Bernal et al., 2010).

2.2 Αλκαλικά Ενεργοποιημένα Υλικά (ΑΕΥ)

Τα ΑΕΥ είναι άμορφες ή ημι-κρυσταλλικές τρισδιάστατες αργιλοπυριτικές δομές που δημιουργούνται από φυσικά αργιλοπυριτικά υλικά σε μικρό χρονικό διάστημα και σε συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία ενός πλέγματος Si–O–Al, όμοιο με εκείνο των ζεολίθων, που αποτελείται από εναλλασσόμενα τετράεδρα SiO₄ και AlO₄, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους και μοιράζονται άτομα οξυγόνου. Λόγω του αρνητικού φορτίου που δημιουργείται από την δέσμευση τεσσάρων θέσεων οξυγόνου (O) από το αργίλιο (Al) καθίσταται απαραίτητη η παρουσία θετικών ιόντων (π.χ. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, κ.α.), προκειμένου να επιτευχθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του πλέγματος (Davidovits, 1991).

Για την καλύτερη περιγραφή των τρισδιάστατων γεωπολυμερικών δομών χρησιμοποιείται ο όρος polysialates (πολύ–αργιλοπυριτικές ενώσεις). Ο εμπειρικός τους τύπος ορίζεται ως εξής:



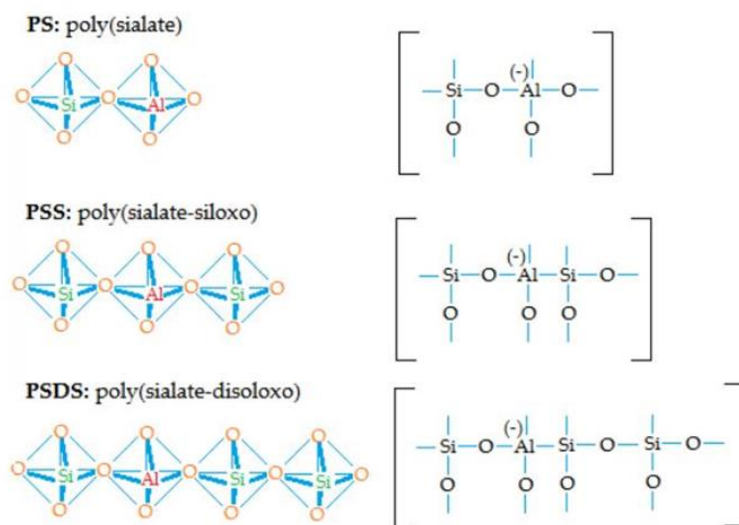
όπου το M αντιπροσωπεύει τα αλκαλικά κατιόντα (K⁺, Na⁺, ή Ca²⁺), το z αντιπροσωπεύει την αναλογία Si/Al στην βασική μονάδα του polysialates με τιμές 1, 2 ή >>3 (έως 32), το n είναι ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης του polysialate και το w είναι η ποσότητα των χημικά δεσμευμένων μορίων νερού (Davidovits, 1994).

Ανάλογα με την τιμή του z (Si/Al), τα polysialates κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες που περιλαμβάνουν τις στοιχειώδεις μορφές PS, PSS και PSDS (Σχήμα 2.2) οι οποίες είναι άμορφες ή ημι-κρυσταλλικές (Davidovits, 2008). Πιο συγκεκριμένα, οι κατηγορίες αυτές είναι:

(i) Poly(sialate), PS: επαναλαμβανόμενη μονάδα (-Si-O-Al-O-) και λόγο Si/Al=1.

(ii) Poly(sialate-siloxo), PSS: επαναλαμβανόμενη μονάδα (-Si-O-Al-O-Si-O-) και Si/Al=2 και

(iii) Poly(sialate-disiloxo), PSDS: επαναλαμβανόμενη μονάδα (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) και λόγο Si/Al=3.



Σχήμα 2.2. Κατηγορίες polysialates (Βελώνιας, 2018).

Κατά την σύνθεση των ΑΕΥ, ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης (n) εξαρτάται από τις συνθήκες στερεοποίησης, δηλαδή η στερεοποίηση σε χαμηλές θερμοκρασίες (<100 °C) οδηγεί στον σχηματισμό των συνηθισμένων δομών PS, PSS και PSDS, ενώ η στερεοποίηση κάτω από υδροθερμικές συνθήκες (π.χ. θερμοκρασία 150-180 °C και πίεση 5-10 MPa) έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό καλά κρυσταλλωμένων ζεολιθικών προϊόντων εντός των άμορφων σχηματιζόμενων δομών (Davidovits, 1991).

Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως τα ΑΕΥ θεωρούνται φιλικά προς το περιβάλλον, κυρίως λόγω της σύνθεσής τους η οποία αποτελείται από βιομηχανικά υποπροϊόντα ή απόβλητα, της χαμηλής ενεργειακής τους απαίτησης κατά την παραγωγή τους και των σχετικά χαμηλών εκπομπών CO₂, γεγονός που συμβάλλει στην κυκλική οικονομία. Επιπλέον, η οικονομική αξία των βιομηχανικών παραπροϊόντων θα πρέπει να συνεκτιμάται με στόχο την επαναχρησιμοποίησή τους έναντι της διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής. Επομένως, η χρήση των ΑΕΥ ως εναλλακτικά συνδετικά υλικά για την παραγωγή προϊόντων με χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα είναι πλέον ευρέως γνωστή σε διάφορες εφαρμογές (Mohamed, 2019; Passuello et al., 2017; Scrivener et al., 2016).

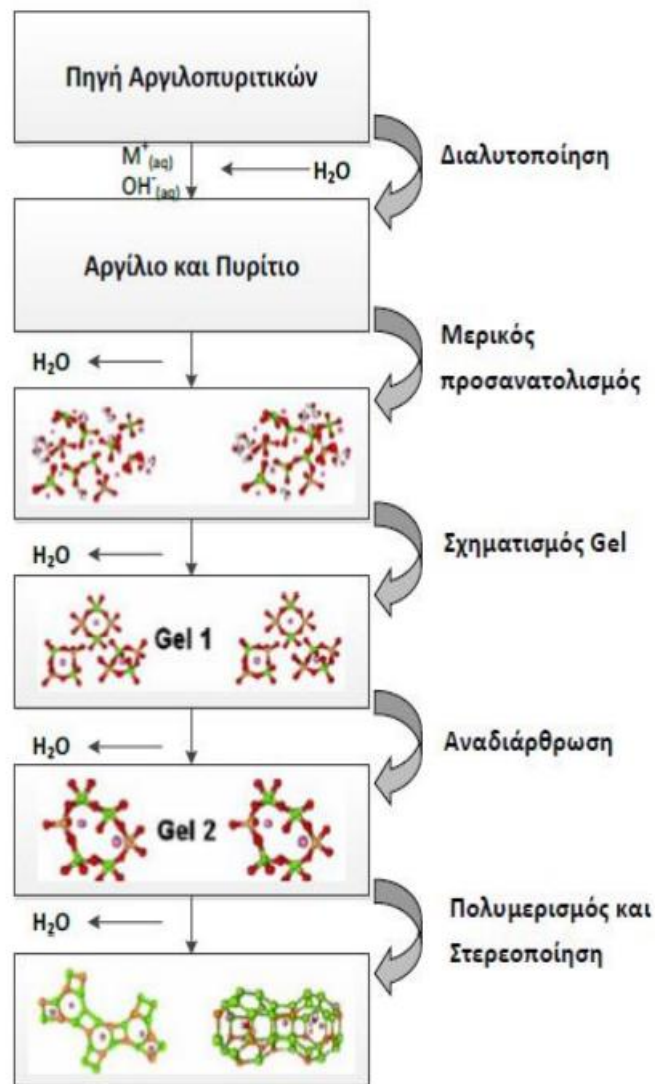
2.3 Απαιτήσεις σχηματισμού των ΑΕΥ

Είναι γνωστό ότι χρειάζονται τρεις πηγές για τη σύνθεση των ΑΕΥ, οι οποίες είναι οι πρώτες ύλες, τα πληρωτικά υλικά και τα διαλύματα ενεργοποίησης (Ikeda, 1998). Συγκεκριμένα, ως πρώτες ύλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν φυσικά (αργίλο-πυριτικά) ορυκτά ή βιομηχανικά απόβλητα όπως ιπτάμενη τέφρα, σκωρία, απόβλητα γυαλιού κ.α. Τα πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως καολινίτης ή μετακαολινίτης και συμβάλλουν στην διάθεση ιόντων Al³⁺ στο γεωπολυμερικό μίγμα. Όσον αφορά το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης αποτελείται από ένα διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (NaOH ή KOH), το οποίο συμβάλλει

στην διαλυτοποίηση των πρώτων υλών και ένα διάλυμα πυριτικού νατρίου (Na_2SiO_3) ή πυριτικού καλίου (K_2SiO_3), το οποίο βοηθάει στην εξισορρόπηση της αναλογίας Si/Al στην αντιδραστική πάστα και επίσης δρα ως συνδετικό υλικό, αλκαλικός ενεργοποιητής, πλαστικοποιητής ή μέσο διάχυσης (Komnitsas and Zaharaki, 2007). Ωστόσο, ενώ η χρήση των συγκεκριμένων αλκαλικών ενεργοποιητών προσδίδει υψηλή μηχανική αντοχή στα τελικά προϊόντα, η παραγωγή τους απαιτεί υψηλή ενεργειακή ένταση και για το λόγο αυτό άλλοι πιθανοί ενεργοποιητές, όπως το θειικό νάτριο (Na_2SO_4) και το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) έχουν μελετηθεί ως εναλλακτικές λύσεις στην διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης (Bernal et al., 2015; Perumal et al., 2021). Σύμφωνα με αρκετές μελέτες, ο τύπος του αλκαλικού ενεργοποιητή και η συγκέντρωσή του, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της αντοχής και της μικροδομής των παραγόμενων ΑΕΥ. Τέλος, η σωστή επιλογή του αλκαλικού ενεργοποιητή, καθώς και η δράση του, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι η χημική και ορυκτολογική σύσταση της πρώτης ύλης και οι εφαρμογές των τελικών προϊόντων (Komnitsas et al., 2009; Τσαούση, 2018).

2.4 Μηχανισμός σχηματισμού των ΑΕΥ

Ο ακριβής μηχανισμός σχηματισμού των ΑΕΥ δεν έχει γίνει απόλυτα κατανοητός, ενώ σύμφωνα με τους περισσότερους ερευνητές η διεργασία του γεωπολυμερισμού περιλαμβάνει την διαλυτοποίηση, τον προσανατολισμό, την αναδιάρθρωση και την πολυσυμπύκνωση, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 2.1*. Ωστόσο, οι διεργασίες αυτές εξελίσσονται ταυτόχρονα, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η ανάλυσή τους ως μεμονωμένος μηχανισμός (Komnitsas and Zaharaki, 2007).



Εικόνα 2.1. Διαδικασία γεωπολυμερισμού (Duxson et. Al., 2007).

Ο γεωπολυμερισμός περιλαμβάνει διακριτά μεταξύ τους στάδια, που σε ορισμένες περιπτώσεις λαμβάνουν χώρα και ταυτόχρονα. Οι χημικές αντιδράσεις των πρόδρομων ενώσεων που απαιτούνται για τη σύνθεση των ζεολίθων είναι περισσότερο πολύπλοκες από αυτές που οδηγούν στο σχηματισμό γεωπολυμερών, παρουσιάζοντας εντούτοις αρκετές ομοιότητες. Η διαδικασία γεωπολυμερισμού ξεκινάει με την αντίδραση της διάλυσης των αργιλοπυριτικών υλικών και την απελευθέρωση δραστικών μονομερών (πυριτικό και αργιλικό), που αντιπροσωπεύονται αντίστοιχα από τους τύπους $[Si(OH)_4]$ και $[Al(OH)_4]$. Πιο συγκεκριμένα, το αλκαλικό διάλυμα σπάει τους δεσμούς που συγκρατούν τα αργιλοπυριτικά στοιχεία, δημιουργώντας μια κολλοειδή φάση. Στη συνέχεια, ξεκινά μια διαδικασία απομάκρυνσης του νερού, δηλαδή μία διαδικασία χημικής ισορροπίας, η οποία είναι γνωστή ως συμπύκνωση, προκαλώντας ενδιάμεσες ενώσεις. Σε αυτό το στάδιο, εμφανίζεται ένα ασταθές αργιλοπυριτικό είδος απελευθερώνοντας μόρια νερού και σχηματίζοντας τα πρώτα πηκτώματα. Ωστόσο, η εξισορρόπηση φορτίου δεν είναι δυνατή, επειδή τόσο τα αργιλικά όσο και τα πυριτικά έχουν αρνητικά φορτία. Εξαιτίας αυτού, η παρουσία ιόντων αλκαλιμετάλλων, όπως Na^+ ή K^+ , στο αλκαλικό διάλυμα είναι απαραίτητη αφού το θετικό φορτίο αυτών των ιόντων παρέχει μια ισορροπία στα φορτία των ασταθών πηκτωμάτων που

είχαν σχηματιστεί, προκαλώντας αναδιοργάνωση στη δομή των ενδιάμεσων ενώσεων, οι οποίες ξεκινούν το σχηματισμό μιας πιο ανθεκτικής τελικής ένωσης. Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα η πολυσυμπύκνωση των πηκτωμάτων, η οποία μπορεί να υποστεί κρυστάλλωση ή όχι και να δημιουργήσει τα σταθερά πηκτώματα που υπάρχουν στην τελική δομή των γεωπολυμερών. (Duxson et al., 2007; Lahoti, et. al. 2019).

2.5 Ιδιότητες των ΑΕΥ

Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των ΑΕΥ καθορίζονται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η ορυκτολογική και χημική σύσταση των πρώτων υλών (συνήθως χαρακτηρίζονται από την παρουσία πολλών ορυκτολογικών φάσεων και πολύπλοκη δομή), η κοκκομετρία των πρώτων υλών (καθορίζει την ειδική επιφάνεια και τον ρυθμό αντίδρασης), το διάλυμα ενεργοποίησης, τα πρόσθετα υλικά και οι πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται (Komnitsas and Zaharaki, 2007).

Τα ΑΕΥ παρουσιάζουν ευεργετικές φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, όπως χαμηλή διαπερατότητα και συρρίκνωση, χαμηλό πορώδες ή νανο–πορώδες, δομική συνοχή, υψηλή πρώιμη και τελική αντοχή σε μονοαξονική θλίψη, σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και θερμική διαστολή σε θερμοκρασίες μέχρι 800 °C. Επίσης, παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στα όξινα διαλύματα, σε κύκλους ψύξης–θέρμανσης και ψύξης–απόψυξης, υψηλή σκληρότητα και σχετικά χαμηλό κόστος παραγωγής, ενώ η προσροφητική τους ικανότητα σε συνδυασμό με την χαμηλή υδροπερατότητα ευνοεί την αδρανοποίηση τοξικών και επικίνδυνων μετάλλων. Όσον αφορά την μικροδομή τους, τα ΑΕΥ χαρακτηρίζονται από μικροπορώδη δομή με μικρή φαινόμενη πυκνότητα συγκριτικά με την πραγματική (Komnitsas et al., 2019; Komnitsas and Zaharaki, 2007; Krivenko et al., 2007).

Παρόλο που οι ιδιότητες των ΑΕΥ είναι παρόμοιες με αυτές του τσιμέντου Portland εντοπίζονται αρκετές διαφορές μεταξύ των ιδιοτήτων τους. Σημαντική διαφορά αποτελεί η γρήγορη σκλήρυνση των ΑΕΥ, η οποία μπορεί να λάβει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου και έχει ως αποτέλεσμα την απόκτηση σχεδόν του 70 % της μέγιστης αντοχής σε θλίψη μετά από 4 ώρες στερεοποίησης. Η τελική αντοχή σε θλίψη επιτυγχάνεται μέσα σε μια περίοδο 28 ημερών και μπορεί να φτάσει τα 100 MPa (Hermann et al., 1999). Επιπλέον, τα ΑΕΥ εμφανίζουν μικρότερη συρρίκνωση από αυτή του τσιμέντου Portland (Davidovits, 1999).

2.6 Εφαρμογές των ΑΕΥ

Λόγω των χαρακτηριστικών και των ευεργετικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, τα ΑΕΥ είναι νέα υλικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών είτε μεμονωμένα είτε σε συνδυασμό με διάφορα υλικά πλήρωσης και ενισχυμένα υλικά. Συγκεκριμένα, τα ΑΕΥ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κεραμικά πλακίδια χαμηλής ενέργειας (Namkane et al., 2016), προστατευτικές επιστρώσεις (Davidovits, 2020), πυρίμαχες συσκευές (Bell et al., 2005), διακοσμητικά αντικείμενα (Won and Kang, 2017), θερμομονωτικά υλικά (Davidovits, 2020; Łach et al., 2016), υβριδικά ανόργανα/οργανικά σύνθετα υλικά (Li et al., 2005; Zhang et al., 2004), σύνθετες ίνες, ανθεκτικά στη θερμότητα εξαρτήματα ή για την εξωτερική ενίσχυση υφιστάμενων κατασκευών από σκυρόδεμα (Davidovits, 2020).

Ωστόσο, οι παραπάνω εφαρμογές καθώς και οι ιδιότητες των ΑΕΥ εξαρτώνται από τον λόγο Si/Al στις poly(sialate) δομές. Πιο συγκεκριμένα, τα ΑΕΥ με αναλογία $Si/Al \leq 3$ και δύσκαμπτο τρισδιάστατο πλέγμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν (α) σε εφαρμογές χαμηλής τεχνολογίας (π.χ. τούβλα, παραδοσιακά κεραμικά, κ.α.), (β) για την παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος με χαμηλές εκπομπές CO₂, και (γ) ως υλικά για τον εγκιβωτισμό ραδιενεργών και τοξικών αποβλήτων. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συνθετικά υλικά με υαλοβάμβακα, και ως θερμομονωτικά σύνθετα υλικά σε θερμοκρασία 200-1000 °C. Στη συνέχεια, τα ΑΕΥ με αναλογία $Si/Al > 3$ και δυσδιάστατο πλέγμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά στεγανοποίησης για την βιομηχανία σε θερμοκρασίες 200-600 °C και ως εργαλεία για SFP αλουμινίου. Τέλος, τα ΑΕΥ με αναλογία Si/Al έως 35 μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά ανθεκτικά σε θερμικές καταπονήσεις (Davidovits, 2005; Nergis et al., 2018).

Άξιο αναφοράς είναι πως το κόστος παραγωγής των συνδετικών υλικών που προκύπτουν από την αλκαλική ενεργοποίηση αποβλήτων δεν μπορεί να προσδιορισθεί με ακρίβεια. Εάν δηλαδή, οι πρόδρομες ουσίες όπως η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία πρέπει να αγοραστούν σε τιμή παρόμοια με την τιμή μονάδας του τσιμέντου Portland, το πρόσθετο κόστος του ενεργοποιητή θα κάνει ΑΕΥ υλικά σχετικά πιο ακριβά (Provis, 2018).

2.7 Παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των ΑΕΥ

Η απόδοση των ΑΕΥ εξαρτάται από την πρώτη ύλη (τύπος, αντιδραστικότητα, κοκκομετρία), από τον τύπο και την συγκέντρωση αλκαλίων στο διάλυμα ενεργοποίησης, την αναλογία υγρού προς στερεού αλλά και τις συνθήκες σύνθεσης (χρόνος στερεοποίησης, θερμοκρασία ωρίμανσης, χρόνος ωρίμανσης και περίοδο γήρανσης) (Komnitsas and Zaharaki, 2007).

Αρχικά, ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη σύνθεση των ΑΕΥ είναι η επιλογή των κατάλληλων πρώτων υλών, οι οποίες καθορίζουν τον ρυθμό διαλυτοποίησης των περιεχομένων φάσεων και την απελευθέρωση ιόντων (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), τα οποία συμμετέχουν στην ανάπτυξη των δεσμών (Duxson and Provis, 2008). Κατά την αλκαλική ενεργοποίηση, τα κατιόντα παίζουν καταλυτικό ρόλο σε όλα τα στάδια της αλκαλικής ενεργοποίησης και ιδιαίτερα κατά το στάδιο της στερεοποίησης του gel και της ανάπτυξης της μικροδομής των παραγόμενων ΑΕΥ (Van Jaarsveld, 2000).

Αποτελέσματα ερευνών έδειξαν πως η θερμοκρασία ωρίμανσης αποτελεί κρίσιμο παράγοντα στην διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης και επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τις ιδιότητες των παραγόμενων ΑΕΥ. Επιπλέον, καθίσταται γνωστό, πως η υψηλότερη θερμοκρασία ωρίμανσης επιταχύνει τον ρυθμό των αντιδράσεων μεταξύ της πρώτης ύλης και του διαλύματος ενεργοποίησης και βελτιώνει τη συμπύκνωση, έτσι ώστε να σχηματίζονται περισσότεροι αργιλοπυριτικοί δεσμοί, να αναπτύσσεται καλύτερη μικροδομή και συνεπώς τα ΑΕΥ να αποκτούν ευεργετικές μηχανικές ιδιότητες. Από την άλλη πλευρά, θα πρέπει να αναφερθεί ότι πρέπει να λαμβάνεται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη σκλήρυνση σε υψηλότερη θερμοκρασία για να αποφευχθεί η γρήγορη εξάτμιση του νερού που μπορεί να οδηγήσει σε ατελείς αντιδράσεις ενεργοποίησης αλκαλίων (Komnitsas et al., 2020).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως τα αλκαλικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία αλκαλικής ενεργοποίησης είναι το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) ή/και το

υδροξείδιο του καλίου (KOH) με την προσθήκη πυριτικού νατρίου (Na_2SiO_3) ή/και πυριτικού καλίου (K_2SiO_3). Ωστόσο, η περίσσεια NaOH στο διάλυμα ενεργοποίησης μπορεί να προκαλέσει πρώιμη καθίζηση της αργιλοπυριτικής γέλης, μειωμένη διαλυτοποίηση του Si και του Al από την πρώτη ύλη καθώς και σχηματισμό λιγότερων ολιγομερών, παράγοντες που μειώνουν την αντοχή σε θλίψη (Gao et al., 2014; Lee and van Deventer, 2002; Zhang et al., 2009). Επίσης, η περίσσεια Na μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό ανεπιθύμητου ανθρακικού νατρίου λόγω της ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης, ενώ η περίσσεια Na_2SiO_3 , δηλαδή ενός υγρού με υψηλό ιξώδες, μπορεί να εμποδίσει τον ρυθμό των αντιδράσεων μεταξύ της πρώτης ύλης και του διαλύματος ενεργοποίησης, με αποτέλεσμα την μείωση της αντοχής σε θλίψη (Yuan et al., 2016). Ωστόσο, είναι πιθανό η επίδραση της ποσότητας Na_2SiO_3 στην αντοχή σε θλίψη να εξαρτάται από τη θερμοκρασία σκλήρυνσης. Η χρήση KOH ως μοναδικός ενεργοποιητής παρέχει πλεονεκτήματα, όπως αυξημένη ρευστότητα και αντοχή σε θλίψη, ενώ το NaOH παρέχει οφέλη, όπως μειωμένο χρόνο πήξης, απορρόφηση νερού και συρρίκνωση (Omur et al., 2022).

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας κατά τη σύνθεση των ΑΕΥ είναι η κατανομή μεγέθους σωματιδίων των πρώτων υλών, η οποία είναι επίσης αλληλένδετη με την αντιδραστικότητα τους. Διάφορες μελέτες έχουν αναφέρει ότι τα λεπτότερα μεγέθη σωματιδίων έχουν ως αποτέλεσμα αυξημένη ειδική επιφάνεια και αντιδραστικότητα των πρώτων υλών, τα οποία οδηγούν στο σχηματισμό ισχυρότερων δεσμών και στην παραγωγή ΑΕΥ με πιο ευεργετικές ιδιότητες (Djobo et al., 2016; Komnitsas et al., 2009; Tennakoon et al., 2014; Wei et al., 2017).

Όσον αφορά το χρόνο σκλήρυνσης, οι μεγαλύτερες περίοδοι μπορεί να βελτιώσουν τον πολυμερισμό και να οδηγήσουν σε προϊόντα με μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη. Ωστόσο, σε αρκετές περιπτώσεις δεν καταγράφεται σημαντική αύξηση στην θλιπτική αντοχή των παραγόμενων ΑΕΥ για περίοδο σκλήρυνσης μεγαλύτερη από 48 ώρες. Η βέλτιστη περίοδος σκλήρυνσης θα πρέπει να επιλέγεται ανάλογα με τον τύπο των πρώτων υλών και τις επιθυμητές ιδιότητες των παραγόμενων ΑΕΥ. Σύμφωνα με μελέτες, συγκριτικά με χαμηλότερες ή μεσαίες θερμοκρασίες συνήθως 40°C-60°C, η υψηλότερη θερμοκρασία >80°C εμφανίζει μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη σε χαμηλότερο χρόνο σκλήρυνσης και μειώνεται με περαιτέρω αύξηση του χρόνου σκλήρυνσης. Επιπλέον, η επιλογή μεγαλύτερου χρόνου σκλήρυνσης αλλά χαμηλότερης θερμοκρασίας, βελτιώνει περαιτέρω τον σχηματισμό της αλυσίδας πολυμερισμού και έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη αντοχή σε θλίψη (Verma et al., 2022).

3. ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ & ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Πυριτικά τέλματα – Χαρακτηρισμός

Για την παραγωγή ΑΕΥ, ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκαν πυριτικά τέλματα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (KST), τα οποία προκύπτουν από την διαδικασία επίπλευσης μικτών θειούχων στο μεταλλείο Kevitsa της Boliden (Φινλανδία). Στην *Εικόνα 3.1* παρουσιάζεται το υλικό KST μετά την λειοτρίβηση.

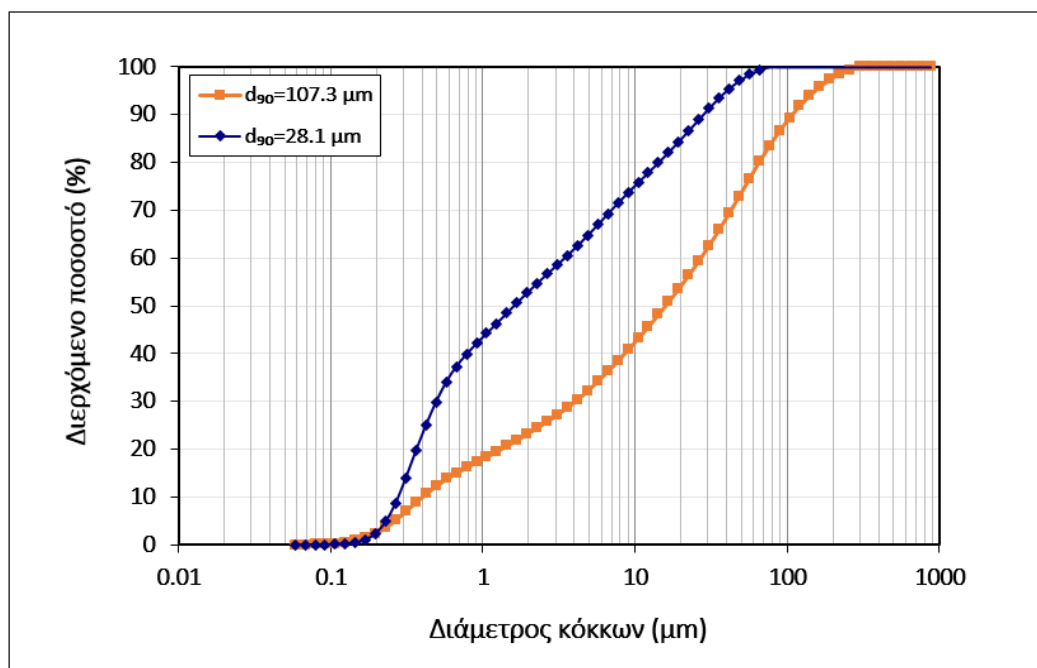
Το μεταλλείο Kevitsa είναι ένα ανοιχτό μεταλλείο Ni-Cu-Au-PGE (μέταλλα της ομάδας λευκοχρύσου) που βρίσκεται στα βόρεια της Φινλανδίας στη Λαπωνία και διαθέτει τα μεγαλύτερα αποθέματα Ni στη Φινλανδία.



Εικόνα 3.1. Πυριτικά τέλματα επίπλευσης μετά την λειοτρίβηση ($d_{90} < 50 \mu\text{m}$).

Πριν από την χρήση τους, τα πυριτικά τέλματα (KST) ξηράνθηκαν στους 80 °C για 24 h, λειοτριβήθηκαν σε εργαστηριακό ραβδόμυλο (Sepor) για 1 h και στη συνέχεια σε μύλο περιστρεφόμενων δακτυλίων (BICO Pulverizer, Type UA, Fritsch, Dresden, Germany) για 3 min, ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη κοκκομετρία για την παραγωγή ΑΕΥ.

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, όσο μειώνεται η κοκκομετρία της πρώτης ύλης τόσο αυξάνεται η ειδική επιφάνεια και η αντιδραστικότητα της με αποτέλεσμα τα παραγόμενα ΑΕΥ να αποκτούν την μέγιστη τιμή αντοχής σε θλίψη (Petrakis et al., 2019; Traven et al., 2019). Για τον λόγο αυτό, όπως παρατηρείται από το *Σχήμα 3.1*, επιλέχθηκαν 2 διαφορετικές κοκκομετρίες της πρώτης ύλης ($d_{90}=107.3 \mu\text{m}$ και $d_{90}=28.1 \mu\text{m}$) με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση της κοκκομετρίας στην αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων ΑΕΥ. Η κοκκομετρική ανάλυση του KST πραγματοποιήθηκε με χρήση αναλυτή Laser Mastersizer S (Malvern Instruments, Malvern, UK).



Σχήμα 3.1. Καμπύλη κοκκομετρικής διαβάθμισης των KST.

Η χημική σύσταση του KST (Πίνακας 3.1) προσδιορίστηκε μέσω φασματοσκοπίας ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF-EDS, Bruker-AXS S2 Range, Karlsruhe, Germany), ενώ η απώλεια πύρωσης (LOI) υπολογίστηκε μετά από πύρωση του KST στους 1050 °C για 4 h. Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 3.1, το KST αποτελείται κυρίως από SiO₂ (44.65 % κ.β), MgO (21.83 % κ.β), CaO (13.49 % κ.β) και Fe₂O₃ (11.45 % κ.β).

Πίνακας 3.1. Χημική σύσταση(% κ.β.) του KST

Οξείδια	%κ.β
SiO ₂	44.65
MgO	21.83
CaO	13.49
Fe ₂ O ₃	11.45
Al ₂ O ₃	4.02
SO ₃	1.79
Na ₂ O	0.84
TiO ₂	0.40
Cr ₂ O ₃	0.30
K ₂ O	0.18
MnO	0.17
NiO	0.12
CuO	0.04
P ₂ O ₅	0.01
CoO	0.01
ZnO	0.01
Σύνολο	99.31
LOI*	2.1

*LOI: Loss on ignition (Απώλεια Πύρωσης).

3.2 Παρασκευή Αλκαλικά Ενεργοποιημένων Υλικών (AEY)

Για την αλκαλική ενεργοποίηση χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα NaOH ή KOH διαφορετικής μοριακότητας ($4-8 \text{ mol L}^{-1}$, M) και Na_2SiO_3 σε αναλογία 1:1

Αρχικά, παρασκευάστηκε το διάλυμα ενεργοποίησης μετά από διαλυτοποίηση συγκεκριμένης ποσότητας άνυδρων σφαιριδίων υδροξειδίου του νατρίου (NaOH, Sigma Aldrich) ή υδροξειδίου του καλίου (KOH, Sigma Aldrich) σε απιονισμένο νερό (H_2O), μέχρι να ληφθεί η απαιτούμενη μοριακότητα ($4-8 \text{ mol L}^{-1}$, M) και στη συνέχεια προσθήκη διαλύματος πυριτικού νατρίου (Na_2SiO_3 , Na_2O : 7.5-8.5%, SiO_2 : 25.5-28.5%, Merck). Πριν από την χρήση του, το διάλυμα ενεργοποίησης παραμένει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1 ημέρα. Στην συνέχεια, η στερεά πρώτη ύλη (KST) αναμιγνύεται με το διάλυμα ενεργοποίησης υπό συνεχή ανάδευση σε μηχανικό αναδευτήρα (μίξερ) για περίπου 10 min, μέχρις ότου να προκύψει ένας πολφός, ο οποίος χυτεύεται σε κυβικά μεταλλικά καλούπια διαστάσεων $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$. Τα καλούπια δονούνται για μερικά λεπτά για την εξάλειψη φυσαλίδων αέρα στον πολφό και παραμένουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 h ώστε να αποφευχθεί η ταχεία εξάτμιση του περιεχόμενου νερού και να επιτραπεί (α) η έναρξη των γεωπολυμερικών αντιδράσεων, (β) η ανάπτυξη δομικών δεσμών και (γ) η αρχική στερεοποίηση του μίγματος. Μετά το πέρας των 24 ωρών, τα δοκίμια αφαιρούνται από τα καλούπια, τοποθετούνται σε πλαστικές σακούλες και έπειτα σε εργαστηριακό φούρνο (ON-02G) στους 40 και 80 °C για 24 h. Τέλος, τα δοκίμια απομακρύνονται από τον φούρνο και παραμένουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 7 και 28 ημέρες.

3.3 Δοκιμή μονοαξονικής θλίψης και άλλες φυσικές ιδιότητες

Μετά από την περίοδο γήρανσης (7 και 28 ημέρες), τα δοκίμια υποβάλλονται σε δοκιμή μονοαξονικής θλίψης με σκοπό τον προσδιορισμό της αντοχής τους, δηλαδή της μέγιστης τάσης (μέση τιμή σε ένα επίπεδο) την οποία ένα δοκίμιο δύναται να αντέξει. Επιπλέον, μέσω της δοκιμής αυτής εκτιμάται η αποτελεσματικότητα της αλκαλικής ενεργοποίησής αλλά και οι μετέπειτα χρήσεις των παραγόμενων προϊόντων.

Βασικό πλεονέκτημά της δοκιμής αυτής είναι ο απλός τρόπος εφαρμογής της σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος. Στην παρούσα διπλωματική εργασία οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο <<Μηχανικής Πετρωμάτων>> της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, με την χρήση του μηχανήματος MTS 815 (1600 kN) Rock Mechanics Test System και με ρυθμό 0.5-1 MPa/s.

3.4 Δοκιμή αντιδραστικότητας των KST

Η αντιδραστικότητα της πρώτης ύλης αξιολογήθηκε μέσω δοκιμών εκχύλισης που πραγματοποιήθηκαν σε κωνικές φιάλες των 250 mL υπό συνεχή ανάδευση. Για την δοκιμή αυτή, 1.0 g λειοτριβημένου στερεού δείγματος προστέθηκε σε 100 mL διαλύματος 4M NaOH και πραγματοποιήθηκε εκχύλιση για 24 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά από 1, 4 και 24 h, ~15 mL διαλύματος συλλέχθηκαν με μια σύριγγα, διηθήθηκαν χρησιμοποιώντας φίλτρα μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0.45 μm (PTFE, Chromafil) και αποθηκεύτηκαν σε πλαστικές φιάλες. Τέλος, οι συγκεντρώσεις Si και Al προσδιορίστηκαν με τη χρήση της μεθόδου

φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP–MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with an Agilent ASX-500 Autosampler).

3.5 Αναλυτικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

Η ορυκτολογική ανάλυση της πρώτης ύλης προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ (XRD, D8-Advance, Bruker AXS8). Για την ακριβή ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν ειδικές συνθήκες ακτινοσκόπησης όπως χρήση λυχνίας Cu, και φίλτρο Ni για την παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας, τάση λυχνίας $U = 35 \text{ kV}$ και ένταση ρεύματος $I=35 \text{ mA}$ στην περιοχή των γωνιών 2θ μεταξύ 4° – 70° , με βήμα 0.05° και χρόνο 0.4 s/ανά βήμα . Οι ορυκτολογικές φάσεις της πρώτης ύλης προσδιορίστηκαν με τη χρήση του λογισμικού DiffraPlus (EVA v. 4.2, Bruker, Karlsruhe, Germany) και την βάση δεδομένων Crystallographic Open Database (COD database), ενώ για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Rietveld AutoQuan v.2.8 (Seifert GE).

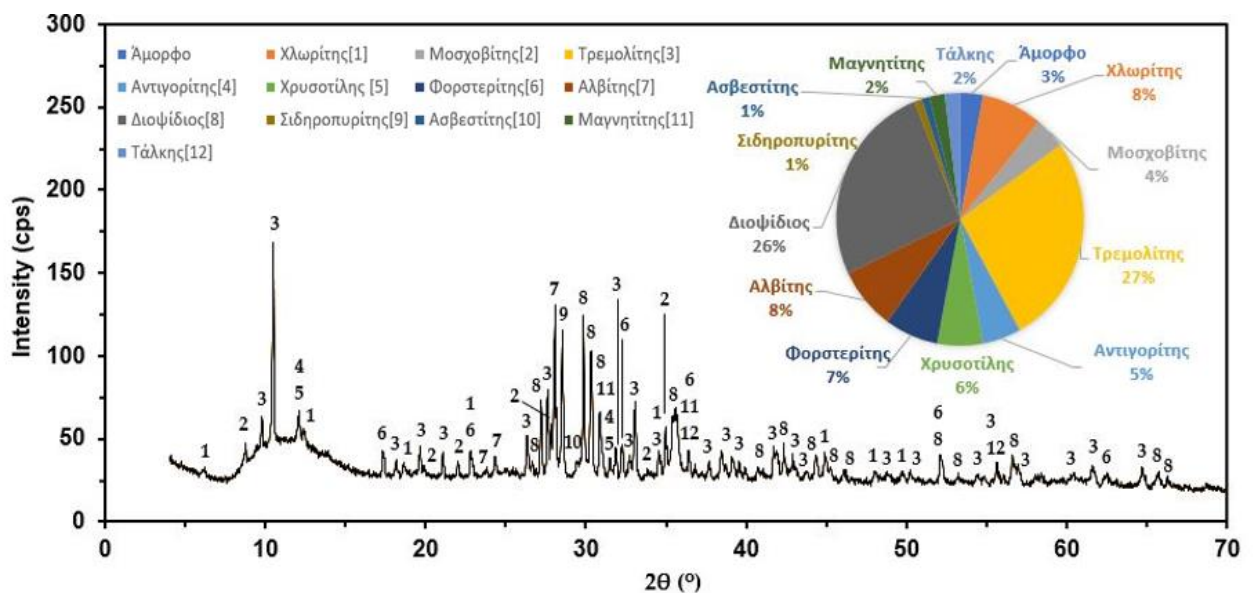
Για τον προσδιορισμό των λειτουργικών ομάδων που υπάρχουν στην πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για μια τεχνική που χρησιμοποιείται για να ληφθεί ένα υπέρυθρο φάσμα απορρόφησης ή εκπομπής στερεού, υγρού ή αερίου με σκοπό την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση οργανικών ενώσεων και τον προσδιορισμό της χημικής δομής αυτών. Το πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου συνίσταται στη χρήση συμβολόμετρου το οποίο επιτρέπει να κατευθύνονται στον ανιχνευτή όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά, δηλαδή μόνο μία τη φορά, καλύπτοντας έτσι τα προβλήματα και τις αδυναμίες των συμβατικών φασματοφωτόμετρων διασποράς. Για την ανάλυση αυτή, τα δείγματα λειοτριβήθηκαν και στη συνέχεια αναμίχθηκαν με βρωμιούχο κάλιο (KBr) σε αναλογία 1:100 κ.β. για το σχηματισμό ομοιόμορφου λεπτομερούς δισκίου. Τέλος, για την καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο υπέρυθρου Perkin Elmer 1000 (Perkin Elmer, Akron) στο εργαστήριο <<Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων>> της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

4. Αποτελέσματα και συζήτηση

4.1 Χαρακτηρισμός πυριτικών τελμάτων

4.1.1 Ορυκτολογική ανάλυση με XRD

Στο Σχήμα 4.1.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των KST, καθώς και η ποσοτική ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εντοπίζονται είναι ο τρεμολίτης $[\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ 27%, ο διοψίδιος $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$ 26%, ο αλβίτης $[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8]$ 8%, ο χλωρίτης $[(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6]$ 8%, ο φορστερίτης $[\text{Mg}_2\text{SiO}_4]$ 7%, ο χρυσοτίλης $[\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ 6%, και ο αντιγορίτης $[(\text{Mg,Fe}^{2+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 5%, ενώ οι δευτερεύουσες φάσεις είναι ο μοσχοβίτης $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ 4%, ο μαγνητίτης $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ 2%, ο τάλκης $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ 2%, ο ασβεστίτης $[\text{CaCO}_3]$ 1%, και ο σιδηροπυρίτης $[\text{FeS}_2]$ 1%. Επίσης, η περιεκτικότητα σε άμορφο υλικό είναι 3%. Αυτές οι ορυκτολογικές φάσεις είναι συγκρίσιμες με εκείνες που αναφέρονται σε προηγούμενες μελέτες (Obenaus-Emler et al., 2020; Perumal et al., 2020, 2021).

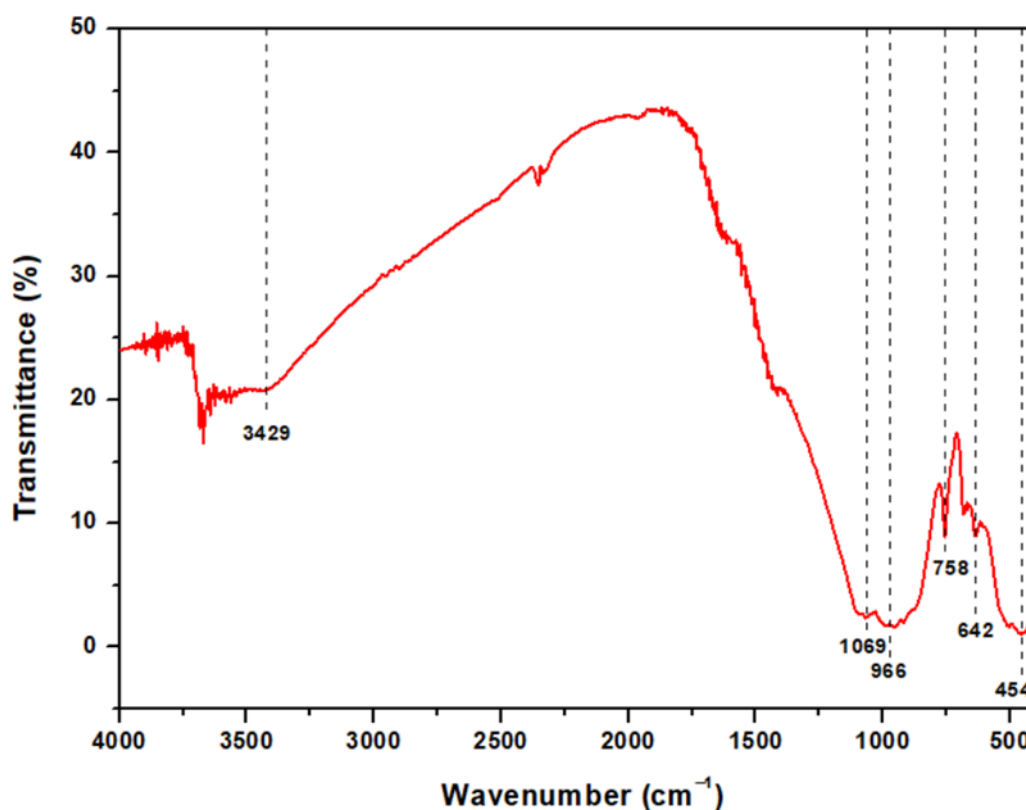


Σχήμα 4.1.1 Ακτινοδιάγραμμα XRD των KST.

4.1.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR

Το Σχήμα 4.1.2 απεικονίζει το φάσμα FTIR των KST. Παρατηρείται ότι η ζώνη στα 454 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O-Si, ενώ οι ζώνες στα 682 cm^{-1} και 758 cm^{-1} αποδίδονται στις συμμετρικές δονήσεις των δεσμών Si-O-Si του οξυγόνου που ενώνει τα τετράεδρα του SiO_4 (Figueiredo et al., 2021; Koohestani et al., 2021; Perera-Mercado et al., 2022). Επιπλέον, οι ζώνες που εμφανίζονται μεταξύ 900 cm^{-1} και 1200 cm^{-1} μπορεί να οφείλονται κυρίως σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-T (T:Si ή Al) των $[\text{SiO}_4]^{4-}$ και $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (Perera-Mercado et al., 2022). Οι ζώνες στην περιοχή αυτή, αποτελούν χαρακτηριστικό γνώρισμα του γεωπολυμερισμού και η μετατόπισή τους σε χαμηλότερους ή υψηλότερους κυματαριθμούς υποδηλώνει την παρουσία άμορφου αργιλοπυριτικού gel εξαιτίας της

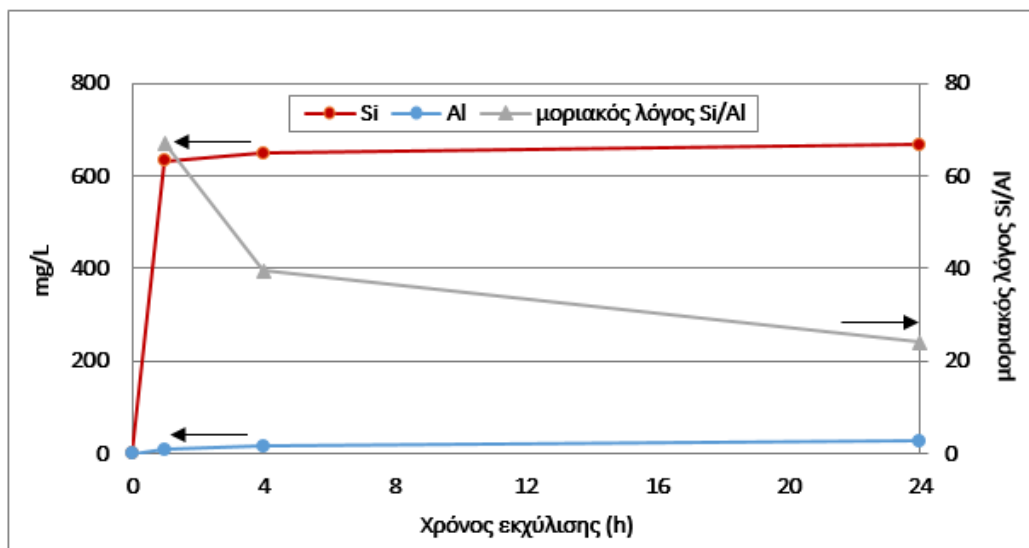
διαλυτοποίησης της πρώτης ύλης σε ισχυρά αλκαλικές συνθήκες (Maragkos et al., 2009). Τέλος, η ζώνη στα 3429 cm^{-1} αποδίδεται στην παρουσία νερού που υπάρχει στην πρώτη ύλη, λόγω δονήσεων τάσης των δεσμών OH (Koohestani et al., 2021; Maragkos et al., 2009).



Σχήμα 4.1.2. Φάσμα FTIR των KST.

4.1.3 Αντιδραστικότητα KST σε αλκαλικό περιβάλλον

Το Σχήμα 4.1.3 δείχνει τη συγκέντρωση Si και Al στο διάλυμα σε σχέση με τον χρόνο κατά την εκχύλιση της πρώτης ύλης με διάλυμα 4M NaOH, καθώς και τον αντίστοιχο μοριακό λόγο Si/Al. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Al για το KST μετά την εκχύλιση θεωρείται χαμηλή, αλλά η αντιδραστικότητά του, κυρίως ως προς το Si, θεωρείται επαρκής για την αλκαλική ενεργοποίηση. Από το ίδιο Σχήμα, παρατηρείται επίσης ότι, μετά από εκχύλιση του KST για 1 h, οι συγκεντρώσεις Si και Al φτάνουν τα 632.7 mg L^{-1} και 9.1 mg L^{-1} , αντίστοιχα, και αυξάνονται ελαφρώς σε 666.9 mg L^{-1} για το Si και 26.6 mg L^{-1} για το Al μετά από 24h. Η συγκέντρωση του Si στο διάλυμα είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση του Al κι αυτό μπορεί να οφείλεται στην αυξημένη περιεκτικότητα του υλικού σε SiO_2 (Πίνακα 3.1).



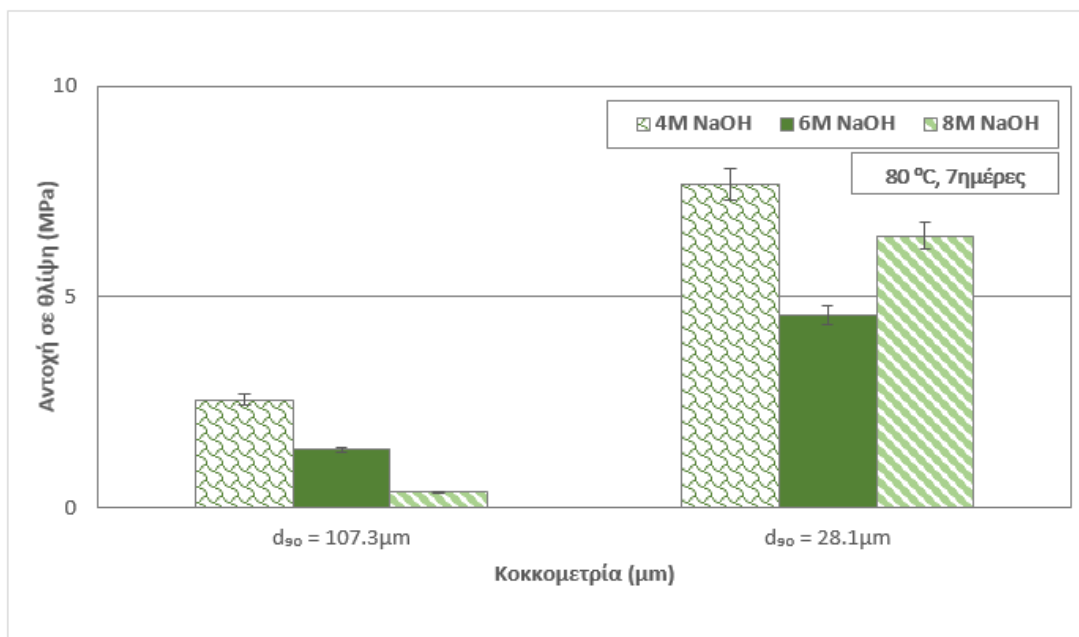
Σχήμα 4.1.3. Συγκέντρωση Si και Al (mg L^{-1}) στο διάλυμα μετά την εκχύλιση των KST σε διάλυμα 4M NaOH για 24 h.

Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι οι περισσότερες μελέτες που έχουν διεξαχθεί για την αξιολόγηση της αντιδραστικότητας και στη συνέχεια της δυνατότητας αξιοποίησης διαφόρων πρώτων υλών (φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά, μεταλλευτικά/μεταλλουργικά απόβλητα) μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης έχουν επικεντρωθεί στην διερεύνηση του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ των πρώτων υλών (Ascensão et al., 2020; Bumanis et al., 2017). Ωστόσο, αυτός ο λόγος παρέχει μόνο μια ένδειξη της αντιδραστικότητας και δεν καθορίζει την πραγματική διάλυτοποίηση του Si και του Al που συμμετέχουν κατά την αλκαλική ενεργοποίηση στην δημιουργία των δεσμών Si-O-Al (Wang et al., 2020). Τέλος, η αντιδραστικότητα αυξάνεται με την μείωση της κοκκομετρίας των πρώτων υλών με αποτέλεσμα τα παραγόμενα ΑΕΥ να αποκτούν την μέγιστη τιμή αντοχής σε θλίψη (Perumal et al., 2020; Petrakis et al., 2019).

4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών

4.2.1 Επίδραση της κοκκομετρίας των πυριτικών τελμάτων (KST)

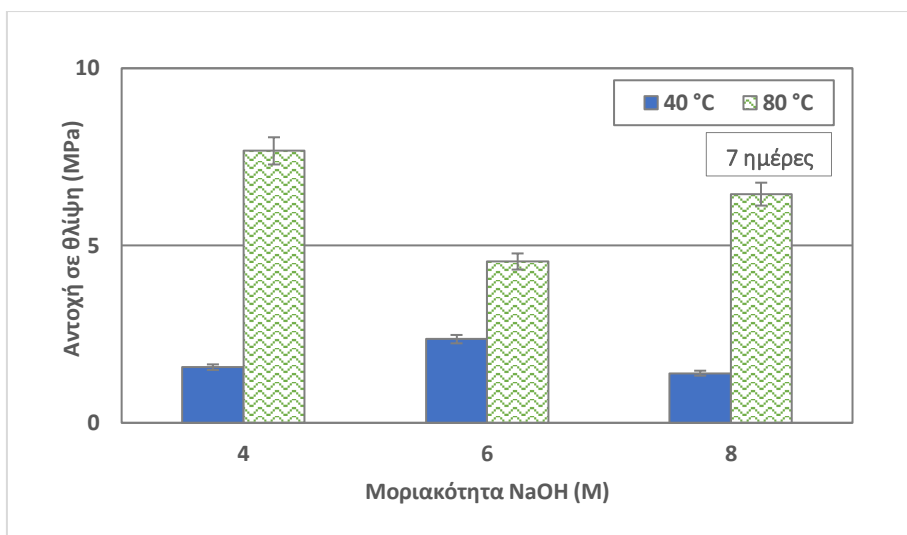
Στο Σχήμα 4.2.1 παρουσιάζεται η επίδραση της κοκκομετρίας των KST και της μοριακότητας του NaOH (4-8 M) στην αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων ΑΕΥ για θερμοκρασία ωρίμανσης 80°C και περίοδο γήρανσης 7 ημέρες. Από το Σχήμα 4.2.1 παρατηρείται ότι το μέγεθος της κοκκομετρίας επηρεάζει σημαντικά την αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων ΑΕΥ. Συγκεκριμένα, όταν το d_{90} μειώνεται από 107 μm σε 28 μm (περίπου 3 φορές), η αντοχή σε θλίψη αυξάνεται από 2.6 σε 7.7 MPa (περίπου 3 φορές) με χρήση 4M NaOH και θέρμανση στους 80°C . Παρόμοια συμπεριφορά, όμως με χαμηλότερες τιμές αντοχής σε θλίψη, παρατηρείται όταν η μοριακότητα του NaOH είναι 6 ή 8 M. Με βάση αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η κοκκομετρία της πρώτης ύλης παίζει σημαντικό ρόλο στην αντοχή σε θλίψη των τελικών προϊόντων. Είναι γνωστό ότι τα λεπτότερα σωματίδια έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια και αντιδρούν ταχύτερα με το διάλυμα ενεργοποίησης (Komnitsas et al., 2015; Petrakis et al., 2019).



Σχήμα 4.2.1. Επίδραση της κοκκομετρίας της πρώτης ύλης στην αντοχή σε θλίψη των ΑΕΥ σε συνάρτηση με τη μοριακότητα του διαλύματος NaOH (οι γραμμές σφάλματος υποδεικνύουν την τυπική απόκλιση μετρήσεων από τρία δοκίμια).

4.2.2 Επίδραση της μοριακότητας NaOH και της θερμοκρασίας ωρίμανσης

Στο Σχήμα 4.2.2 παρουσιάζεται η αντοχή σε θλίψη των ΑΕΥ σε συνάρτηση με την μοριακότητα του NaOH (4–8 M) και τη θερμοκρασία ωρίμανσης (40 και 80 °C). Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα επιλέχθηκε η λεπτότερη κοκκομετρία του KST, δηλαδή $d_{90}=28 \mu\text{m}$. Παρατηρείται ότι η μέγιστη αντοχή (7.7 MPa) επιτυγχάνεται όταν η συγκέντρωση του NaOH είναι 4 M και η θερμοκρασία ωρίμανσης 80 °C. Ωστόσο, σε χαμηλότερη θερμοκρασία ωρίμανσης (40 °C), τα παραγόμενα ΑΕΥ αποκτούν ιδιαίτερα χαμηλές αντοχές, οι οποίες δεν ξεπερνούν τα 2.5 MPa, ανεξάρτητα από τη μοριακότητα του NaOH. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός πως η υψηλότερη θερμοκρασία ωρίμανσης επιταχύνει τον ρυθμό των αντιδράσεων μεταξύ των πρόδρομων υλικών και του διαλύματος ενεργοποίησης (Komnitsas et al., 2020).

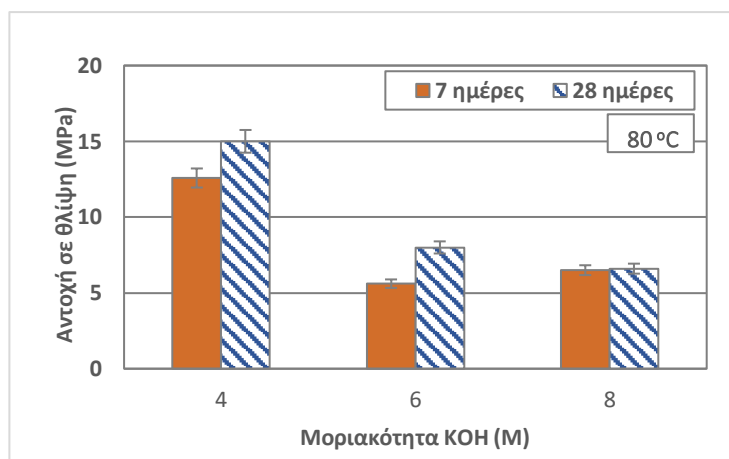


Σχήμα 4.2.2. Επίδραση της μοριακότητας του διαλύματος NaOH και της θερμοκρασίας ωρίμανσης στην αντοχή σε θλίψη των ΑΕΥ (οι γραμμές σφάλματος υποδεικνύουν την τυπική απόκλιση μετρήσεων από τρία δοκίμια).

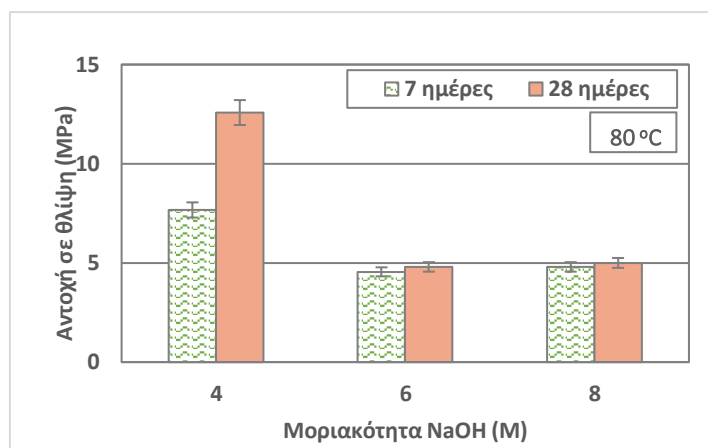
4.2.3 Επίδραση του τύπου του αλκαλικού διαλύματος και της περιόδου γήρανσης

Στο Σχήμα 4.2.3 παρουσιάζεται η επίδραση της μοριακότητας του KOH (Σχήμα 4.2.3α) και του NaOH (Σχήμα 4.2.3β) σε συνάρτηση με την περίοδο γήρανσης (7 και 28 ημέρες) μετά από θερμοκρασίας ωρίμανσης 80°C. Παρατηρείται ότι τα ΑΕΥ που παράγονται με χρήση διαλύματος KOH παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές αντοχής σε σχέση με εκείνα που παράγονται χρησιμοποιώντας διάλυμα NaOH και για τις 2 περιόδους γήρανσης (7 και 28 ημέρες). Η μέγιστη αντοχή σε θλίψη είναι 15 MPa χρησιμοποιώντας 4 M KOH μετά από θέρμανση στους 80 °C και περίοδο γήρανσης 28 ημερών. Σύμφωνα με τους Komnitsas et al. (2009), το μέγεθος ιόντων του K είναι μεγαλύτερο από αυτό του Na και συντελούν στον σχηματισμό μεγαλύτερων πυριτικών ολιγομερών με τα οποία προτιμά να δεσμευτεί το $[Al(OH)_4]^-$ και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ΑΕΥ με υψηλότερη αντοχής σε θλίψη.

Η περίοδος γήρανσης δεν έχει σημαντική επίδραση στην αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων ΑΕΥ. Εξαιρέση αποτελούν τα δοκίμια που παράγονται με χρήση διαλύματος 4 M NaOH (Σχήμα 4.2.3β), όπου παρατηρείται αύξηση της αντοχής ~64 % (από 7.7 σε 12.6 MPa) όταν η περίοδος γήρανσης αυξάνεται από 7 σε 28 ημέρες.



(α)



(β)

Σχήμα 4.2.3. Επίδραση της μοριακότητας του αλκαλικού διαλύματος (α) KOH και (β) NaOH και της περιόδου γήρανσης στην αντοχή σε θλίψη των ΑΕΥ (οι γραμμές σφάλματος υποδεικνύουν την τυπική απόκλιση μετρήσεων από τρία δοκίμια).

4.3 Άλλες φυσικές ιδιότητες

Μερικές φυσικές ιδιότητες όπως είναι το πορώδες (%), η υδατοαπορροφητικότητα (%) και η πυκνότητα (g cm^{-3}) επιλεγμένων ΑΕΥ προσδιορίστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο BS EN 1936:2006 (BSI, 2007) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.1. Επιλέχθηκαν 3 παραγόμενα ΑΕΥ με βάση της τιμή της αντοχής σε θλίψη.

Πίνακας 4.3. Φυσικές ιδιότητες επιλεγμένων ΑΕΥ.

Συνθήκες σύνθεσης*	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	Πορώδες (%)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)	Πυκνότητα (g cm^{-3})
4M NaOH, 7 ημέρες	7.7	14.1	7.5	2.3
4M NaOH, 28 ημέρες	12.6	11.7	6.7	2.4
4M KOH, 28 ημέρες	15.0	11.4	6.3	2.4

*Θερμοκρασία ωρίμανσης 80 °C.

Από τον παραπάνω πίνακα, παρατηρείται ότι οι διαφορές στις ιδιότητες των ΑΕΥ που παράγονται μετά από περίοδο γήρανσης 28 ημερών είναι αμελητέες, δικαιολογώντας έτσι την μικρή διαφορά στις τιμές της αντοχής σε θλίψη. Αντίθετα, διαφορά παρατηρείται στο πορώδες ανάμεσα στο ΑΕΥ που παράγεται με χρήση διαλύματος NaOH και περίοδο γήρανσης 7 ημέρες και στο ΑΕΥ που παράγεται με χρήση διαλύματος KOH και περίοδο γήρανσης 28 ημέρες. Συγκεκριμένα, το πορώδες του ΑΕΥ που παράγεται με χρήση διαλύματος KOH μειώνεται κατά 19% σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του ΑΕΥ που παράγεται με χρήση διαλύματος NaOH. Για τα ίδια ΑΕΥ, παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται για την υδατοαπορροφητικότητα, η οποία μειώθηκε από 7.5% σε 6.3% (μείωση κατά 16%). Η τάση αυτή αναμένεται καθώς η υδατοαπορροφητικότητα επηρεάζεται από το πορώδες. Τα

αποτελέσματα αυτά δικαιολογούν την τιμή αντοχής σε θλίψη, η οποία είναι σχεδόν διπλάσια για το ΑΕΥ που παράγεται με χρήση διαλύματος ΚΟΗ (περίοδος γήρανσης 28 ημέρες) από την τιμή του ΑΕΥ που παράγεται με χρήση διαλύματος ΝΑΟΗ (περίοδος γήρανσης 7 ημέρες). Τέλος, οι τιμές της πυκνότητας είναι σχεδόν ίδιες για τα επιλεγμένα ΑΕΥ.

5. Σύγκριση αποτελεσμάτων με άλλες εργασίες

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας με αποτελέσματα άλλων εργασιών που αφορούν την αλκαλική ενεργοποίηση διαφόρων τύπων τελμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1.

Οι Perumal et al. (2021) μελέτησαν την αλκαλική ενεργοποίηση δύο διαφορετικών τύπων πυριτικών τελμάτων, δηλαδή πλούσιων σε MgO (23.0 %, HM tailings) και πλούσιων σε Al_2O_3 (22.1 %, HA tailings). Τα διαλύματα ενεργοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3), το θεικό νάτριο (Na_2SO_4) και το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3). Τα δοκίμια θερμάνθηκαν στους 60 °C και στη συνέχεια αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 7 ημέρες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντοχή σε θλίψη ήταν σχετικά χαμηλή και για τους δύο τύπους τελμάτων. Πιο συγκεκριμένα, η αντοχή σε θλίψη των δοκιμών με βάση τα πυριτικά τέλματα πλούσια σε MgO (HM tailings) ήταν 6 MPa με χρήση Na_2SiO_3 , ενώ μεγαλύτερη τιμή αντοχής (~8.5 MPa) έδωσαν τα δοκίμια με βάση τα πυριτικά τέλματα πλούσια σε Al_2O_3 (HA tailings) και χρήση Na_2SO_4 , ως αλκαλικός ενεργοποιητής.

Οι Obenaus-Elmer et al. (2020), μελέτησαν την αλκαλική ενεργοποίηση τελμάτων από διαφορετικές εξορυκτικές δραστηριότητες. Συγκεκριμένα, τα τέλματα που μελετήθηκαν ήταν Cu/Ni τέλματα χαμηλής περιεκτικότητας σε σουλφίδια (MT1), Cu/Zn τέλματα υψηλής περιεκτικότητας σε σουλφίδια (MT2), τέλματα από μεταλλείο λευκόχρυσου (MT3) και τέλματα από μεταλλείο σιδηρομεταλλεύματος (MT4). Το διάλυμα ενεργοποίησης που χρησιμοποιήθηκε ήταν υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) και πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3). Τα αποτελέσματα της αλκαλικής ενεργοποίησης Cu/Ni τελμάτων χαμηλής περιεκτικότητας σε σουλφίδια (MT1) με χρήση μόνο Na_2SiO_3 , ως αλκαλικός ενεργοποιητής, έδωσαν την υψηλότερη τιμή αντοχής σε θλίψη (22 MPa) μετά από θερμοκρασία ωρίμανσης 60 °C και περίοδο γήρανσης 28 ημέρες. Αντίθετα, όταν η θερμοκρασία ωρίμανσης ήταν 40 °C, η αντοχή σε θλίψη μειώθηκε σε 16 MPa μετά από 28 ημέρες γήρανσης. Όσον αφορά την παραγωγή ΑΕΥ από Cu/Zn τέλματα υψηλής περιεκτικότητας σε σουλφίδια (MT2) χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH αναμεμιγμένο με Na_2SiO_3 . Τα δοκίμια ωρίμασαν στους 60 °C, ενώ η αντοχή σε θλίψη των ΑΕΥ μετά από 28 ημέρες γήρανσης ήταν αρκετά χαμηλή, 3.5 MPa. Επίσης, η αλκαλική ενεργοποίηση των τελμάτων από ορυχείο λευκόχρυσου (MT3) και των τελμάτων από ορυχείο σιδηρομεταλλεύματος (MT4) πραγματοποιήθηκε επίσης με χρήση διαλύματος NaOH αναμεμιγμένο με Na_2SiO_3 . Η αντοχή σε θλίψη προσδιορίστηκε στις 14 ημέρες για τα ΑΕΥ με βάση τα MT3 και στις 28 ημέρες για τα ΑΕΥ με βάση τα MT4 και οι τιμές της έφτασαν τα 5 και 3 MPa, αντίστοιχα.

Τέλος, στην παρούσα διπλωματική εργασία, ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκαν πυριτικά τέλματα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (KST) και χρήση διαλυμάτων NaOH ή ΚΟΗ και Na_2SiO_3 . Τα δοκίμια ωρίμασαν στους 80 °C και η αντοχή σε θλίψη προσδιορίστηκε μετά από 7 και 28 ημέρες γήρανσης. Η αντοχή σε θλίψη των ΑΕΥ που παράχθηκαν με χρήση

διαλύματος 4M NaOH ήταν 7.7 και 12.6 MPa μετά από 7 και 28 ημέρες, αντίστοιχα. Αντίθετα, όταν χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 4M KOH, τα ΑΕΥ παρουσίασαν υψηλότερες τιμές αντοχής, δηλαδή 12.6 MPa μετά από 7 ημέρες και 15 MPa μετά από 28 ημέρες.

Πίνακας 5.1. Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων.

Πρώτη ύλη	Προέλευση	Σύσταση (%)	Αλκαλικός ενεργοποιητής	Συνθήκες		Αντοχή σε θλίψη (MPa)	Πηγή
				Θερμοκρασία σκλήρυνσης (°C)	Περίοδος γήρανσης (ημέρες)		
Πυριτικά τέλματα - πλούσια σε MgO (HM tailings)	Φιλανδία	23.0% MgO , 46.9% SiO ₂ , 12.8% CaO, 2.3% Al ₂ O ₃ , 13.3% Fe ₂ O ₃	Na ₂ SiO ₃ Na ₂ SO ₄ Na ₂ CO ₃	60	7	6 ~ 5.5 ~ 4.5	Perumal et al., 2021
Πυριτικά τέλματα - πλούσια σε Al ₂ O ₃ (HA tailings)		22.1% Al₂O₃ , 4.9% MgO, 45.7% SiO ₂ , 16.5% CaO, 8.6% Fe ₂ O ₃	Na ₂ SiO ₃ Na ₂ SO ₄ Na ₂ CO ₃			~ 6.5 ~ 8.5 ~ 2.5	
Cu/Ni τέλματα - χαμηλής περιεκτικότητας σε σουλφίδια (MT1)		22.6% MgO , 46.6% SiO ₂ , 13.4% CaO, 2.1% Al ₂ O ₃ , 11.9% Fe ₂ O ₃	Na ₂ SiO ₃			40 28 7 28 ~6.5 ~16 ~15 ~22	
Cu/Zn τέλματα - υψηλής περιεκτικότητας σε σουλφίδια (MT2)		35.5% Fe₂O₃ , 31.1% SiO ₂ , 8.0% Al ₂ O ₃ , 1.9% MgO	NaOH + Na ₂ SiO ₃			60 7 ~3.5	
Pt τέλματα (MT3)	Νότια Αφρική	17.0% MgO , 54.0% SiO ₂ , 9.8% Al ₂ O ₃ , 9.3% Fe ₂ O ₃	NaOH + Na ₂ SiO ₃	60	14	~5.0	Obenaus - Emler et al., 2020
Fe τέλματα από ορυχείο (MT4)	Νότια Αμερική	77.3% Fe₂O₃ , 11.7% SiO ₂ , 5.7% Al ₂ O ₃ , 0.4% MgO	NaOH + Na ₂ SiO ₃	60	7 28	~1.5 ~3	
Πυριτικά τέλματα - χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (KST)	Φιλανδία	21.8% MgO , 44.7% SiO ₂ , 13.5% CaO, 4.0% Al ₂ O ₃ , 11.5% Fe ₂ O ₃	NaOH + Na ₂ SiO ₃	80	7 28	~7.7 ~12.6	
			KOH + Na ₂ SiO ₃	80	7 28	~12.5 ~15	

Αυτή η εργασία

6. Συμπεράσματα – Προτάσεις

Τα κύρια συμπεράσματα της εργασίας αυτής είναι τα εξής:

- Τα πυριτικά τέλματα (KST) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών (ΑΕΥ).
- Οι παράγοντες που επιδρούν σημαντικά στην αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων ΑΕΥ είναι η κοκκομετρία της πρώτης ύλης, ο τύπος και η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος και η θερμοκρασία θέρμανσης.
- Η λεπτότερη κοκκομετρία ($d_{90} < 50 \mu\text{m}$) προκαλεί αύξηση της ειδικής επιφάνειας με αποτέλεσμα τη δημιουργία ισχυρότερων δεσμών και την αύξηση της αντοχής σε θλίψη των παραγόμενων ΑΕΥ.
- Τα ΑΕΥ που παράγονται με χρήση διαλύματος ΚΟΗ παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές αντοχής σε σχέση με εκείνα που παράγονται χρησιμοποιώντας διάλυμα ΝΑΟΗ και για τις 2 περιόδους γήρανσης (7 και 28 ημέρες). Η μέγιστη τιμή αντοχής σε θλίψη φτάνει τα 15 MPa στις βέλτιστες συνθήκες (4 Μ ΚΟΗ, θερμοκρασία ωρίμανσης 80 °C και περίοδο γήρανσης 28 ημέρες).

Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει πως είναι δυνατή η αξιοποίηση των πυριτικών τελμάτων μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης για την παραγωγή ΑΕΥ. Ωστόσο, μερικές προτάσεις για περαιτέρω μελλοντική έρευνα της αλκαλικής ενεργοποίησης των πυριτικών τελμάτων είναι οι εξής:

- Βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης των ΑΕΥ. Μελέτη διαφόρων παραγόντων (π.χ. χρόνος προ-ωρίμανσης και ωρίμανσης).
- Δυνατότητα συν-αξιοποίησης των πυριτικών τελμάτων με σκωρία για την παραγωγή ΑΕΥ με βελτιωμένες ιδιότητες.
- Χρήση αναλυτικών τεχνικών όπως η περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD) και η υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR) για την μελέτη της κρυσταλλικής δομής και τον προσδιορισμό της χημικής δομής των παραγόμενων ΑΕΥ.

7. Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Τσαούση, Γ. *Ανάπτυξη Αφρωδών Θερμομονωτικών Ανόργανων Πολυμερών Υλικών Από Βιομηχανικά Ορυκτά*, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, **Αθήνα 2018**.
2. Βελώνιας, Γ. *Παραγωγή Ενισχυμένων Γεωπολυμερών Από Απόβλητα Με Χρήση Πλαστικών Ινών*, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, **Χανιά 2018**.

Ξένη Βιβλιογραφία

1. Abdalqader, A.; Jin, F.; Al-Tabbaa A. Characterisation of reactive magnesia and sodium carbonate-activated fly ash/slag paste blends, *Construction and Building Materials* **2015**, 93, 506–513. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.015>.
2. Asadizadeh, M.; Hedayat, A.; Tunstall, L.; Gonzalez, J.A.V.; Alvarado, J.W.V.A.; Neira, M.T. The impact of slag on the process of geopolymerization and the mechanical performance of mine-tailings-based alkali-activated lightweight aggregates, *Construction and Building Materials* **2024**, 411, 134347. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134347>.
3. Asadizadeh, M.; Hedayat, A.; Tunstall, L.; Taboada Neira, M.; Vega Gonzalez, J.A.; Verá Alvarado, J.W. Investigation of Mode II Fracture Behavior of Alkali-Activated Mine Tailings. in: All Days, *ARMA* **2023**. <https://doi.org/10.56952/ARMA-2023-0844>.
4. Bell, J.; Gordon, M.; Kriven, W.M. Use of Geopolymeric Cements as a Refractory Adhesive for Metal and Ceramic Joins. *Ceramic Engineering and Science Proceeding* **2005**, 26 (3), 407–413. <https://doi.org/10.1002/9780470291238.ch46>.
5. Bernal, S.A.; de Gutierrez, R.M.; Provis, J.L.; Rose, V. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. *Cement and Concrete Research* **2010**, 40, 898–907. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.003>.
6. Bernal, S.A.; Nicolas, R.S.; van Deventer, J.S.J.; Provis, J.L. Alkali-activated slag cements produced with a blended sodium carbonate/sodium silicate activator. *Advances in Cement Research* **2015**, 28, 262–273. <https://doi.org/10.1680/jadcr.15.00013>.
7. British Standards Institute. *BS EN 1936: Natural Stone Test Methods. Determination of Real Density and Apparent Density and of Total and Open Porosity*; NP EN 1936:2006; BSI: London, UK, 2007.
8. Davidovits, J. Book: *Geopolymer Chemistry and Applications*, **2008**. Conference: First International Conference Alkaline Cements and Concretes.
9. Davidovits, J. *Geopolymer Chemistry & Applications*, 5th edition, Institut Géopolymère, Saint-Quentin **2020**.
10. Davidovits, J. *Geopolymer Chemistry and Sustainable Development. The Poly (Sialate) Terminology: A Very Useful and Simple Model for the Promotion and*

- Understanding of Green-Chemistry. *Geopolymer Institute* **2005**, Saint-Quentin, France, 9-15.
11. Davidovits, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Materials Education* **1994**, 16, 91-139.
 12. Davidovits, J. Geopolymers-Inorganic Polymeric New Materials. *Journal of Thermal Analysis* **1991**, 37 (8), 1633–1656. <https://doi.org/10.1007/BF01912193>.
 13. Djobo, J.N.Y.; Elimbi, A.; Tchakouté, H.K.; Kumar, S. Mechanical activation of volcanic ash for geopolymer synthesis: effect on reaction kinetics, gel characteristics, physical and mechanical properties. *RSC Advances* **2016**, 6 (45), 39106–39117. <https://doi.org/10.1039/C6RA03667H>.
 14. Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Palomo, A.; van Deventer, J.S.J. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science* **2007**, 42 (9), 2917–2933. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>.
 15. Duxson, P.; Provis, J.L. Designing Precursors for Geopolymer Cements. *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, 91 (12), 3864–3869. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02787.x>.
 16. Figueiredo, R.A.M.; Brandão, P.R.G.; Soutsos, M.; Henriques, A.B.; Fourie, A.; Mazzinghy, D.B. Producing sodium silicate powder from iron ore tailings for use as an activator in one-part geopolymer binder. *Materials Letters* **2021**, 129333. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129333>.
 17. Gao, K.; Lin, K.-L.; Wang, D.; Hwang, C.-L. Effects SiO₂/Na₂O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO₂ metakaolin-based geopolymers. *Construction Building Materials* **2014**, 53, 503–510. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.003>.
 18. Hermann, E. C.; Kunze, R.; Gatzweiler, G.; Kießig, J. Davidovits. Solidification of various radioactive residues by géopolymère with special emphasison long-term-stability, Part I: Laboratory investigations Part II: Pilot-scale experiment, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer, Saint Qunentin, France, 30 June–2 July **1999**; pp. 211-228.
 19. Ikeda, K. Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for materials use. *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan* **1998**, 114, 497 500 (in Japanese).
 20. Komnitsas, K.; Zaharaki, D.; Vlachou, A.; Bartzas, G.; Galetakis, M. Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. *Advanced Powder Technology* **2015**, 26, 368–376. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.11.012>.
 21. Komnitsas, K. Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities. *Procedia Engineering* **2011**, 21, 1023–1032. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.11.2108>.
 22. Komnitsas, K.; Bartzas, G.; Karmali, V.; Petrakis, E.; Kurylak, W.; Pietek, G.; Kanasiewics, J. Assessment of alkali activation potential of a Polish ferronickel slag. *Sustainability* **2019**, 11, 1863. <https://doi.org/10.3390/su11071863>.
 23. Komnitsas, K.; Yurramendi, L.; Bartzas, G.; Karmali, V.; Petrakis, E. Factors affecting covalorization of fayalitic and ferronickel slags for the production of alkali activated

- materials. *Science of the Total Environment* **2020**, 721, 137753. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137753>.
24. Komnitsas, K.; Zaharaki, D.; Perdikatsis, V. Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 161 (2–3), 760–768. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.055>.
 25. Komnitsas, K.; Zaharaki, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering* **2007**, 20 (14), 1261–1277. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.011>.
 26. Koohestani, B.; Mokhtari, P.; Yilmaz, E.; Mahdipour, F.; Darban, A.K. Geopolymerization mechanism of binder-free mine tailings by sodium silicate. *Construction and Building Materials* **2021**, 268, 121217. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121217>.
 27. Krivenko, P.V.; Kovalchuk, G.Y. Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix. *Journal of Materials Science* **2007**, 42 (9), 2944–2952. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0528-3>.
 28. Łach, M.; Komiejenko, K.; Mikula, J. Thermal insulation and thermally resistant materials made of geopolymer foams. *Procedia Engineering* **2016**, 151, 410–416. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.350>.
 29. Lahoti, M.; Tan, K.H.; Yang, E.-H. A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications. *Construction and Building Materials* **2019**, 221, 514–526. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.076>.
 30. Lee, W.K.W.; Van Deventer, J.S.J. Structural reorganization of class F fly ash in alkaline silicate solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 211 (1), 49–66. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00237-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00237-6).
 31. Li, B.; Liu, Z.; Sun, Q.; Yang, L. Preparation of alkali-activated nickel slag-based cemented tailings backfill: Workability, strength characteristics, localized deformation and hydration mechanism. *Construction and Building Materials* **2024**, 411, 134639. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134639>.
 32. Li, Z.; Zhang, Y.; Zhou, X. Short Fiber Reinforced Geopolymer Composites Manufactured by Extrusion. *Journal of Materials in Civil Engineering* **2005**, 17 (6), 624–631. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2005\)17:6\(624\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2005)17:6(624)).
 33. Liu, S.; Wang, Y.; Wu, A.; Shi, D.; Yang, S.; Ruan, Z.; Song, X.; Zhang, M. Early mechanical strength, hydration mechanism and leaching behavior of alkali-activated slag/fly ash paste filling materials. *Journal of Building Engineering* **2024**, 84, 108481. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2024.108481>.
 34. Liu, Y.; Zhan, B.; Yu, Y.; Li, J.; Zhou, Y.; Yu, Q. Preparation and strength mechanism of slag-based mine backfill for low concentration ultra-fine tailings. *Construction and Building Materials* **2023**, 384, 131457. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131457>.
 35. Lottermoser, B.G. Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts. *Springer* **2010** Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-12419-8>.
 36. Luukkonen, T.; Abdollahnejad, Z.; Yliniemi, J.; Kinnunen, P.; Illikainen, M. One-part alkali-activated materials: A review. *Cement and Concrete Research* **2018**, 103, 21–34. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001>.

37. Maragkos, I.; Gianopoulou, I.P.; Pnias, D. Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers. *Mineral Engineering* **2009**, *22*, 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.07.003>.
38. Mohamed, O.A. A review of durability and strength characteristics of alkali activated slag concrete. *Materials* **2019**, *12* (8), 1198. <https://doi.org/10.3390/ma12081198>.
39. Namkane, K.; Naksata, W.; Thiansem, S.; Sooksamiti, P.; Arqueropanyo, O.-a. Utilization of coal bottom ash as raw material for production of ceramic floor tiles. *Environmental Earth Sciences* **2016**, *75* (5), 386. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5279-0>.
40. Nergis, D.D.B.; Abdullag, M.M.A.B.; Vizureanu, P.; Tahir, M.F.M. Geopolymers and Their Uses: Review. IOP Conference Series: *Materials Science and Engineering* **2018**, *374*, 012019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/374/1/012019>.
41. Obenaus-Emler, R.; Falah, M.; Illikainen, M. Assessment of mine tailings as precursors for alkali-activated materials for on-site applications. *Construction and Building Materials* **2020**, *246*, 118470. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118470>.
of slag-based mine backfill for low concentration ultra-fine tailings, *Construction and Building Materials* **2023**, *384*, 131457. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131457>.
42. Ojuri, O.O; Adavi, A.A; Oluwatuyi, O.E. Geotechnical and environmental evaluation of lime–cement stabilized soil–mine tailing mixtures for highway construction. *Transportation Geotechnics* **2017**, *10*, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2016.10.001>.
43. Omur, T.; Kabay, N.; Miyan, N.; Özkan, H.; Özkan C. The effect of alkaline activators and sand ratio on the physico-mechanical properties of blast furnace slag based mortars, *Journal of Building Engineering*, **2022**, *58*, 104998, <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104998>.
44. Passuello, A.; Rodríguez, E.D.; Hirt, E.; Longhi, M.; Bernal, S.A.; Provis, J.L., Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *166*, 680–689. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.007>.
45. Perera-Mercado, Y.; Hedayat, A.; Tunstall, L.; Clements, C.; Hylton, J.; Figueroa, L.; Zhang, N.; Bolaños Sosa, H.G.; Tupa, N.; Yanqui Morales, I.; Canahua Loza, R.S. Effect of the Class C Fly Ash on Low-Reactive Gold Mine Tailing Geopolymers. *Polymers* **2022**, *14*, 2809. <https://doi.org/10.3390/polym14142809>.
46. Perumal, P.; Kiventerä, J.; Illikainen, M. Influence of alkali source on properties of alkali activated silicate tailings. *Materials Chemistry and Physics* **2021**, 124932. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124932>.
47. Perumal, P.; Niu, H.; Kiventerä, J.; Kinnunen, P.; Illikainen, M. Upcycling of mechanically treated silicate mine tailings as alkali activated binders. *Minerals Engineering* **2020**, 106587. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106587>.
48. Petrakis, E.; Karmali, V.; Bartzas, G.; Komnitsas, K. Grinding kinetics of slag and effect of final particle size on the compressive strength of alkali activated materials. *Minerals* **2019**, *9*, 714. <https://doi.org/10.3390/min9110714>.
49. Provis, J.L. Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research* Volume **2018**, *114*, 40-48, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>.

50. Provis, J.L.; Bernal, S.A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. *Annual Review of Materials Research* **2014**, *44*, 299–327. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>.
51. Scrivener, K.L.; John, V.M.; Gartner, E.M. Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO₂, cement-based materials industry. *UNEP: United Nations Environment Program* **2016**. Available online: [https://www.devalt.org/Pdf/L2_SixThemePdfs/2016-UNEPReport-Complete4\(1\).pdf](https://www.devalt.org/Pdf/L2_SixThemePdfs/2016-UNEPReport-Complete4(1).pdf).
52. Shabani, F.; Asadizadeh, M.; Hedayat, A.; Tunstall, L.; Gorman, B.P.; Toboada Neira, M.; Vega Gonzalez, J.A.; Verá Alvarado, J.W. Production of Ceramic from Sulfidic Mine Tailings and Investigation of Fracture Toughness Under Mode I Loading. in: All Days. *ARMA* **2023**, <https://doi.org/10.56952/ARMA-2023-0842>.
53. Tennakoon, C.; Nazari, A.; Sanjayan, J.G.; Sagoe-Crentsil, K. Distribution of oxides in fly ash controls strength evolution of geopolymers. *Construction and Building Materials* **2014**, *71*, 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.016>.
54. Traven, K.; Češnovar, M.; Ducman, V. Particle size manipulation as an influential parameter in the development of mechanical properties in electric arc furnace slag-based AAM. *Ceramics International* **2019**, *45* (17), Part B, 22632–22641. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.296>.
55. Van Jaarsveld, J.G.S. The physical and chemical characterisation of fly ash based geopolymers. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Victoria, Australia, **2000**.
56. Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Lorenzen, L. Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised fly ash. *Metallurgical and Materials Transactions B—Process Metallurgy and Materials Processing Science* **1998**, *29* (1), 283–291. <https://doi.org/10.1007/s11663-998-0032-z>.
57. Verma, N. K.; Rao, M. C.; Kumar, S. Effect of Curing Regime on Compressive Strength of Geopolymer Concrete. *Conference Series Earth and Environmental Science* **2022**, *982* (1), 012031. <http://doi.org/10.1088/1755-1315/982/1/012031>.
58. Wang, K.; Lemougna, P.N.; Tang, Q.; Li, W.; He, Y.; Cui, X. Low temperature depolymerization and polycondensation of a slag-based inorganic polymer. *Ceramics International* **2017**, *43*, 9067–9076 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.052>.
59. Wang, R.; Wang, J.; Dong, T.; Ouyang, G. Structural and mechanical properties of geopolymers made of aluminosilicate powder with different SiO₂/Al₂O₃ ratio: Molecular dynamics simulation and microstructural experimental study. *Constructions and Building Materials* **2020**, *240*, 117935. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117935>.
60. Wei, B.; Zhang, Y.; Bao, S. Preparation of geopolymers from vanadium tailings by mechanical activation. *Construction and Building Materials* **2017**, *145*, 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.234>.
61. Won, J.; Kang, S. Dependence of alkali activator coating on aggregates upon mechanical strength of geopolymer/aggregates composites. *Journal of Ceramic Processing Research* **2017**, *18* (2), 166–171.
62. Yuan, J.; He, P.; Jia, D.; Yang, C.; Zhang, Y.; Yan, S.; Yang, Z.; Duan, X.; Wang, S.; Zhou, Y. Effect of curing temperature and SiO₂/K₂O molar ratio on the performance of

- metakaolin-based geopolymers. *Ceramics International* **2016**, 42, 16184–16190.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.139>.
63. Zhang, S.; Gong, K.; Lu, J. Novel modification method for inorganic geopolymer by using water soluble organic polymers. *Materials Letters* **2004**, 58 (7–8), 1292–1296.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.07.051>.
64. Zhang, Z.H.; Yao, X.; Zhu, H.J. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science* **2009**, 43, 218–223.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.09.003>.