T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UÇUCU KÜLDEN ELDE EDİLEN GEOPOLİMERLERİN METAL DOPLAMA YÖNTEMİYLE ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Hilal ÖZKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Temmuz, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UÇUCU KÜLDEN ELDE EDİLEN GEOPOLİMERLERİN METAL DOPLAMA YÖNTEMİYLE ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Hilal ÖZKAN tarafından hazırlanan tez çalışması 25/07/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Uçucu Külden Elde Edilen Geopolimerlerin Metal Doplama Yöntemiyle Özelliklerinin Geliştirilmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Hilal ÖZKAN

İmza

TEŞEKKÜR

Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda tamamlamış olduğum yüksek lisans tez çalışmam kapsamında benden desteğini, yardımlarını ve sabrını hiçbir zaman esirgemeyen ve bilgisiyle her zaman yol gösterici olan danışmanım Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım kapsamında beni her zaman destekleyen ve her türlü konuda son derece yardımcı olan, fikirleriyle çalışmalarıma ışık tutan Dr. Funda Demir'e en içten teşekkürlerimi iletirim.

Tez çalışmam sürecinde her türlü sorunumda yardımcı olan, tüm tavsiyeleri ve destekleriyle çalışmama katkı sağlayan Arş.Gör. Deniz UYGUNÖZ'e ve Arş.Gör. Enis Muhammet GÜL'e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatta her zaman beni destekleyen aileme ve tüm arkadaşlarıma da çok teşekkür ederim.

Hilal ÖZKAN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ..... **viii**

KISALTMA LİSTESİ ..... **ix**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **x**

TABLO LİSTESİ ..... **xii**

ÖZET ..... **xiii**

ABSTRACT ..... **xv**

1 GİRİŞ **1**

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 10

1.3 Hipotez 11

2 JEOPOLİMER MALZEMELER **12**

2.1 Jeopolimer Malzemelerin Doğası 12

2.1.1 Geleneksel Jeopolimer Sentez Reaksiyonları 14

2.1.2 Köpüklü Jeopolimer Sentez Reaksiyonları 17

2.2 Jeopolimer Malzemelerin Üretimi 20

2.2.1 Alüminasilikat Türü 22

2.2.2 Alkali Aktivasyon Ortamı 24

2.2.3 Sentez Koşulları 25

2.2.4 Kürleme Parametreleri 26

2.2.5 Köpükleştirme Ajanı 26

2.3 Jeopolimerlerin Kullanım Alanları 26

3 SU KİRLİLİĞİ VE BOYAR MADDE GİDERİMİ **28**

3.1 Filtrasyon Teknolojisi 29

3.2 Ters Ozmoz Teknolojisi 30

3.3 Flokülasyon Teknolojisi 31

3.4 Oksidasyon 31

3.5 Ozonlama 32
3.6 Elektroliz 32
3.7 Biyolojik Parçalama 33
3.8 Adsorpsiyon 33
4 ADSORPSİYON PROSESİ 35
4.1 Adsorpsiyon Türleri 36
4.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon 37
4.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon 37
4.1.3 İyon Değişimi 38
4.2 Adsorpsiyon İzotermleri 38
4.2.1 Langmuir İzotermi 41
4.2.2 Freundlich İzotermi 41
4.2.3 Temkin İzotermi 42
4.2.4 Dubinin- Radushkevich (D-R) izotermi 42
4.3 Adsorpsiyon Kinetiği 42
4.4 Adsopsiyonu Etkileyen Faktörler 43
4.4.1 Karıştırma Hızı 43
4.4.2 pH 43
4.4.3 Sıcaklık 43
4.4.4 Yüzey Alanı 44
4.4.5 Adsorban ve Adsorbent Malzeme Özellikleri 44
5 LİTERATÜR ÇALIŞMALARI 45
6 MATERYAL VE METHOD 49
6.1 Kullanılan Hammadde ve Kimyasallar 49
6.1.1 F Tipi Uçucu Kül 49
6.1.2 Alkali Çözelti 49
6.1.3 Metal Tozları 49
6.1.4 Metilen Mavisi 49

6.2 Method 49
6.2.1 Hammadde ve Kimyasalların Hazırlanması 49
6.2.2 Jeopolimer Sentezi 50
6.2.3 Kürleme 50
6.2.4 Yıkama 50
6.2.5 Adsorpsiyon İşlemi 51
7 DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA 52
7.1 Uçucu Kül Karakterizasyonu 52
7.2 1. Grup Jeopolimer Sentezleri Analiz Sonuçları 55
7.3 2. Grup Jeopolimer Sentezleri Analiz Sonuçları 62
7.4 Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları 67
8 SONUÇLAR 74
KAYNAKÇA 76

SİMGE LİSTESİ

q_m	Adsorbentin Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi
C_0	Başlangıç Konsantrasyonu
q_e	Dengedeki Adsorpsiyon Kapasitesi
K_T	Denge Bağlanma Sabiti
C_e	Denge Konsantrasyonu
K_F	Freundlich Denge Sabiti
K_L	Langmuir Denge Sabiti
b	Temkin İzoterm Sabiti

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Jeopolimerin aktivasyon sürecinin grafiksel gösterimi 5
Şekil 2.1 3 boyutlu Si-O-Al bağları içeren jeopolimer yapısı 13
Şekil 2.2 Jeopolimerleşme Aşamaları 14
Şekil 2.3 Jeopolimer üretimi için kullanılabilecek alüminasilikat malzemeler ve alkali aktivatörlerin diyagramı 21
Şekil 3.1 Su Saflaştırma Yöntemleri 29
Şekil 4.1 Adsorpsiyon denge konsantrasyonuna göre adsorpsiyon grafikleri 38
Şekil 4.2 Adsorpsiyon izotermlerinin kısmi basınca göre sınıflandırılması 40
Şekil 7.1 Uçucu Kül XRD Analizi Grafiği 52
Şekil 7.2 Uçucu Kül FTIR Analizi Grafiği 53
Şekil 7.3 Uçucu Kül SEM Analizi (400x) 53
Şekil 7.4 Uçucu Kül EDAX Grafiği 54
Şekil 7.5 Uçucu Kül DTA/TG Analizi 54
Şekil 7.6 % 0,05 Al doplanmış 1. grup jeopolimer için FTIR grafiği 56
Şekil 7.7 % 0,1 Al doplanmış 1. grup jeopolimer için FTIR grafiği 57
Şekil 7.8 % 0,2 Al doplanmış 1. grup jeopolimer için FTIR grafiği 58
Şekil 7.9 % 0,5 Zn doplanmış 1. grup jeopolimer için FTIR grafiği 59
Şekil 7.10 % 1 Zn doplanmış 1. grup jeopolimer için FTIR grafiği 60
Şekil 7.11 % 2 Zn doplanmış 1. grup jeopolimer için FTIR grafiği 61
Şekil 7.12 14M NaOH kullanılarak aktifleştirilmiş %1 Zn katkılı jeopolimer numunesi FTIR grafiği 62
Şekil 7.13 Yüksek alkali NaOH + Na_2SiO_3 çözeltileri ile aktifleştirilen %1 Zn katkılı jeopolimer numunesi FTIR grafiği 63
Şekil 7.14 Yüksek alkali NaOH + Na_2SiO_3 çözeltileri ile aktifleştirilen %0 Zn katkılı jeopolimer numunesi FTIR grafiği 64
Şekil 7.15 14M NaOH kullanılarak aktifleştirilmiş %1 Zn katkılı jeopolimer numunesi XRD grafiği 65
Şekil 7.16 Yüksek alkali NaOH + Na_2SiO_3 çözeltileri ile aktifleştirilen %1 Zn katkılı jeopolimer numunesi XRD grafiği 65
Şekil 7.17 Yüksek alkali NaOH + Na_2SiO_3 çözeltileri ile aktifleştirilen %0 Zn katkılı jeopolimer numunesi XRD grafiği 66
Şekil 7.18 Standart çözeltilerle hazırlanan adsorpsiyon eğrisi 67
Şekil 7.19 Değişen adsorbent miktarlarına göre adsorpsiyon verimi 68

Şekil 7.20 Değişen metilen mavisi konsantrasyonlarına göre verim grafiği 69
Şekil 7.21 Dengedeki çözelti konsantrasyonuna (Ce) karşı adsorplanan çözelti konsantrasyonu eğrisi (Ca) 69
Şekil 7.22 Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği 71
Şekil 7.23 Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği 72

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Atık malzemelerin sulardan uzaklaştırılması için kullanılan geleneksel yöntemler 8

Tablo 1.2 Atıkların sulardan ayrıştırılmasında kullanılan yöntemlerin avantajları ve dezavantajları 9

Tablo 2.1 Alüminosilikat malzemelerin jeopolimerlere dönüştürülmesi sırasındaki reaksiyon kimyası 16

Tablo 7.1 Uçucu Kül XRF Analiz Sonuçları 52

Tablo 7.2 FTIR grafiği bağ tipleri 55

Tablo 7.3 Langmuir izoterm parametreleri 70

Tablo 7.4 Freundlich izotermi parametreleri 71

Tablo 7.5 Temkin izotermi için hesaplanan parametreler 72

ÖZET

Uçucu Külden Elde Edilen Geopolimerlerin Metal Doplama Yöntemiyle Özelliklerinin Geliştirilmesi

Hilal ÖZKAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Jeopolimerler inşaat, yangın koruyucu malzeme üretimi, adsorpsiyon yoluyla su arıtımı gibi çok çeşitli alanlarda kullanılan aluminasilikat yapılı bileşiklerdir. Geniş kullanım alanları ve kolay sentez yöntemi sayesinde son yıllarda jeopolimer konusuna olan ilgi hızla artmaktadır.

Jeopolimerler kaolin gibi doğal minerallerden sentezlenebildiği gibi, uçucu kül ve yüksek fırın cürufu gibi endüstriyel atıklardan da sentezlenebilmektedir. Uçucu küller, pulverize kömürün termik santralin kazanlarında yakılması sırasında baca gazlarındaki taneciklerin elektrofiltrelerde tutulmasıyla oluşan alumina ve silikat içeriği yüksek yapılardır. Bu çalışmada uçucu külden elde edilen jeopolimerlere Zn ve Al metalleri doplayarak yüzey genişliği arttırılmış jeopolimer üretilmesi ve üretilen bu jeopolimerin metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanımının araştırılması amaçlanmıştır. Jeopolimerin metalle reaksiyonu sonucu yapıdan gaz çıkışı ile birlikte daha homojen ve yüksek yüzey alanına sahip gözenekli jeopolimerlerin elde edilmesi sağlanmıştır. Jeopolimer numunelerinin karakterizasyonu için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Brunauer, Emmet ve Teller Yüzey Alanı Ölçümü (BET) ve X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi (XRD) analizleri kullanılmıştır. Elde edilen jeopolimer malzemelerin yüzey genişlikleri incelenmiş ve elde edilen optimum jeopolimer numunesi ile metilen mavisi adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında 150 ppm'lik çözeltide, maksimum adsorbent miktarı kullanıldığında 88.9% oranında adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları için en

uygun adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermi olduğu belirlenmiştir (R^2=0.9962).

Bu yüksek lisans çalışması sonucunda hem uçucu külün kullanışlı bir ürüne dönüştürülmesi, hem de metilen mavisi adsorpsiyonu için oda koşullarında ve kolay bir sentez yöntemiyle üretilen alternatif bir malzeme elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Jeopolimer, metal doplama, adsorpsiyon, metilen mavisi

ABSTRACT

Improving Properties Of Fly Ash Based Geopolymers By Using Metal Dopped Method

Hilal ÖZKAN

Department of Chemical Engineering

Master Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Geopolymers are aluminasilicate compounds used in various fields such as construction, water purification by adsorption, and production of fire protection materials. Thanks to its wide range of applications and easy synthesis, interest in geopolymer has been increasing rapidly in recent years.

Geopolymers can be synthesized from both natural minerals such as kaolin and industrial wastes such as fly ash and blast furnace slag. Fly ash is a structure with high alumina and silicate content which is formed by keeping the particles of flue gases in the electrofilters during the combustion of pulverized coal in the boilers of the thermal power plant. In this study, it was aimed to produce geopolymer with increased surface width by doping Zn and Al metals to geopolymers obtained from fly ash and to investigate the use of this produced geopolymer in methylene blue adsorption. As a result of the reaction of the geopolymer with the metal, it is ensured that more homogeneous and high surface area porous geopolymers are obtained by the gas releasing from the structure. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Brunauer, Emmet and Teller Surface Area Measurement (BET) and X-Ray Diffraction Spectroscopy (XRD) analyzes were used for the characterization of the geopolymer samples. The surface widths of the obtained geopolymer materials were examined and methylene blue adsorption was carried out with the optimum geopolymer sample obtained. Within the scope of adsorption studies, 88.9% adsorption efficiency was obtained when the maximum amount of adsorbent was used in 150 ppm solution. Langmuir isotherm was determined to be the most suitable adsorption isotherm for adsorption studies (R^2=0.9962).

As a result of this Master's Thesis study, it has been provided that both the conversion of fly ash into a useful product and producing an alternative material which is produced under room conditions and with an easy synthesis method for the adsorption of methylene blue.

Keywords: Geopolymer, metal doping, adsorption, methylene blue

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Jeopolimerler, ilk kez Joseph Davidovit tarafından yetmişli ve seksenli yılların başında geliştirilen ve polimerik olarak tanımlanan yapılardır (Amin vd., 2016). Jeopolimer kelimesinin başında bulunan "Jeo" öneki, polikondenzasyon reaksiyonu ile bağlayıcı bir malzeme oluşturmak üzere bir alkalin çözeltisi ile reaksiyona giren ve temi jeolojik malzemelere dayanan inorganik alüminosilikat malzemeden kaynaklanmaktadır (Yun-Ming vd., 2016). Jeopolimerler ilk olarak Portland Çimentosunun maliyetli üretimine karşın önemli bir alternatif bağlayıcı bileşen olduğu düşünülerek geliştirilmiş malzemelelerdir (Selmani vd., 2017). Aynı zamanda bu malzemelerin Portland çimentosuna göre klorür ve sülfat maruziyetine karşı daha da dayanıklı olduğu tespit edilmiştir (Peyne vd., 2017).

Jeopolimerlerin ilk geliştirildikleri yıllarda sentezleri genellikle kaolinit minerali ile yapılmıştır. Sonraları ise metakaolin, yani yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmiş kaolin, ile yapılan çalışmalar artış göstermiştir. Doğal minerallerin yanında jeopolimerlerin, kül, cüruf, atık cam, bakır madeni atığı gibi endüstriyel atıklardan da sentezlenebileceği düşünülmüş ve bu yönde araştırmalar gerçekleştirilmiştir (Yun-Ming vd., 2016). Bu da jeopolimer malzemelerin kullanım alanlarının daha da genişlemesine olanak tanımıştır.

Jeopolimerler malzemelerin dikkat çeken en önemli avantajı üretimi sırasında CO_2 emisyonları olmadan düşük işlem sıcaklığına sahip olmaları ve oda sıcaklığında sertleşebilmelerdir. Böylece çevre dostu yenilikçi malzeme türü olarak pek çok alanda alternatif bir malzeme olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptirler. Bunun yanısıra jeopolimer malzemelerin yanmaya karşı dirençli ve toksik etki göstermeyen malzemeler oldukları görülmüştür (Jiang vd., 2020). Öne çıkan bu olumlu özellikleri sayesinde jeopolimer teknolojisi, refrakter filtreler, ısı ve akustik izolasyon için hafif paneller, düşük maliyetli seramikler ve yangından korunma yapıları gibi farklı uygulama alanlarında ilgi çekici bir teknolojidir (Toniolo ve Boccacini, 2017).

Jeopolimerler jeopolimerizasyon reaksiyonundan kaynaklanan özel bir ağ yapısına sahiptirler ve bu özellik onları yüzeyleri kaplamak ve korumak için oldukça avantajlı kılmaktadır. Genellikle yüksek mekanik mukavemete, kimyasal stabiliteye, su geçirmezliğe ve termal dirence sahiptirler (Jiang vd., 2020). Alüminosilikat bazlı polimerler olarak da nitelendirilebilen jeopolimerlerin aşırı koşullar altında bile yapısını sabit tutarak, bozulmadan koruyabileceği öngörülmektedir. Geleneksel çimento, seramik ve organik polimerlerle karşılaştırıldığında jeopolimerler, farklı uygulama alanlarında pek çok geliştirilebilir avantajlara sahiptir. Bu özelliklerden bazıları aşağıda açıklanmıştır.

a) Mekanik dayanımı

Jeopolimerlerin mekanik özelliği, seramiklere benzer olan Si-O-Al üç boyutlu ağ yapısından kaynaklanmaktadır. Geleneksel Portland çimentosu, düşük mukavemetli kimyasal bağ (van der waals bağı, hidrojen bağı) içeren yapısı nedeniyle yüksek basınç altında kolayca kırılabilmektedir. Ancak jeopolimerlerin yapısı düşük mukavemetli bağlara bağlı değildir ve bu nedenle nispeten yüksek bir mekanik dayanımı vardır (Ji ve Pei, 2019). Jeopolimerizasyon reaksiyonu sırasında kullanılan alüminasilikat tipinin ve alkali çözelti tipinin elde edilen ürünün mekanik direnci üzerinde büyük bir etkisi vardır. Farklı alkali çözeltilerin birara kullanılmasıyla jeopolimerin daha kompakt ve yoğun bir matris oluşturarak mekanik özelliklerinin geliştirilmesi sağlanabilmektedir (Lu vd., 2022). Alkali çözeltilerin yanısıra asit kullanılarak aktifleştirilmiş jeopolimer malzemelerde de yüksek bir mekanik direç elde edildiği görülmüştür. Aynı zamanda asit kullanılarak aktifleştirilmiş jeopolimerde sıcaklık direncinin daha fazla olduğu kaydedilmiştir (Cong ve Cheng, 2021).

b) Kimyasallara ve yüksek sıcaklıklara karşı direnç

Jeopolimelerler genellikle zeolit benzeri mineraller içeren inorganik malzemelerden oluşur. Bu yapıların, organik polimerler gibi yaşlanma sorunu olmamasının yanı sıra, Portland çimentosuna kıyasla farklı sert çevresel koşullara karşı daha toleranslı olduğu görülmektedir. Jeopolimelerin yapısında bulunan Si-O ve Al-O, hidroflorik asit dışındaki diğer asitlerle nadiren reaksiyona girer ve bu da jeopolimer malzemelerin kimyasallardan kaynaklı korozif etkilere karşı direçli olmalarını

sağlamaktadır (Ji ve Pei, 2019). Buna ek olarak, jeopolimerin ağ yapısının, yüksek sıcaklık altında da stabil olduğu görülmüştür. Kürleme sıcaklıkları, jeopolimelerin sert çevresel koşullara karşı direçli olması üzerinde etkili olan önemli bir parametredir. Araştırmacılar, ısıl işleme tabi tutulan jeopolimerler için farklı faz değişiklikleri gerçekleşebildiğini belirtmişlerdir. Ancak genel olarak elde edilen sonuçlara göre, jeopolimerler kimyasal olarak kararlı bir yapıya sahiptir ve yüksek sıcaklık gibi sert koşullara maruz kaldıklarında bozulmaya uğramamaktadırlar (Lahoti vd., 2019). Bunların yanısıra düşük ısı iletkenliği ve yüksek ısı yalıtımı, jeopolimerlerin iyi bir ısı yalıtım malzemesi olarak da değerlendirilebileceğini göstermektedir (Ji ve Pei, 2019).

a) Hızlı kürleşme hızı ve yüksek arayüzey bağ kuvveti

Hızlı jel oluşumu ve dehidrasyon işlemi ile jeopolimer malzemelerin, sıklıkla kullanılan malzemelere kıyasla erken yaşta bile yüksek bir mukavemete sahip olabildikleri görülmüştür. Geleneksel çimento ve agrega ara yüzü arasında üretilen ve ara yüzey bağlayıcı kuvvet kararsızlığına neden olan bir kristalleşme geçiş bölgesi vardır. Buna karşılık jeopolimer ise agregaya sıkıca bağlanabilme özelliğine sahiptir (Ji ve Pei, 2019).

b) Düşük maliyetli ve kapsamlı kaynaklar

Jeopolimerin temel bileşenleri silisyum, alüminyum ve oksijendir. Bunların yerkabuğundaki içerikleri sırasıyla %26,3, %7,73 ve %48,6'dır. Bu mineraller bolca bulunduğundan kolayca temin edilebilirdir ve düşük maliyetlidir. Ayrıca, jeopolimerin ana bileşeni kaolin bazlı mineraller ve benzer elementlerden oluşan endüstriyel atıklardır. Bu da jeopolimer malzemelerin kaynaklarının hem ucuz hem de çeşitli olmasına olanak sağlar.

c) Geometrik ağ yapısı

Jeopolimerlerin yapısında bulunan silisyum tetrahedral grubu ($Si(OH)^{4-}$) ve alüminyum tetrahedral grubu ($Al(OH)^{4-}$) halka halinde birleşerek zincir yapıları oluşturur ve sonunda kapalı, kafes boşluğu gibi bir yapı meydana gelir. Yapı ve yapsının sahip olduğu özellikler bakımından zeolite oldukça benzerler, ancak mikro yapı olarak bakıldığında Si ve Al atomlarından oluşan amorf bir yapıya sahip

oldukları görülür (Padmapriya vd., 2022). Bu yapılarından dolayı jeopolimer malzemeler, yapı malzemelerinde, nükleer atık bertarafında, ağır metal immobilizasyonunda ve yeni inorganik membran üretiminde kullanılmaya oldukça elverişlidir (Siyal vd., 2018).

d) Düşük kaynak tüketimi ve düşük CO_2 emisyonu

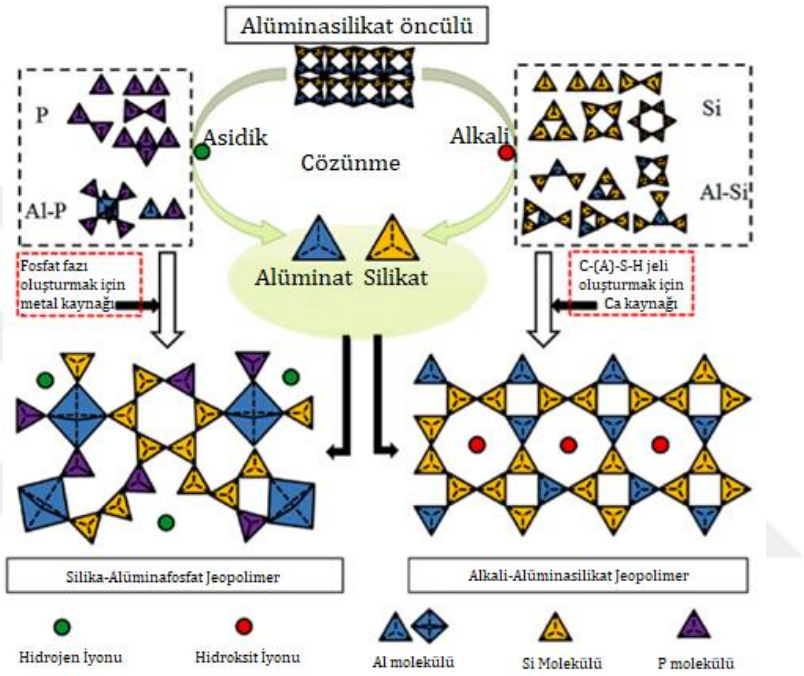
Jeopolimer üretiminde sıklıkla kullanılan bir malzeme olan kaolinin, metakaolin formuna dönüşmesi için gerekli kalsinasyon sıcaklığı (500–800 °C), kullanılacağı sektöre bağlı olarak pek çok alternatif malzemeye göre daha düşüktür. Nitekim jeopolimer malzemeler kalsinasyona gerek duyulmayan farklı malzemelerden de üretilebilmektedir. Bunlardan başlıcaları, kaolin (Aziz vd., 2021) ve diatomit (Bagci vd., 2017) gibi doğal mineraller ve uçucu kül (Lu vd., 2022), yüksek fırın cürufu (Aziz vd., 2020), kırımızı çamur (Luo vd., 2021), silis dumanı (Tian vd., 2019) ve çeşitli maden atıkları (Demir ve Derun, 2019) gibi endüstriyel atıklardır. Jeopolimer malzemelerin düşük sıcaklıklarda üretilebilmeleri ve düşük kalsinasyon sıcaklıklarında kalsinasyonun gerçekleştirilebilmesi sürdürülebilir kalkınma için büyük önem taşımaktadır. jeopolimer üretiminin, %80 enerji tasarrufu sağlayabildiği ve CO_2 emisyonunu yaklaşık %50-80 oranında azalttığı bilinmektedir.

Yukarıda da açıklandığı üzere, jeopolimerlerin sahip olduğu pek çok farklı özellik olduğu ve bunların geliştirilerek halihazırda kullanılan malzemelere alternatif olarak çevre dostu bir malzeme elde edilebileceği açıkça görülebilmektedir. Jeopolimerlerin hem düşük enerji gerektirmesi hem de kolay sentez yöntemleri bu malzemelerin oldukça ilgi çeken bir malzeme grubu olmasına yol açmıştır.

Jeopolimer malzemelerin sentezleri için iki yol vardır. Bunlardan ilki sodyum veya potasyum hidroksit gibi alkali bir çözelti içerisinde alüminasilikat malzemelerin çözünmesi ile gerçekleştirilir. Elde edilen yapı proses parametrelerine göre değişen oranlarda amorf ve kristal fazlar içerebilmektedir. Alkali çözeltide kullanılan katyon sodyum iyonu (Na^+) olduğunda oda sıcaklığında amorf malzeme elde edilirken oda sıcaklığı yerine 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara maruz bırakıldıklarında zeolite benzeri kristal yapıda bir malzeme elde edilir. Kullanılan katyon potasyum iyonu (K^+) olduğunda ise bu kristal form 1000 °C'nin üzerinde elde edilir (Sanchez Diaz

vd., 2022). Genellikle düşük sıcaklıklarda üretilmeleri tercih edildiğinden jeopolimerlerin amorf bir yapıya sahip oldukları söylenebilir.

Bunun yanısıra son yıllarda ilgi çeken diğer bir yöntem de jeopolimerleşmenin fosforik asit kullanılarak asidik bir ortamda gerçekleştirilmesidir. Asidik ortamda aktifleştirilerek üretilen jeopolimer malzemelerde de yüksek mekanik direç elde edilebildiği görülmüştür (Cong ve Cheng, 2021). Şekil 2.1'de jeopolimerizasyon işleminin grafiksel olarak gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.1 Jeopolimerin aktivasyon sürecinin grafiksel gösterimi (Jiang vd., 2020)

Jeopolimerleşme için alkali çözeltinin molaritesi önemli bir parametredir. Artan molariteyle birlikte alüminasilikat malzemenin çözünmesi artar ancak yüksek molaritelerde jeopolimer yapısında bulunan tetrahedral bağların zayıflaması meydana gelebilmektedir. Bu nedenle kullanılacak malzemelere ve seçilen proses tipine göre uygun molaritede alkali çözelti kullanılmalıdır. Jeopolimerleşme için 8-16 mol/L arasında bir değer seçilebileceği belirtilmektedir (Jiang vd., 2020).

Jeopolimer malzemelerin üretimi sırasındaki kritik parametrelerin değiştirilmesi, benzer yapıdaki hammaddelerin kullanılması ile farklı tiplerde ve farklı özelliklerde jeopolimer malzeme elde edilmesi mümkündür. Bu noktada jeopolimerlerin

kullanım amacına yönelik olarak hammadde seçimi ve kritik parametrelerinin de bu yönde belirlenmesi gerekmektedir.

Günümüzde artan çevre kirliliği ile birlikte mevcut yöntemlere göre daha verimli, ucuz, geri dönüştürülebilir ve çevre dostu teknolojilerin geliştirilmesi konusundaki çalışmalara ihtiyaç artmıştır. Dünya'daki artan küresel ısınmanın etkileri ve Orta Asya'daki hızlı nüfus artışına bağlı olarak gıda ve enerji taleplerinde artış meydana gelmiştir. Bundan dolayı, bu bölgelerdeki su kaynakları da bu durumdan olumsuz yönde etkilenmektedir (Ruan vd., 2020). Su kalitesi, bir bölgedeki canlılar için kritik önem taşıyan bir parametredir. Bu bağlamda en önemli çevre sorunlarından birini su kirliliğinin oluşturduğu bilinen bir gerçektir. Hem endüstriyel üretimin artması hem de dünya üzerindeki nüfusun artması, ortaya çıkan atık su miktarının da giderek artmasına yol açmaktadır. Çoğu tarımsal, endüstriyel ve evsel atıklar doğrudan akarsulara deşarj edilmektedir. Arıtılmamış endüstriyel atık suların deşarjı, gübre ve pestisit içeren tarım alanlarından gelen kirli sular, ilaç atıkları ve su kaynaklarına dökülen evsel atıklar canlılar üzerinde önemli olumsuz etkilere neden olmaktadır (Sirajudheen vd., 2021).

Bu sebeple hem çevre dostu hem de verimli su arıtımı yöntemlerinin geliştirilmesi son yıllarda gittikçe önem kazanan konulardan biridir.

Sudaki ana kirleticiler iki kategoriye ayrılmaktadır (Hasanpour ve Hatami, 2020):

1) Organik kirleticiler

2) İnorganik kirleticiler

Sudaki organik atıkları deterjanlar, gıda işleme atıkları, böcek ve bitki ilaçları, benzil, dizel yakıtları, motor yağları, hidrokarbonlar, hijyen ve kozmetik atıklar oluşturmaktadır. Cıva (Hg), krom (Cr) ve bakır (Cu) gibi ağır metal iyonları ve nitratlar, sülfitler ve fosfatlar gibi metal olmayan iyonlar ise inorganik atıkları oluşturmaktadır (Hasanpour ve Hatami, 2020).

Bunların yanı sıra atık suda bulunan boyar maddeler de sudaki kirletici kaynaklarından bir tanesidir. Boyalar, tekstil, ilaç, deri tabaklama, tarım, kağıt üretimi, gıda, ilaç, renkli fotoğrafçılık, saç boyama, kozmetik, ahşap boyama, fotoğrafçılık, elektrokimyasal hücreler, kimyasal ve biyolojik araştırmalar olmak

üzere pek çok sektörde sıklıkla kullanılmaları nedeniyle günlük yaşamda önemli bir role sahiptir. Araştırmalara göre, dünya çapında yılda yaklaşık 450,000 ton boya maddesi üretilmektedir ve farklı endüstrilerde yaklaşık 40,000 çeşit sentetik boya maddesi kullanılmaktadır. Tekstil endüstrileri, üretilen boyaların en çok kullanıldığı sektördür. Üretilen boyaların yaklaşık %65'ini kullanmaları sebebiyle boyaların en büyük tüketicisi konumundadır (Sirajudheen vd., 2021).

Metil menekşesi, malahit yeşili ve metilen mavisi gibi boyalar, boyama ve tekstil endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu boya türleri suda yüksek oranda çözünür ve çok düşük konsantrasyonlarda bile insan sağlığı üzerinde çeşitli sorunlara neden olabilir. Örneğin; Metil menekşesi organizmalar için toksik bir özellik göstermektedir ve suda oldukça kararlı bir formdadır. İnsan gözlerini ve cildini kolayca tahriş edebileme özelliğine sahiptir (You vd., 2022). Malahit yeşili suda kararlı halde bulunan diğer bir boyar madde türüdür. İnsanların malahit yeşili boyar maddesine doğrudan ya da dolaylı maruz kalması mutajenez, solunum sorunları, karsinojenez ve kromozomal kırılma ile sonuçlanabilir (Pathy vd., 2022). En sık kullanılan boyalardan biri olan metilen mavisi ise körlüğe, solunum sıkıntısına ve karın rahatsızlıklarına neden olduğu bilinen katyonik bir boya türüdür (Novais vd., 2018). Boyaların insan sağlığını tehdit eden olası sorunları azaltmak ve ekosistemleri korumak için atık sulardan boya giderimi oldukça önemlidir (You vd., 2022).

Boyaların optik yöntemlere veya oksidanlara karşı bozunmaması ve stabilitesi, boyanın uzaklaştırılması için uygun yöntemin seçimini zorlaştırmaktadır (Sirajudheen vd., 2021).

Ağır metaller, boyalar ve diğer kirleticilerin sulardan ayrılması için pek çok yöntem mevcuttur. Bunlardan bazıları iyon değişimi, süper kritik sıvı ekstraksiyonu, adsorpsiyon, filtrasyon, elektrodiyaliz, çökeltme, mikrobiyal sistem, elektrokimyasal proses, gelişmiş oksidasyon prosesi ve membran biyoreaktörleri, pıhtılaşma-flokülasyon, kimyasal çökeltme, yüzdürme ve ters osmoz gibi çeşitli tekniklerdir. Atıkların sulardan uzaklaştırılması için kullanılan geleneksel yöntemler Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1 Atık malzemelerin sulardan uzaklaştırılması için kullanılan geleneksel yöntemler (Zhu vd., 2020)

Kategoriler	Yöntemler
Fiziksel Yöntemler	Adsorpsiyon
	Ters ozmoz membranı
	Nanofiltrasyon
	Ultrafiltrasyon
	İyon değişimi
	Çözücü ekstrasyonu
Kimyasal Yöntemler	Nötralizasyonla çökeltme
	Çözünmeyen tuz çökelmesi
	Ferrit çökelmesi
	Elektrodepozisyon
	Elektroliz
	Elektrik flokülasyonu
	Elektrodializ
Biyolojik Yöntemler	Fitoremediasyon
	Biyoflokülasyon
	Biosorpsiyon
	Biyolojik çökeltme
	Biyotransformasyon

Su arıtımında seçilecek yöntemler belirlenirken uzaklaştırılmak istenen atık türüne, sudaki kirlilik miktarına, su arıtımının yapılacağı ortamın fiziksel şartlarına ve kapasitesine, seçilecek prosesin kolay uygulanabilir, sürdürülebilir, düşük maliyetli olmasına, atık olarak yan ürün çıkarıp çıkarmamasına ve çevreye karşı temiz bir proses olmasına dikkat edilir. Bu noktada su arıtımının farklı aşamalarında birden fazla prosesin birlikte kullanılması mümkündür. Kullanılan tüm tekniklerin pek çok avantajları ve dezavantajları mevcuttur. Tablo 1.2'de genel olarak kullanılan yöntemlerin avantajları ve dezavantajları açıklanmıştır.

Tablo 1.2 Atıkların sulardan ayrıştırılmasında kullanılan yöntemlerin avantajları ve dezavantajları (Zhu vd., 2020)

Yöntemler	Avantajlar	Dezavantajlar
Oksidasyon	Hızlı proses	Yüksek enerji maliyeti ve yan ürünlerin oluşması
İyon değişimi	Geniş kitlede ağır metallerin iyi düzeyde ayrışması	Absorbentlerin yenilenmesi ve bertarafı gereklidir.
Membran filtrasyon teknolojileri	Ağır metallerin iyi düzeyde ayrışması	Pahalı olması ve yoğun çamur üretiminin meydana gelmesi
Adsorpsiyon	Esneklik ve basit tasarıma sahip olması, kullanım kolaylığı ve toksik kirletici maddelere karşı duyarsızlık	Adsorbanlar yenileme gerektirir.
Koagulasyon/Flokülasyon	Ekonomik olarak uygun olması	Yüksek çamur üretimi ve büyük partikül oluşumu
Elektrokimyasal uygulamalar	Belirli metal iyonları için etkili olması ve hızlı bir prosese sahip olması	Yüksek enerji maliyeti ve yan ürünlerin oluşumu
Ozonlama	Gaz halinde uygulanması: Hacim değişikliği	Kısa yarı ömre sahip olması
Fotokimyasal ayrışma	Herhangi bir çamur üretiminin olmaması	Yan ürünlerin oluşumu
Işınlama	Lab ölçeğinde etkilidir.	Çok miktarda çözünmüş O_2 gerektirmektedir.
Elektrokinetik koagülasyom	Ekonomik olarak uygun	Yüksek çamur üretimi
Fentons reaktifleri	Çeşitli atıklar üzerinde etkilidir ve hidrojen peroksiti etkinleştirmek için enerji girdisi gerektirmez.	Çamur üretimi
Biyolojik uygulamalar	Bazı metallerin ayrıştılmasında etkilidir.	Henüz ticari olarak yaygınlaştırılmamıştır.

Adsorpsiyon ise verimli olması, basit bir prosedüre sahip olması ve ekonomik olması nedeniyle ağır metallerin, boyaların ve diğer kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılmasında en yaygın olarak kullanılan tekniktir. Aktif karbon, yüksek yüzey alanı, stabilitesi ve dayanıklılığı nedeniyle atık sudan kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında en yaygın olarak kullanılan adsorbenttir (Siyal vd., 2018). Ancak yüksek üretim maliyeti sebebiyle bu alanda kullanılabilecek alternatif malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tezin amacı, jeopolimer malzemelerin metal doplama ile üretim yönetiminin geliştirilmesi ve bu sayede yüzey alanının arttırılarak atık su arıtımında kullanılmaya uygun bir adsorban malzeme elde etmektir. Jeopolimer üretiminde, kullanılması planlanan hammadde ise her yıl termik santrallarden tonlarca atık olarak çıkan bu sebeple depolanması ve bertarafı zor olan uçucu küldür. Bu sayede uçucu külün yararlı bir ürüne dönüştürülerek kullanılabilmesi sağlanmıştır. Bu çalışma ile hem atıksu arıtımında kullanılmak üzere adsorpsiyon kapasitesine sahip bir malzeme elde edilmesi hem de bu malzemenin jeopolimerlerin kolay bir üretim yöntemiyle endüstriyel atıklardan sentezlenmesi planlanmıştır. İlgili adsorbent malzemenin sentezi için jeopolimere metal doplanması ile köpüklü jeopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Metal doplama için Zn ve Al metalleri kullanılmıştır. Bu çalışmayla birlikte metal doplama yönteminin incelenmesi ve kritik parametrelerin belirlenerek elde edilen ürünün geliştirilmesi sağlanmıştır. Jeopolimerlerin oda koşullarında sentezi gerçekleştirilmiş ve oda koşullarında kürlenmesi sağlanarak hem üretim prosesinde enerji tasarrufunun sağlanması hem de üretim maliyetinin azaltılması sağlanmıştır. Bu kapsamda atık sulardan adsorpsiyonla boyar madde giderimi için hem maliyeti düşük hem de kolay bir üretime sahip bir malzeme geliştirilmesi amaçlanmıştır. Metal doplamayla elde edilmiş jeopolimer malzemelerin metilen mavisi adsorpsiyonunun incelenmesi, adosprsiyonun max. verimle gerçekleştiği uygun konsantrasyonların bulunması ve adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi bu çalışma kapsamında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar kapsamında jeopolimer malzemelerin adsorpsiyonda kullanımı incelenmiş ve bu alanda kullanımının yaygınlaştırılması için yapılacak çalışmalara ışık tutulmuştur.

1.3 Hipotez

Köpükleştirme yöntemiyle jeopolimer malzemeye metal doplayarak yüzey alanlarının arttırılması sonrası elde edilen malzemenin metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılabilecek uygun yapıda bir adsorbent malzeme olması beklenmektedir.

2
JEOPOLİMER MALZEMELER

2.1 Jeopolimer Malzemelerin Doğası

Doğal minerallerin ya da yapısında büyük oranda Si ve Al bulunan çeşitli atıkların, kimyasal kompozisyonlarının ve kristal yapılarının çeşitli yöntemlerle değiştirilmesi sonucu üretilen malzemelere "jeopolimer" adı verilir (Dezfouli ve Rangaraju, 2017). Jeopolimer malzemeler için farklı araştırma çalışmalarında, alkali aktifleştirilmiş çimento, alkali seramik (yüksek stabilitesinden dolayı) ve inorganik polimer beton gibi farklı isimlendirmeler de kullanılamaktadır (Barreto ve Costa, 2022).

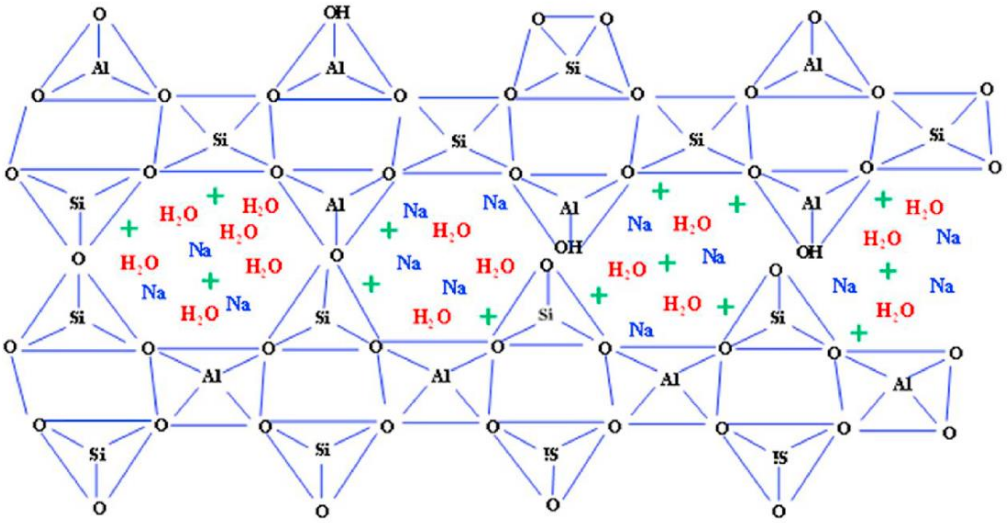
Jeopolimerler inorganik aluminasilikat malzemelerin alkali aktivasyonu ile üretilen malzemelerdir. Alümina silikat malzemeler ise genellikle yer kabuğundan çıkarılan doğal minerallerden ya da çeşitli endüstriyel üretimlerden açığa çıkan atık maddelerden meydana gelmektedir (Kubba vd., 2018).

Jeopolimerler, 3 boyutlu Si-O-Al bağları içerirler (Şekil 2.1). Bu yapılar, Si^{4+} ve Al^{4+} katyonlarının tedrahedral yapılarla oksijen atomlarına bağlanmalarından oluşur. Yapıdaki tüm oksijen atomlarının Si ve Al tarafından paylaşılmasıyla $[SiO_4]^{4-}$ ve $[AlO_4]^{5-}$ tetrahedral zincirler meydana gelir. Yapıda bulunan negatif yük ise alkali çözeltiden gelen Na^+, K^+ ve Ca^{2+} katyon iyonları ile dengelenir (Padmapriya vd., 2022).

Jeopolimerlerin bileşimi ve özellikleri, kullanılan hammaddelerden kaynaklanan kalsiyum, magnezyum, demir vb. gibi safsızlıkların varlığından da etkilenebilmektedir. Örneğin, alkali ortamda demirin mevcut olduğu durumlarda, ferro-alüminosilikat jeli oluşturmak için yapıdaki bazı Al elementlerinin Fe ile yer değiştirmesi gerçeklebilmektedir (Tome vd., 2022).

Yapılarında değişik oranlarda amorf ve kristal fazlar bulunabilmektedir. Yapılarındaki amorf ve kristal fazların oranı çoğunlukla jeopolimerlerin sentez ve kürleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Düşük

sıcaklıklarda amorf fazların, yüksek sıcaklıklarda ise kristal fazların daha yüksek oranda bulunduğu görülmüştür (Sanchez Diaz vd., 2022).



Şekil 2.1 3 boyutlu Si-O-Al bağları içeren jeopolimer yapısı (Taki vd., 2020)

Şekil 2.1'de 3 boyutlu Si-O-Al bağlantılarını gösteren jeopolimer yapısı gösterilmiştir. Jeopolimer malzemelerin en genel kimyasal formülü (2.1) denklemiyle gösterilebilir (Amin vd., 2016):

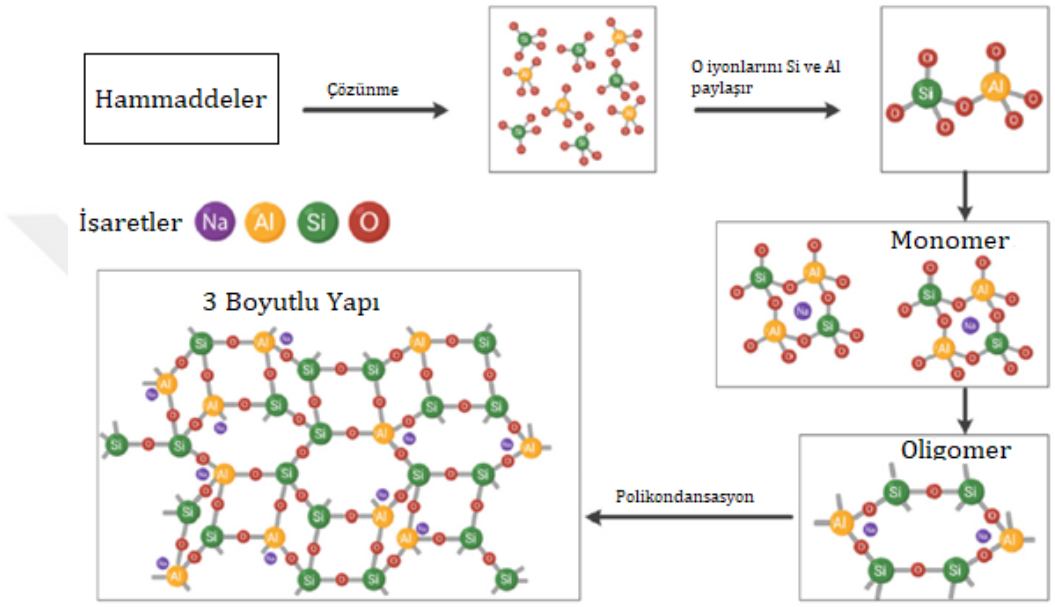
$$Mn[-(SiO_2)_Z - AlO_2 -]n \,.\, wH_2O \qquad (2.1)$$

Bu denklemde M ve n kullanılan alkali katyonu ifade etmektedir. z ise Si:Al molar oranını göstermektedir. Kullanılan alüminasilat malzemeye ve alkali çözeltiye göre farklılık gösterebilmektedir.

Jeopolimer malzemlerin üretilmesi için 2 temel hammadde gereklidir: Alüminasilikat öncülü ve alkali hidroksit. Geleneksel jeopolimer sentezleri bu 2 malzemenin oda koşullarında sentezi ve sonrasında belirli bir süre boyunca belirlenen sıcaklıklarda kürlenmesi aşamalarından oluşmaktadır. Geleneksel sentez yönteminin yanısıra son yıllarda köpüklü jeopolimer üretimi ile ilgili dikkat çekici araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Köpüklü jeopolimer üretim yöntemi, geleneksel jeopolimer üretiminin ana aşamalarını içermesinin yanında kullanılan farklı malzemeler ve fazladan aşamaları ile geleneksel yöntemden farklılıklar göstermektedir.

2.1.1 Geleneksel Jeopolimer Sentez Reaksiyonları

Jeopolimer malzemeler, alümina silikat başlangıç maddesi ile alkali öncülün 25 – 100 °C arasındaki ortam sıcaklıklarındaki reaksiyonu ile sentezlenmektedirler (Salazar vd., 2017). Jeopolimerizasyon reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur (Taki vd., 2020) ve 3 ana aşamadan meydana gelir: Çözünme, jelleşme ve kondezsasyon. Bu aşamalar Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Jeopolimerleşme Aşamaları (Zhang vd., 2020)

Öncelikle, reaksiyon öncüllerinden biri olan güçlü alkali çözeltinin etkisi ile aluminasilikat malzemelerin yapısından serbest AlO_4 ve SiO_4 tetrahedral grupları ayrılır. Daha sonra ayrılan bu tetrahedral gruplar arasında oksijen (O) atomları paylaşılarak daha büyük yapıdaki jeopolimer malzeme oluşturulur. Bu aşamada yapıda jelleşmeler meydana gelmeye başlar ve kondezsayon reaksiyonu ile yapıdan su çıkışı gözlenir. Jelleşmenin ilk aşamasında Al gruplarının daha hızlı çözünmesi sebebiyle meydana gelen yapı daha çok alüminyumca zengin bir yapıdır. Sonrasında silisyumun da çözünmesi ile birlikte yapıda Si oranı artar (Rozek vd., 2019). Oluşan bu jelleşmeler (monomer grupları) da birleşerek daha büyük yapılı oligomer gruplarını oluşturur. Tüm bu süreç tamamlandıktan sonra 3 boyutlu büyük yapılı jeopolimer malzeme oluşur (Siyal vd., 2018). Çözünme işleminin, Si-O-Si ve Si-O-Al yapılarının, alkali aktivatörde bulunan OH^- iyonları ile reaksiyonundan dolayı

zayıflaması sayesinde olduğu düşünülmektedir. Alüminasilikat hammaddesinde CaO içeriğinin bulunması durumunda N-A-S-H ve C-S-H jelleri olmak üzere 2 farklı jelleşme meydana gelir. Yapıdaki Al içeriğine göre C-A-S-H jel yapısının da oluşması mümkündür. Düşük alkali ortamlarda N-A-S-H ve C-S-H jellerinin birarada olmasına karşın yüksek alkali ortamlarında N-A-S-H jelinin baskın olduğu ve bazı kalsiyum bileşiklerinin çöktüğü görülmüştür (Rozek vd., 2019).

Jeopolimerlerin aktifleştirilmesi sırasında asit kullanıldığı durumlarda oluşan jelleşmelerde de buna bağlı olarak farklılık göstermektedir. Asitle aktifleştirilerek üretilen jeopolimerlerde genellikle fosforik asit tercih edilmektedir. Asidik bir ortamda (fosforik asit çözeltisi) elde edilen bu jeopolimerde poli(fosfo-silokso) ağ yapısı elde edilir. Bu yapıda temel olarak Si-O-Si-O-P-O-Si jel yapısı meydana gelir ve fosfat bazlı jeopolimer veya asit bazlı jeopolimer olarak adlandırılır (Bewa vd., 2020). Reaksiyon ortamında, demirin bulunması durumunda fosforik asit ve manyetit (Fe_3O_4) arasında amorf jeller $Fe(H_2PO_4)_2$, $Fe(H_2PO_4)_3$, $FeHPO_4$ ve $Fe_2(HPO_4)_3$ oluşturmak için hızlı reaksiyonlar gerçekleşebilmektedir (Tome vd., 2021).

Alkali aktivatörde bulunan alkali metalin, reaksiyonun çözünme aşamasında bir katalizör gördüğü, yoğunlaşma (jelleşme ve kondenzasyon) aşamasında ise yapısal bir bileşen görevi gördüğü belirtilmektedir (Alsafi vd., 2017). Burada yer alan en karmaşık aşama ise genellikle (Si_2O_5, Al_2O_2)n yapısal bileşiklerin gelişmesine sağlayan, alkali silikatlar ve güçlü alkalilerle alümino-silikat-oksit reaksiyonlarının gerçekleşmesi ve katılaşma/sertleşme mekanizması ile başlar. Bir sonraki adım, alümino-silikat hidroksitlerin (Si_2O_5, $Al_2(OH)_4$) kalsinasyonu ve ardından SiO ve Al_2O yoğunlaşma reaksiyonları ile devam eder (Taki vd., 2020). Jeopolimerizasyon işleminde ana ürün oluşumu için temel reaksiyon şemaları aşağıdaki (2.2) ve (2.3) denklemleriyle gösterilmiştir (Saha vd., 2017):

$$(Si_2O_5.Al_2O_2)_n + H_2O + OH^- \rightarrow Si(OH)_4 + Al(OH)^{4-} \quad (2.2)$$

$$Si(OH)_4 + Al(OH)^{4-} \rightarrow (-SiO-O-Al-O-)_n + 4H_2O \quad (2.3)$$

Jeopolimerizasyonun kimyasal sürecini anlayabilmek için bazı araştırmacılar reaksiyon adımlarını ve jeopolimer fazlarını sınıflandırarak jeopolimerleşme

reaksiyonlarını incelemişlerdir. Tablo 2.1'de reaksiyon adımı ve jeopolimer fazlarına göre reaksiyon tipleri gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Alüminosilikat malzemelerin jeopolimerlere dönüştürülmesi sırasındaki reaksiyon kimyası (Rasaki vd., 2019)

Reaksiyon Adımı	Jeopolimer Fazı	Reaksiyon Mekanizması
Alümina ve silikat yapılarının alüminasikat malzemeden çözünerek ayrılması	(1) Poli(sialat) (2) Poli(sialat-silokso)	(1) $n(Si_2O_5, Al_2O_5) + nH_2O + NaOH \rightarrow n(OH)_3 - Si - O - Al(OH)_3 + Na^+$ (2) $n(Si_2O_5, Al_2O_2 + nSiO_2 + nH_2O + NaOH \rightarrow n(OH)_3 - Si - O - Al^- - O - Si - (OH)_3 + Na^+$
Polikondenzasyon/ Polimerizasyon	(1) Poli(sialat) (2) Poli(sialat-silokso)	(1) $n(OH)_3 - Si - O - Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow (Na^+) - (Si^- - O - Al^- - O-)n + nH_2O$ (2) $n(OH)_3 - Si - O - Al^- - O - Si - (OH)_3 + NaOH \rightarrow (Na^+) - (Si^- - O - Al^- - O - Si^- - O-)n + nH_2O$

Reaksiyon sonunda jeopolimer özelliklerini belirleyen en önemli parametrelerin alkali katyon tipi, Si/Al oranı (Selmani vd., 2017; Peyne vd., 2017) ve aluminasilikat malzeme tipi (Peyne vd., 2017; Siyal vd., 2018) olduğu düşünülmektedir. Bunların yanında sentez sıcaklığı, sentez sonrası malzeme kürleme sıcaklığı, malzeme kürleme süresi ve alkali/alüminasilikat oranı (sıvı/katı oranı olarak da gösterilir) da jeopolimer özelliklerini etkileyen diğer önemli parametrelerdir (Siyal vd., 2018).

2.1.2 Köpüklü Jeopolimer Sentez Reaksiyonları

Geleneksel jeopolimer üretiminin yanısıra son yıllarda araştırmacılar farklı sentez yöntemleri üzerinde çalışmaktadır. Bu kapsamda yapılan önemli çalışmalardan biri de köpüklü jeopolimer sentezi üzerinedir. Jeopolimer, kimyasal ve fiziksel yapısı gereği gözenekli bir malzeme olarak üretilmeye elverişli bir malzemedir. Bu yapının daha da geliştirilmesi için çeşitli köpükleştirme yöntemleri oluşturulmuştur. Bu yöntemler ile daha hafif ve gözenekli jeopolimer malzemelerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu sayede elde edilen malzemelerin ısı va ses yalıtımında, adsorban ve katalizör eldesi ile pH düzenleme gibi alanlarda kullanımı incelenmektedir (Novais vd., 2019).

Köpüklü jeopolimer üretimi, jeopolimer malzemelerin yapısında bulunan gözeneklerin miktarının ve gözeneklerin yüzey alanının arttırılması esasına dayanmaktadır. Bu gözenekler jel gözenekleri, kılcal gözenekler ve hava boşluklarından oluşur (Singh vd., 2017).

Bu kapsamda farklı araştırmacılar tarafından farklı sentez yöntemleri oluşturulmuştur ve sentezlerin efektifliği incelenmiştir. Bu amaçla jeopolimer üretiminde kullanılan yöntemler şu şekildedir: Doğrudan köpükleştirme, çoğaltma (replika), yalancı malzeme ekleme ve kimyasal köpükleştirme (Köpükleştirme ajanı ekleme) (Phavongkham vd., 2020).

a. Doğrudan köpükleştirme

Doğrudan köpükleştirme işleminde yapıda yapay bir gaz üreticiyle gaz kabarcıklarının oluşturulması sağlanır. Bu işlemle jeopolimer yapısına, sertleştirilmiş gövdede boşlukların oluşmasına yol açan ve sertleşme aşaması sırasında bulamaç içinde tutulan gaz kabarcıkları verilir (Novais vd., 2019). Bu amaç için genellikle gaz baloncukları oluşturan cihazlar kullanılır.

b. Çoğaltma-Kopyalama (Replika)

Çoğaltma yönteminde, jeopolimer malzemelerin bir mürekkep gibi koyu bir sıvı formda elde edilmesi ve elde edilen bu viskoelastik mürekkebin ince bir enjektörden ekstrüde edilmesiyle katman katman robotik birikimini içeren üretim tekniğidir (Franchin vd., 2017). Bu teknikle, jeopolimer malzemenin geniş boşluklu bir yapıda

ve istenilen dizaynda üretimi sağlanır. Diğer yöntemlere göre bu yöntemin en zorlu tarafı jeopolimer yapısının reolojik özelliklerinin reaksiyon sırasında sürekli değişmesinden kaynaklı olarak prosesin kontrolünün zor olmasıdır (Franchin vd., 2017).

c. Yalancı malzeme ekleme

Jeopolimer köpükleri üretmek için alternatif bir yaklaşım da polimer gibi geçici katkı maddeleri kullanmaktır. Bu teknikte yapıdaki gözeneklilik, eklenen bu geçici dolgu maddelerinin çıkarılmasıyla oluşturulur. Polimerler kullanıldığında, bu dolguyu yapıdan uzaklaştırmak ve gözenekli jeopolimer gövdeleri oluşturmak için termal veya kimyasal işlemler gereklidir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı yapıdan katkı maddelerin ayrılmasının zorlu bir proses olması ve yapıdan maddelerin ayrılması sırasında jeopolimer yapısında da bozulmalar gözlenebilmesidir. Bu yöntemin bir diğer dezavantajı da yapıdan uzaklaştırılan dolgu maddelerinin atık olarak ayrılmasıdır. Bu atıkların ayrılması sırasında genellikle gaz emisyonu da gözlenmektedir ve bu da çevresel endişeleri beraberinde getirmektedir (Novais vd., 2020).

d. Kimyasal köpükleştirme yöntemi

Köpükleştirme yöntemleri arasında en basit ve çevre dostu sentez yöntemi "kimyasal köpükleştirme tekniği"dir. Bu yöntemde köpükleştirme için yapıya farklı köpükleştirme ajanları eklenmektedir ve bu eklenen köpükleştirme ajanları sayesinde yapıdan gaz çıkışı meydana gelmektedir (Phavongkham vd., 2020). Yapıdan gaz çıkışıyla birlikte jeopolimer malzemede bulunan gözenekler artmakta ve genişlemektedir (Kranzlein vd., 2018). Yüzey gözenekliliğinin daha düzgün ve homeojen olmasını sağlamak için kalsiyum stearat (Wu vd., 2018) ya da sodyum dodesul sülfat (Xu vd., 2018) gibi yüzey aktifleştirici maddeler kullanılabilmektedir. Kullanılan yüzey aktifleştirme ajanlarıyla birlikte yapıda daha stabil bir şekilde köpükleştirme reaksiyonu meydana geldiği görülmüştür.

Köpüklü jeopolimer üretimi sırasında açığa çıkan gazın türü, kullanılan köpükleştirme ajanına bağlı olarak değişmektedir. Genellikle sıklıkla kullanılan köpükleştirme ajanlarıyla yapılan çalışmalarda O_2 ve H_2 gazı açığa çıkmaktadır.

Kimyasal köpükleştirme yöntemi için hidrojen peroksit (Cui vd., 2018), metal tozları (Kränzlein vd., 2018), sodyum hipoklorit (Böke vd., 2015) gibi kimyasal köpükleştirme ajanları kullanılmaktadır.

Kimyasal köpükleştirme yöntemi için genellikle metal tozları (Al ve Zn metal tozu), hidrojen peroksit (H_2O_2), sodyum hipoklorit (NaOCl) ve silisyum dumanı gibi malzemeler kullanılır. Kimyasal köpükleştirme yöntemi ile jeopolimer üretiminde kullanılan köpükleştirme ajanlarına bağlı olarak meydana gelen reaksiyonlar aşağıda listelenen eşitlik 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, 2.11 ve 2.12 eşitliklerinde verilmiştir.

a. Al metal tozu ile köpükleştirme reaksiyonları (Singh, 2017);

$$2Al + 6H_2O + 2NaOH \rightarrow 2NaAl(OH)_4 + 3H_2 \quad (2.4)$$

$$2NaAl(OH)_4 \rightarrow NaOH + Al(OH)_3 \quad (2.5)$$

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2 \quad (2.6)$$

b. Zn metal tozu ile köpükleştirme reaksiyonları (Kranzlein vd., 2018);

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2 \quad (2.7)$$

c. H_2O_2 ile köpükleştirme reaksiyonları (Singh, 2017);

$$H_2O_2 + OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O \quad (2.8)$$

$$HO_2^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + OH^- \quad (2.9)$$

d. NaOCl ile köpükleştirme reaksiyonları (Singh, 2017);

$$NaOCl \rightarrow NaCl + \frac{1}{2}O_2 \quad (2.10)$$

$$2NaOCl + C \rightarrow 2NaCl + CO_2 \quad (2.11)$$

e. Silisyum dumanı ile köpükleştirme reaksiyonları (Singh, 2017);

$$4H_2O + Si \rightarrow 2H_2 + Si(OH)_4 \quad (2.12)$$

Kimyasal köpükleştirme yöntemi, diğer köpükleştirme yöntemlerinin yanısıra oldukça basit bir sentez yöntemiyle gerçekleştirilir. Sentez sırasında yapıdan zararlı bir gaz çıkışı meydana gelmez. Yöntemde dikkat edilmesi gereken en önemli faktör eklenen kimyasal ajanların miktarı ve jeopolimer sentez parametreleridir. Yapıya

fazla miktarda köpükleştirme ajanı ilave edilmesi, jeopolimer yapısının bozulmasına sebep olabilir. Köpükleştirme ajanının yetersiz kalması durumunda da beklenen miktarda köpükleştirme işlemi sağlanamaz ve gerekli yüzey alanı genişliği elde edilemez.

2.2 Jeopolimer Malzemelerin Üretimi

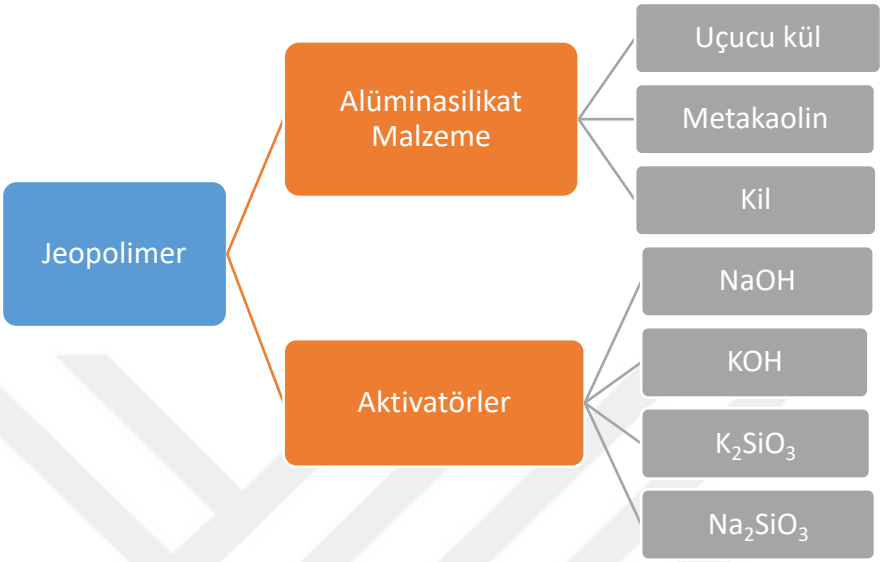
Jeopolimer malzemeler, polimerizasyon benzeri bir reaksiyonla gerçekleşir. Bu sebeple jeopolimer prosesi sanıldığının aksine bir füzyon sinterleme ya da eritme işlemi değil bir polimerleşme süreci olarak değerlendirilmelidir. Bu nedenle yakıt tüketimi ve CO_2 emisyonu açısından benzer malzemelerin üretim teknolojilerine göre avantajlıdır (Singh ve Middendorf, 2020). Alkali ortamda Si-O-Al ve Si-O-Si kovalent bağ oluşumları ile polimerizasyon ilerler (Siyal vd., 2018).

Geleneksel jeopolimer üretimi için 2 temel hammadde gereklidir: Silisyum ve Alüminyumca zengin bir alüminasilikat malzeme ile bu aluminasilikat malzemeyi aktifleştirecek bir alkali çözelti. Jeopolimerizasyon sürecinde kullanılan en yaygın üç alüminasilikat hammadde sınıfı; kalsine killer, cüruflar ve uçucu kömür külleridir. Diğer bir deyişle birincil olarak jeolojik kökeni kaya formunda olan kaolin kili ve volkanik küller, ikincil olarak endüstriyel atık veya alt ürünlerden uçucu kül ve yüksek fırın cürufu gibi malzemeler jeopolimerler için hammadde kaynağı oluşturmaktadır (Kürklü vd., 2016). Alüminasilikat malzemeleri aktifleştirmek için ise genellikle NaOH, KOH, Na_2SiO_3 ya da K_2SiO_3 gibi alkali aktivatörler kullanılmaktadır. Geleneksel jeopolimer üretimi basit bir sentez yöntemine dayanmaktadır: Bu sentez yönteminde öncelikle alüminasilikat malzeme ile alkali aktivatör uygun sentez koşullarında reaksiyona sokulur ve bu aşamada ilk jelleşmeler meydana gelir. Sonrasında yapının oturması ve jeopolimer oluşumunun tamamlanması için uygun kür koşullarında elde edilen yapı kürlenmeye bırakılır.

Jeopolimer sentezinde alkali aktivatörün çözelti olarak alüminasilikat malzemeyle reaksiyona sokulması tercih edilmektedir. Buna rağmen alkali aktivatörün katı formda alüminasilikat malzemeyle karıştılması ve sonrasında yapının suyla aktifleştirilmesi de tek parça karıştırma olarak adlandırılan bir diğer sentez yöntemi olarak kabul edilmektedir (Filipponi vd., 2022). Bu şekilde sentezlenen

jeopolimerlerin mikroyapıları, geleneksel yöntemle sentezlenen jeopolimerlere göre farklılık gösterebilmektedir.

Aşağıdaki Şekil 2.3'te jeopolimer üretimi için kullanılabilecek alüminasilikat malzemeler ve alkali aktivatörlerin diyagramı görülmektedir (Ma vd., 2018):



Şekil 2.3 Jeopolimer üretimi için kullanılabilecek alüminasilikat malzemeler ve alkali aktivatörlerin diyagramı (Ma vd., 2018)

Jeopolimer sentezi için kullanılacak alkali çözelti katı alkali peletleri kullanılarak sentez öncesinde hazırlanacaksa (sıvı olarak tedarik edilmemişse), ilk olarak alkali çözelti hazırlanır ve çözeltinin stabilizasyonu için en az 1 gün dinlendirilir (Kaur vd., 2017). Jeopolimer sentezi için, istenilen jeopolimer özelliklerine farklı tipte alkali çözeltiler ya da farklı alkali çözeltilerin kombinasyonu kullanılabilir (Vickers vd., 2015). Bu noktada alkali çözeltinin molaritesi de son yapının belirlenmesinde oldukça önemlidir. Yüksek molarite alüminasilikat malzemenin çözünmesini arttırırken, oluşan jeopolimerin basınç dayanımı alkali çözelti molaritesinden oldukça etkilenir (Huseien vd., 2018). Bu sebeple uygun molaritede ve uygun miktarda alkali çözelti kullanmak hem reaksiyonun ilerleyişine hem de elde edilen ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerine büyük oranda etki eder.

Elde edilen jeopolimer ürününün fiziksel ve kimyasal yapısına etki eden bir diğer faktör de kürlenme süresi ve kürlenme sıcaklığıdır (Rozek vd., 2019). Genellikle 1, 3, 7, 21 ve 28 gün kür süreleri kullanılır (Xu vd., 2014).

2.2.1 Alüminasilikat Türü

Jeopolimer malzemelerin ana hammadde kaynağı Al ve Si oranı yüksek alüminasilikat malzemelerdir. Jeopolimer sentez çalışmalarının ilk yıllarında genellikle alüminasilikat kaynağı olarak kaolinler kullanılmıştır (Yun-Ming vd., 2016). Kaolinit ya da kaolen, tabaka yapısı 1:1 olan alüminosilikat bir kil türüdür. Kaolinitin temel yapısı, Si-O dört yüzlü tabakası ve Al-O sekiz yüzlü tabakasından oluşur. Stokiyometrik formülü ise $Al_2Si_2O_5(OH)_4$'tür (Krol-Morkisz vd., 2019).

Kaolinlerin ya da kalsine edilmiş kaolinlerin jeopolimer üretiminde tercih edilmesinin en önemli sebebi birçok ülkede bol ve ucuz olmalarıdır (Selmani vd., 2017). Bu sebeple kaolin ve kaolin türevi doğal minerallerin jeopolimer üretiminde kullanımı birçok araştırmacı tarafından incelenmektedir. Kaolinin kalsine edilmiş hali olan metakaolin ise saflığı ve yüksek reaktivitesinden dolayı tercih edilmektedir (Selmani vd., 2017). Bununla birlikte eğer jeopolimer malzeme beton üretiminde kullanılmak isteniyorsa metakaolin bazlı jeopolimer malzemelerin bir dezavantajı vardır. Metakaolin partiküllerin yüksel özgül alanı çok fazla miktarda karıştırma suyu ihtiyacına ve gerilmeye yol açabilmektedir (Yang vd., 2017).

Doğal kil minerallerinin yanısıra endüstriyel atık olan killerin ve kil benzeri malzemelerin de jeopolimer sentezinde kullanımı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Jeotermal kil adı verilen atık killer, jeotermal enerji kullanımında kuyuların açılmasından sonra ortaya çıkan endüstriyel atıklardır. Wan vd. (2017), jeotermal killerin daha yüksek reaktiviteye sahip olacaklarını böylece Al ve Si minerallerinin daha kolay çözüneceğini düşünmüşlerdir. Yaptıkları çalışma neticesinde jeopolimer kilin gerçekten de daha yüksek reaktiviteye sahip olduğunu ve bu reaktivitenin kalsinasyon yoluyla arttırılabileceğini görmüşlerdir.

Peyne vd. (2017)'nın inceledikleri çalışmada ise kullanılan kilin Ca içeriğini artırmak amacıyla yapıya $CaCO_3$ eklemişlerdir. Kullanılan alkali çözücü tipinden bağımsız olarak $CaCO_3$ ilavesinin yapının basınç dayanımını arttırdığı görülmüştür.

Jeopolimer malzeme üretiminde kullanılabilecek diğer bir önemli kaynak ise termik bir santral atığı olan uçucu küllerdir. Uçucu kül, kömür külü partiküllerinin en incesidir. Yanma ortamında egzoz gazları ile taşındığı için uçucu kül olarak

isimlendirilmektedir. Uçucu kül, kömürdeki yanıcı olmayan maddeler ve yanmadan kalan az miktarda karbondan oluşan ince tozdur. Günümüzde uçucu kül, puzolanik özelliğinden dolayı yan ürün olarak da adlandırılabilmektedir. İçeriğinde amorf fazda bol miktarda alüminli ve silisli madde bulunduğundan jeopolimer malzeme üretimi için önemli bir kaynak olduğu düşünülmektedir (İlkentapar vd., 2017). Uçucu kül ile metakaolinin kimyasal bileşimi ve fiziksel yapısı arasndaki farklar, reaksiyon sonucu oluşan jeopolimer üzerinde de farklı etkilerek yol açar. Örneğin; metakaolin kullanımında daha homojen, düşük Si/Al oranına sahip ve daha çok zeolit yapısına kaymış ürünler elde edilir. Uçucu kül kullanımında ise daha çok heterojen yapıya sahip, yüksek Si/Al oranı, zeolite daha düşük benzerlik yüzdesi elde edilir. Aynı zamanda tepkimeye girmeden kalan hammadde miktarının da metakaolin kullanımında uçucu küle kullanıma göre daha düşük olduğu görülmüştür (Rozek vd., 2019).

Uçucu kül, Cd, Cr, Ni ve Pb gibi potansiyel olarak toksik eser elementler ve organik bileşikler içerdiği için sorunlu bir atıktır. Kömür, dünyadaki en önemli enerji üretim kaynaklarından biri olmaya devam ettiği için yan ürünlerinin yönetimi ciddi ve zorlu bir konudur (Tsadilas vd., 2016). TÜİK 2020 verilerine göre 2020 yılında ülkemizdeki termik santrallerde toplamda 24,4 milyon atık oluşmuştur ve bu atığın %79,5'ini kül ve cüruf atıkları oluşturmaktadır. Bu sebeple bu atığın değerlendirilmesi ülkemiz açısından da önemli bir konudur.

Uçucu küller kimyasal bileşimlerindeki CaO oranlarına göre düşük kireçli ve yüksek kireçli olmak üzere 2 sınıfa ayrılmaktadır. Yapısındaki CaO oranı %10'dan düşük ise düşük kireçli, yapısında CaO oranı %10'dan fazla ise de yüksek kireçli olarak sınıflandırılmaktadır. ASTM C 618'e göre ise uçucu küller F sınıfı ve C sınıfı olarak sınıflandırılır. F sınıfı uçucu küller düşük CaO içeriğine sahiptir, bitümlü kömürlerin ve antrasitlerin yanmasından elde edilir ve puzolaniktir ($Ca(OH)_2$ ve su ile reaksiyona girdiğinde sertleşme gösterir). F sınıfı uçucu küllerin bileşiminde % 70'den fazla SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 bileşimi içerir. Linyit ve alt bitümlü kömürlerden ise C sınıfı uçucu küller elde edilir ve bu oksitlerin % 50-70'ini içmektedirler (Aruntaş, 2006) (bu uçucu küllerin yapısında %10'dan fazla CaO bulunur) ve hem

puzolanik hem de çimento gibi bağlayıcı özelliklere sahiptir (su ile reaksiyona girdiğinde sertleşme gösterir).

Jeopolimer üretiminde kullanılabilecek bir diğer malzeme ise yüksek fırın cürufudur. Cüruf, ağırlıklı olarak CaO, SiO_2, MgO ve Al_2O_3 ve bunların katı çözeltilerini içeren metalik olmayan bir yan üründür (Wang, 2016). Yüksek fırın cürufu, jeopolimer malzemeler oluşturmak için uygun aktivatörler tarafından katalize edilebilen, gizli bir hidrolik reaktiviteye sahip, çelik endüstrisinin amorf bir yan ürünüdür (Xu vd., 2014). Tüm bu özelliklerden dolayı yüksek fırın cürufu da jeopolimer üretiminde bir alüminasilikat kaynağı olarak kullanılabilmektedir.

Jeopolimer üretiminde sıklıkla kullanılan malzemelerin yanısıra alternatif farklı maddelerin de kullanımı mümkündür. Örneğin, Demir ve Derun (2019) çalışmalarında SiO_2 içeriği yüksek olan Bergama Altın Madeni atığını kullanmıştır. Kullanılan bu atığın Al_2O_3 içeriği düşük olduğundan dolayı sentez sırasında Al_2O_3 ilavesi yapılmıştır. Bu yöntemle elde edilen jeopolimerlerin Pb^{2+} adsorplama oranı %94 olarak kaydedilmiştir. Waijarean. (2014) yaptığı çalışmada içme suyu arıtımının kalıntısının %29,3 oranında Al_2O_3 ve %54 oranında SiO_2 içerdiği tespit etmiştir ve bu kalıntının da jeopolimer üretiminde kullanılabileceği belirtilmiştir.

2.2.2 Alkali Aktivasyon Ortamı

Jeopolimer üretiminde kullanılan alüminasilikat kaynaklarının yanısıra, kullanılan alkali aktivatörün türü ve molaritesi de oldukça önemlidir. Bu amaç için genellikle NaOH ve KOH gibi alkali çözeltiler kullanılır. Bazen de Na_2SiO_3 ve $K_2Si_2O_5$ gibi alkali çözeltiler yapıya ilave edilebilmektedir (Siyal vd., 2018). Genellikle yapının Si oranını arttırmak için bu çözeltiler kullanılmaktadır.

Alkali çözelti tipinin hem sentez sırasındaki reaksiyon hızına ve hem de son ürünün özelliklerine etkisi büyüktür. Örneğin, alüminasilikatların NaOH çözeltisi içerisinde çözünmesi, KOH çözeltisi içerisinde çözünmesinden daha büyüktür (Al-Harahseh vd., 2015). Ancak Na^+ iyonlarının K^+ iyonlarından daha küçük olması sebebiyle, NaOH ile alüminasilikat malzemenin etkileşimi daha kolay olmaktadır ve bu sırada, KOH ile etkileşim sonrasında oluşan oligamerlere göre daha küçük oligomerler oluşmaktadır. Bu sebeple KOH ile aktifleştirilen jeopolimerlerin mekanik direnci

NaOH ile aktifileştirilen jeopolimerlere göre daha yüksektir (Fan, 2014). Potasyum silikatların kullanımları ise, yüksek viskoziteleri, çözünürlükleri, kırılmaları ve diğer katkı maddeleri ile uyumlulukları göz önüne alındığında genellikle diğer silikatlara göre daha avantajlıdır (Taki vd., 2020). Kullanılan bu alkali çözeltilerin yanısıra fosforik asit gibi asidik ortamlar da kullanılabilmektedir (Siyal vd., 2018). Jeopolimer üretiminde kullanılan alkali türüne göre, jeopolimer reaksiyon hızlarını sıralamak mümkündür. Alüminasilikat malzemenin çözünme hızı, Li<Na<K düzenine göre sırasıyla artar (Krol vd., 2018).

Çözelti ortamının yanısıra kullanılan çözeltinin molaritesi de jeopolimer özellikleri üzerinde etkilidir. Genellikle jeopolimer sentezi için kullanılan alkali çözelti molaritesi 8-16 M arasındadır. Düşük molariteli alkali çözelti kullanımında, jeopolimerleşmenin gerçekleşmesi için ortamda bulunan alkali yetersiz kalabilmektedir. Yüksek molaritede alkali çözelti kullanıldığında ise yapının bozulması ve ortamda fazla alkali birikmesinden kaynaklı olarak jeopolimer sertleşmesinin tamamlanamaması sorunları meydana gelebilmektedir.

2.2.3 Sentez Koşulları

Jeopolimerler genellikle 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sentezlenirler (Siyal vd., 2018; Rasaki vd., 2018). Sentez sırasında yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaması alternatif diğer malzemelere göre jeopolimer malzemeler için önemli bir avantajdır.

Sentez sırasında Si/Al oranı da oluşan jeopolimerin özellikleri üzerinde oldukça etkilidir. Düşük Si/Al oranlarında yapıdaki kristalleşmeler daha yüksek olur ve oluşan ürün zeolit yapısına kayar. Yüksek silikat oranlarında ise daha düşük mukavemetli ve daha yüksek amorf içeriğine sahip jeopolimerler elde edilir (Wan, 2017). Si/Al oranının jeopolimer yapısı üzerindeki etkileri aşağıdaki gibi listelenebilir (Duxson vd., 2005):

- Si/Al ≤ 1.40 olduğunda; jeopolimer yapısının yüksek oranda gözenekli olduğu görülmüştür.
- Si/Al ≥ 1.65 olduğunda; jeopolimer yapısının daha düşük gözenek boyutu ile birlikte büyük oranda homojen olduğu tespit edilmiştir.

- Si/Al ≥ 1.9 olduğunda; yapı içerisinde reaksiyona girmemiş maddelerin kaldığı ve dayanıklılığın azaldığı görülmüştür.

2.2.4 Kürleme Parametreleri

Jeopolimer malzemelerin sentezi sonrası yapısının son halini alması ve jeopolimerleşmenin tamamlanması için "kürleme aşaması" gereklidir. Kürleme aşamasında jeopolimerler genellikle 7, 14, 28 gün kürlemeye bırakılır (Ji ve Pei, 2019). Jeopolimerler oda koşullarında sentezlenebildiği gibi (Lee vd., 2015; Wei vd., 2017; Saha ve Rajasekaran,, 2017; Khan vd., 2016; Zhang vd., 2017, Gharzouni vd., 2015); 60, 70, 80, 95, 100 °C gibi sıcaklıklarda da sentezlenebilirler (Selmani vd., 2017; Mehta vd., 2017; Vafei vd., 2017; Maleki vd., 2019).

2.2.5 Köpükleştirme Ajanı

Jeopolimer üretiminde, kimyasal köpükleştirme yöntemiyle köpüklü jeopolimer üretimi amaçlanıyorsa köpükleştirme ajanının türü ve kullanılan miktar bu noktada oldukça önemlidir. En çok kullanılan köpürtücü maddeler alüminyum, silisyum ve çinko gibi metal tozları, hidrojen peroksit ve silis dumanıdır (Kioupis vd., 2021). Köpürtücü kimyasal ajanların yanında yüzey gözenekliliğinin homojen olmasının sağlanması ve kabarcıkların yüzey geriliminin azaltılması için köpük dengeleyici kullanılmaktadır. Bu kapsamda kalsiyum stearat (Cui vd., 2018), sodyum perborat (Phavongkham vd., 2020), sodyum dodesil sülfat (Xu vd., 2018) gibi kimyasallar kullanılabilmektedir.

2.3 Jeopolimerlerin Kullanım Alanları

Jeopolimerler genellikler alkali ile aktifleştirilmiş alüminosilikatlar olarak bilinirler (Rozek vd., 2019). 1950'lerin başlarında, Glukhovsky ve Krivenko gibi araştırmacılar Portland çimentosu hammaddelerinin az olması nedeniyle Portland çimentosuna karşı alternatif bir seçenek olabilecek malzeme arayışına girmişlerdir. Bu noktada alkali ile aktive edilmiş malzemeleri araştımaya başlamışlardır. Glukhovsky, özellikle volkanik kayaçların zeolitlere dönüşümü gibi doğal süreçlerin mekanizmalarını inceleyerek bu mekanizmalara dayalı olarak geliştirilebilecek çimentolu sistemler üzerinde çalışmıştır. Böylece Glukhovsky, Romalılar ve Eski Mısırlılar tarafından kullanılan bağlayıcıları analiz ederek toprak çimento

bağlayıcıları geliştirmiştir (Vickers vd., 2015). Bu gelişmeler ışığında jeopolimerlerin en sıklıkla karşımıza çıktığı önemli bir kullanım alanı beton ve çimento endüstisi olmuştur.

Daha sonrasında, 1970 ve 1973 yıllarında Fransa'da çıkan yangınlardan dolayı ısıya ve ateşe dayanıklı malzemeler geliştirilmeye başlanmıştır. Davidovits yaptığı araştırmalarının sonucunda büyük oranda metakaolin içeren bir malzeme elde etmiştir. Bu malzemenin büyük oranda metakaolin içermesi ve bir polimerizasyon süreci sonrası ortaya çıkması nedeniyle bu malzemeyi "jeopolimer" olarak adlandırmıştır (Vickers vd., 2015). Böylece jeopolimer malzemeler ilk kez tanımlanarak ilk örnekleri meydana gelmiştir. Bu amaçla geliştirilen jeopolimerler, ısıya ve aleva karşı oldukça dayanıklı özelliğe sahiptirler. Sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda da jeopolimer malzemelerin ısıya ve aleve karşı yüksek oranda direçli oldukları görülmüştür. Ancak kimyasal olarak stabilitenin sağlanması, hacim değişikliklerinin kontrol edilmesi, mekanik dayanımının uygun olması ve çatlamalara karşı da dayanıklı olması için sentez parametrelerinin çok önemli olduğu vurgulanmıştır. Alüminasilikat malzeme seçimi, agrega kullanımı, jeopolimerdeki toplam alkali ve su içeriğinin en uygun oranlarda belirlenmesi ve kontrol edilmesi gerekmektedir (Lahoti vd., 2019).

Jeopolimer malzemelerin kullanılabileceği bir diğer alan da koruyucu kaplama endüstrisidir. Jeopolimer malzemelerin sahip olduğu kolay işlenebilirlik, aşındırıcı maddelere karşı dayanıklılık, dona ve yangına karşı dayanıklılık, mekanik etkilere karşı dayanıklılık ve kolay kullanım gibi özelliklerinden dolayı bu alanda dikkat çekici bir malzeme türüdür. Tüm bu avantajlarından dolayı jeopolimer malzemeler, beton yapılar ve ulaşım altyapıları, çelik ve diğer metal yapılar, ahşap yapılar ve ürünler ile binaların ve diğer yapıların dekoratif yüzey katmanları için koruyucu bir kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır (Jiang vd., 2020).

Jeopolimerlerin bir diğer önemli kullanım alanı da, gözenekli yapıları ve alüminyum tetrahedralleri üzerinde bulunan negatif yüklerin varlığı sayesinde ağır metallerin ve boyaların adsorpsiyonudur (Rozek vd., 2019). Ağır metallerin, iyon değişimi, metal hidroksit çökeltme veya fiziksel kapsülleme yoluyla jeopolimerin üç boyutlu yapısında emilerek sabitlenmeleri mümkündür (Wu vd., 2019).

3
SU KİRLİLİĞİ VE BOYAR MADDE GİDERİMİ

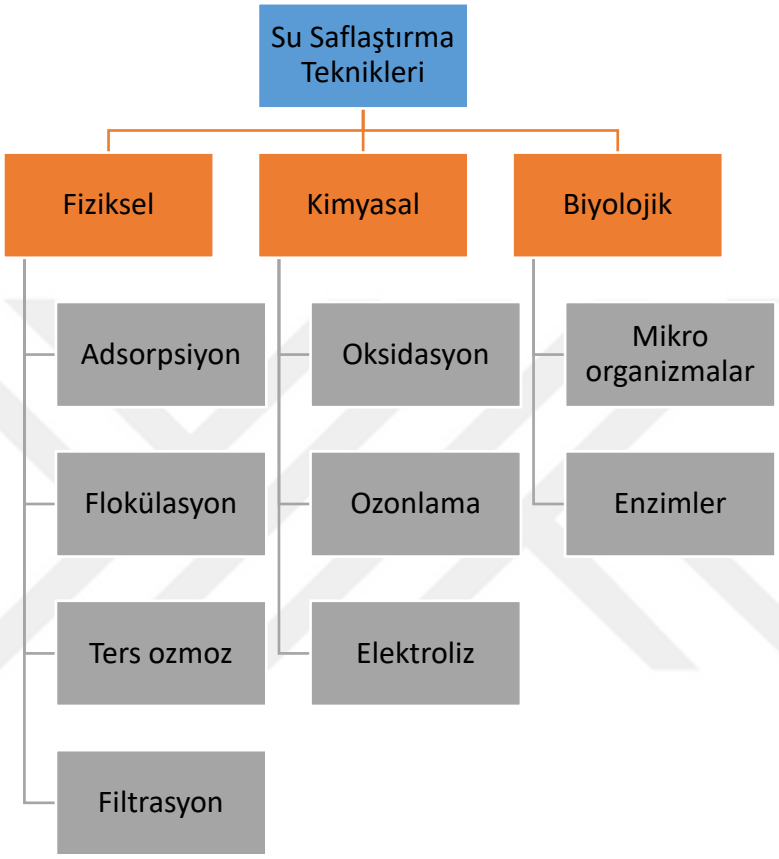
Su kirliliğinin sınıflandırılmasında doğrudan kaynaklar ve dolaylı kaynaklar olmak üzere 2 ana su kirliliği vardır. Arıtma tesislerinden, rafinerilerden ve fabrikalardan meydana gelen atıklar doğrudan kaynakları; gübre ve böcek ilaçları gibi zirai atıkların yeraltı sularına karışması gibi çeşitli süreçlerden kaynaklanan kirlenmeler de dolaylı kaynakları oluşturmaktadır (Mohamad, ve Sapawe, 2021). Günümüzde sanayileşmenin artması ve tatlı su kaynaklarının azalması ile birlikte su kirliliğinin önlenmesi ve arıtılması oldukça önem kazanmıştır. Bilindiği gibi atık suları meydana getiren ana faktör şehir ve endüstri atıklardır. Bunların yanısıra tarımda kullanılan zirai kimyasalların, besin maddelerinin, organik maddelerinin ve ilaç kalıntılarının da sularda kirlenmeye yol açtığı bilinen bir gerçektir (Evans vd., 2018).

Sentetik boyalar, tekstil liflerinin, kağıtların, derilerin, plastiklerin, elastomerlerin ve ilaçların boyanması nedeniyle su kirliliğine sebep olan ana kaynaklardan biridir. Boyalar stabil, kalıcı renklendirici ve potansiyel olarak kanserojen ve toksik kirleticiler olarak kabul edildiğinden, deşarjları ciddi çevresel ve sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Bu nedenle, tekstil ve boya endüstrilerinden çıkan boya atıklarının dekontaminasyonu, çevreye deşarj edilmeden önce etkin bir şekilde arıtılmalıdır (Yanhe vd., 2016).

Dünyada üretilen boyaların net miktarı bilinmemektedir ancak yılda 10.000 tonun üzerinde olduğu tahmin edilmektedir (Forgacs vd., 2004). Renk verici özellikleri nedeniyle her yıl tekstil, deri, plastik, kağıt ve boyarmadde sektörlerinde çok miktarda sentetik boya kullanılmaktadır (Benkhaya vd., 2021). Rodamin B, metilen mavisi, metil turuncu gibi sentetik boyaların yaklaşık %12'sinin üretim sırasında kaybolduğu ve dünyada üretilen toplam boyanın yaklaşık %20'sinin boyama işlemi sırasında kaybolarak su kaynaklarına karıştığı ve yoğun çevre kirliliğine neden olduğu tahmin edilmektedir (Narayan vd., 2018). Bununla birlikte boyaların işlemden geçirilmesi nispeten zordur çünkü boyalar sentetik bir kökene ve onları daha kararlı ve biyolojik olarak parçalanmalarını zorlaştıran karmaşık bir moleküler yapıya sahiptir (Gupta ve Suhas, 2009). Bu yüzden boyaların atık

sulardan ayrıştırılması için birçok farklı yöntem geliştirilmeye ve uygulanmaya çalışılmaktadır.

Su arıtımında kullanılan yöntemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olmak üzere 3 ana gruba ayrılmaktadır. Bu yöntemler de kendi içlerinde alt dallara ayrılmaktadır. Şekil 3.1'de yaygın olarak kullanılan yöntemler verilmiştir.



Şekil 3.1 Su Saflaştırma Yöntemleri (Saya vd., 2021)

Atıl sudaki kirlilik türüne ve kirlilik oranına göre bu yöntemlerden bir veya birkaçı seçilerek uygulanabilir.

3.1 Filtrasyon Teknolojisi

Filtrasyon teknolojisi, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz içeren içme suyu ve atık su arıtma uygulamalarından bir tanesidir. Bunların arasında, mikrofiltrasyon, geniş gözenek boyutu nedeniyle atık su arıtımında pek kullanılmamaktadır. Ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon teknikleri çoğu boyarmadde sınıflarının uzaklaştırılmasında etkili olsa da, boya molekülleri membran gözeneklerinin sık sık tıkanmasına neden olmaktadır ve bu sebeple tekstil

atıklarının arıtılması için sınırlı kullanıma sahiptir. Bu yöntemin başlıca dezavantajları, yüksek çalışma basınçları, önemli enerji tüketimi, yüksek membran maliyeti ve nispeten kısa membran ömrüdür (Gupta ve Suhas, 2009). Membran kullanım süresine bağlı olarak membran yapısında kirli su içerisinde bulunan bileşenlerden dolayı kirlilik meydana gelir. Bu durum akışın azalmasına ve dolayısıyla işletme maliyetlerinin artmasına neden olur. Kullanılan pek çok membranın temizlenmesi mümkündür, ancak bu da genellikle fazladan kimyasallar, enerji tüketimi ve zaman kaynını beraberinde getirir (Dickhout vd., 2017). Filtrasyon prosesi için genellikle termoplastik malzemeler (Benkhaya vd., 2021), fotokatalitik membranlar (Zhang vd., 2021), kitosan ve lignin türevli kompozitler (Sohni vd., 2019) kullanılmaktadır.

Bir membranın performansı büyük ölçüde gözenek boyutu ve morfolojisi gibi yapısal özelliklerine ve yük ve pürüzlülük gibi yüzey özelliklerine bağlıdır. Membranın gözenek morfolojisi, membranın gözeneklilik, gözenek boyutu dağılımı ve gözenek kıvrımlılığı olarak tanımlanabilir (Dickhout vd., 2017). Kullanılan prosesin efektif olarak çalıştırılabilmesi için membranın gözenek morfolojisi dikkate alınarak membrane seçimi yapılması gerekir.

3.2 Ters Ozmoz Teknolojisi

Ters ozmoz, deniz suyunu tuzdan arındırma ve atık su arıtımında önde gelen teknolojilerden bir tanesidir. Aslında terz ozmoz, membrane teknolojisinin bir çeşididir. Ters ozmoz memranları genellikle ultraince poliyamid katmanı içeren ince film kompozit yapısına sahiptir (Liv d., 2021). Bu tekniğin ana avantajlarından birisi tuzdan arındırma için enerji verimli bir teknoloji olmasıdır. Ters ozmoz için enerji maliyetleri diğer teknolojilerden çok daha düşüktür (Matin vd., 2021). Terz ozmoz ve benzer işlemlerin en önemli avantajlarından bir diğeri, yüksek taşıma özelliklerine sahip zeolitler, karbon tüpler ve grafen gibi nanomalzemelerin de dahil edilmesiyle çıktı parametrelerini daha da iyileştirme kapasitesidir. Bu yöntemin dezavantajı ise inorganik tuzların çökelmesi, partikül madde birikmesi gibi durumlardan dolayı membran gözeneklerinin tıkanması sonucu su kalitesinin bozulması ve membran ömrünün kısalmasıdır (Matin vd., 2021).

3.3 Flokülasyon Teknolojisi

Koagülasyon ve flokülasyon, su arıtımında kullanılan temel fizikokimyasal süreçlerdendir. Alüminyum veya demir tuzları, özellikle alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3.18H_2O$) ve demir klorür ($FeCl_3.6H_2O$), su arıtma tesisleri tarafından sıklıkla kullanılan kimyasal maddelerdir (Maraschin vd., 2020). Kimyasal şartlandırma, katı veya kolloidal partiküllerin yüzey yüklerini dengesizleştirerek bu parçacıkların biraraya toplanmasına olanak sağlar. Kararsız bir hale gelen bu safsızlıklar biraraya toplanarak belirli bir kütleye ulaşır ve sedimantasyon, filtrasyon veya yüzdürme gibi yöntemlerle toplanarak sudan ayrıştırılır (Maraschin vd., 2020).

Floklaştırma işlemi 2 ana basamaktan oluşmaktadır. İlk aşama flok partikül boyutunun hızla arttığı hızlı büyüme aşamasıdır. Bundan sonra gerçekleşen aşama ise flok boyutunun büyüme ile parçalanma arasında bir denge noktasına ulaşma aşamasıdır (Chen vd., 2020). Floklaştırma verimi ve flokların nihai fiziksel ve kimyasal özellikler kullanılan floklaştırma kimyasalının türüne ve miktarına bağlı olduğu gibi karıştırma koşulları, pH değeri, çözünürlük gibi operasyonel faktörlere de bağlıdır (Naruka vd., 2021).

3.4 Oksidasyon

Su arıtma teknolojisinin önemli bir sınıfı olan gelişmiş oksidasyon süreçleri hidroksil radikali (OH) veya sülfat radikali gibi güçlü geçici türlerin üretilmesini ve kullanılmasını içerir. Bu radikaller, güneş enerjisi, elektrik enerjisi veya ses enerjisi gibi enerji formlarından herhangi biri kullanılarak ya da basitçe H_2O_2, ozon vb. gibi kimyasallar tarafından uygun bir katalizör kullanılarak üretilebilir (Kurian, 2020). Hidroksil radikali (OH) ve sülfat radikalleri (SO_4) gibi yüksek redoks potansiyeline sahip radikaller, sulu ortamda bulunan organik kirleticileri bozar. Metal sülfitler, oksitler, selenitler, fosfitler, nitritler, karbürler ve metal alaşımları gibi çok sayıda geçiş metali bileşiği tarafından oksidatif bozunma reaksiyonları başlatılabilir. Özellikle, geçiş metali sülfitlerine ve bunların türevlerine dayanan heterojen katalitik oksidasyonlar bu konuda oldukça önemli sayılmaktadır (Liv d., 2021).

3.5 Ozonlama

Atıksu arıtımında ozonlama teknikleri, özellikle farklı su kanallarından ve su arıtma tesislerinden toplanan yüzey numunelerinde, organik kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Bir ozon molekülü, birçok atık su mikrobu için zehirli olma özelliğine sahip güçlü bir oksitleyici madde olan oksijen atomunu serbest bırakır. Ozon dezenfeksiyonu aynı zamanda patojenleri oluşturan zararlı kistleri devre dışı bırakır. Bu yöntemin dezavantajı ise yüksek enerji gerektirmesi ve pahalı bir yöntem olmasıdır. Bu sebeple kullanımı sınırlıdır.

Ozon elde etmek için oksijen gazı ultraviyole ışıktan veya bazı durumlarda elektriksel deşarjdan geçirilir. Ozon oluşumu arıtma yerinde yapılır ve arıtılan suya gaz olarak salınır (Issaka vd., 2022).

3.6 Elektroliz

Elektrokimyasal yöntem, atık su içerisine uygun miktarda elektrik akımı vererek uygulanan bir ileri arıtma teknolojisidir. Prosesin tipine bağlı olarak uygun elektrotlar kullanılarak işlem gerçekleştirilir. Bu yöntemde su ortamının kimyası, elektrokimyasal arıtmanın verimi üzerinde büyük oranda etkilidir. Özellikle de atık suyun iletkenliği proses üzerinde büyük önem taşır. Bunların yanısıra elektrot tipi, elektrot yüzey alanı, geçen akım miktarı, pH ve elektroliz süresi proses üzerinde etkili parametrelerdir. Alüminyum (Al^{+3}) ve demir (Fe^{+3}, Fe^{+2}) elektrotları elektrokimyasal arıtma işlemlerinde en yaygın kullanılan elektrotlardır (Doğu vd., 2017).

Biyolojik bozunabilirlik oranını etkili bir şekilde iyileştirebilen dahili mikro-elektroliz yöntemi ise boya endüstrisi atıksuları, petrokimyasal atık sular, farmasötik atık sular, çöp sızıntı suları ve kok fabrikası atık suları gibi yüksek konsantrasyonlu, kolayca parçalanamayan organik endüstriyel atık sular için mükemmel bir ön arıtma teknolojisidir. Demir ve granüler aktif karbondan oluşan mikro elektroliz malzemeleri, bir elektrolit çözeltisinde mikroskobik galvanik hücreler oluşturur. Elektrotta oluşan bazı ürünler (aktif hidrojen, hidrojen peroksit, hidroksil radikali ve ferrik flokülantlar gibi) yüksek aktiviteye sahiptir ve birçok kirletici ile redoks reaksiyonu ve elektrokoagülasyon meydana getirebilir. Böylece

kirleticilerin bozulmasına neden olur. Elektrik enerjisi kaynaklarının tüketilmemesi, düşük maliyet, uygun işletme ve bakım nedeniyle mikro elektroliz prosesi birçok atık su türünde yaygın olarak tercih edilmektedir (Yanhe vd., 2016).

3.7 Biyolojik Parçalama

Biyolojik parçalanma prosesi, kullanılan mikroorganizmaların ve bakterilerin etkileşiminden yararlanılarak su artımını gerçekleştirmeyi hedefler. Ancak biyolojik parçalanma prosesinde, karşılıklı yarar sağlayan mikroorganizma ve bakteri simbiyoz ilişkisi ve metabolitlerin karşılıklı kullanımının yanısıra besinlerin karşılıklı rekabetini ve inhibisyonunu da içerir. Genel olarak bu simbiyoz ilişkisi, esas olarak oksijen moleküllerinin ve metabolitlerin salınması, adsorpsiyonu ve kullanımında kendini gösteren metabolizma reaksiyonunun tamamlanmasına dayanır (Chan vd., 2022).

Mikroorganizmaları içeren atık suların biyolojik arıtımı geçmişten beri kullanılmaktadır. Biyolojik arıtmanın atık sudan siyanür ve sülfür gibi organik ve inorganik maddelerin oksidasyonu ve ayrışmasında etkili olduğu bulunmuştur. Biyolojik atık su arıtma, çevrenin kendi kendini temizleme süreçlerine dayanan yapay bir iyileştirme teknolojisidir. Organik kirleticiler; mantarlar, bakteriler, bitkiler ve algler gibi çeşitli mikroorganizma türlerinin biyokimyasal reaksiyonları ile ayrıştırılabilir. Bu mikroorganizmalar, tehlikeli kirleticileri kararlı ve zararsız maddelere dönüştürme yeteneğine sahiptir (Chan vd., 2022).

3.8 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon atık suların temizlenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Adsorpsiyon prosesi, atık suda bulunan kirletici maddenin uygun bir adsorbent malzemenin yüzeyine tutunması esasına bağlı olarak gerçekleşen bir prosestir. Bu amaçla geniş yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip olan karbon, son yıllarda sulu çözeltilerden kirleticilerin uzaklaştırılmasında çok yönlü bir adsorbent olarak kabul edilmiştir ve birçok araştırmacı tarafından adsorpsiyon verimini arttırmak için farklı karbon formları ve bunların özel kompozitleri üzerinde çalışılmıştır (Nupearachchi vd., 2017). Son yıllarda adsorpsiyon işlemi, biyokimyasal prosesler ile ayrıştırılması gerçekleştirilemeyen ya da çok az gerçekleştirilebilen bazı

kirliliklerin giderilmesinde alternatif bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Bu sebeple adsorpsiyon prosesi, arıtımı zor olan toksik ve biyolojik bozulmaya dayanıkları maddelerin ayrıştılması için önemli bir yere sahiptir. Bu yöntemin avantajlarından bir diğeri de diğer pek çok teknolojiye göre ucuz ve etkin olmasıdır.

Adsorpsiyon yönteminin dezavantajı ise adsorbent malzemenin atık sudan ayrıştılması ve geri kazanımı sürecidir. Halihazırda bilinen ve kullanılan adsorbent malzemeler (örneğin; aktif karbon) pahalı bir malzeme olduğundan dolayı sudan uzaklaştırılarak geri kazanımı bu noktada oldukça önemlidir. Bunun yanısıra aktif karbona alternatif düşük maliyetli malzemelerin geliştirilmesi de bu noktada önemli olan diğer bir konudur.

4
ADSORPSİYON PROSESİ

Sudaki kirletici maddelerin uzaklaştırılması için membran filtrasyon işlemleri, ozonlama, pıhtılaşma / flokülasyon, adsorpsiyon ve elektrokimyasal oksidasyon gibi çok çeşitli biyolojik ve fiziko-kimyasal teknikler kullanılmaktadır (Benkhaya vd., 2021). Buna rağmen düşük verim, pahalı kimyasal ajanlar, yüksek işlem maliyeti, uzun prosesler gibi sorunlarla karşılaşılmaktadır (Mohamad ve Sapawe, 2021).

Adsorpsiyon, bir materyalin bir gaz veya sıvı fazdan hareket ettiği ve bir katı veya sıvı yoğunlaştırılmış faz üzerinde moleküler veya atomik bir katman oluşturan bir süreçtir (Hasanpour ve Hatami, 2020). Adsorpsiyon yönteminde en önemli faktörlerden biri adsorban madde seçimidir (Zhu vd., 2020). Günümüzde boksit, silika jel, aktifleştirilmiş kil, aktif karbon (Taki vd., 2020), polimerler, nano boyutlandırılmış metaller, metal organik yapılar (Han vd., 2020) gibi atıkları adsorbe etmek için kullanılan ve işlevselleştirilmiş birçok adsorban malzeme bulunmaktadır. Bununla birlikte, bu malzemeler genellikle karmaşık hazırlama süreçleri, yüksek üretim maliyetleri, çevre kirliliği gibi dezavantajlara sahiptir (Han vd., 2020).

Genel olarak adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır (Aytan vd., 2010):

a. İstenmeyen pestisit benzeri zirai ilaçların atık sudan uzaklaştırılması
b. Suda bulunan toksik yapıların (örneğin; fenol vs.) ayrıştılması
c. Temizlik amacıyla kullanılan malzeme kalıntılarının atık sudan ayrıştırılması
d. Organik maddelerin ve istenmeyen rengin giderilmesi
e. TOK ve klor değerlerinin düşürülmesi
f. Sudaki kötü tadın ve kokunun giderilmesi

Adsorpsiyon sürecinin anlaşılması ve modellenmesi için adsorpsiyon izotermleri kullanılmaktadır. Genel olarak, adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorpsiyon kapasitesi hakkında bir fikir vermek için adsorbat ve adsorban malzeme arasındaki etkileşimde yer alan adsorpsiyon davranışlarını ve mekanizmalarını daha fazla açıklamak ve anlamak için kullanılmaktadır. Langmuir, Freundlich, Temkin,

Dubinin-Radushkevich, Sips vb. gibi çok sayıda izoterm modeli literatürde yer almaktadır. Bahsedilen bu modeller arasında, Langmuir ve Freundlich modelleri, adsorban yüzeyi ile adsorbat arasındaki adsorpsiyon dengesini tanımlamak ve analiz etmek için en yaygın olarak uygulanan modellerdir. Langmuir modeli, adsorplanan iyonlar arasındaki etkileşimin yoksayıldığı, adsorbanın yüzeyinde adsorbatın homojen dağılımının yanı sıra enerjisel olarak aynı tek tabakalı adsorpsiyon bölgeleri olduğunu varsayar. Freundlich modeli ise heterojen veya bir sorbent üzerinde iyonların çok katmanlı adsorpsiyonunu içermektedir (Hasanpour ve Hatami, 2020).

4.1 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon türleri, adsorbat ve adsorban malzeme arasındaki etkileşim türüne göre "Fiziksel", "Kimyasal" ve "İyon Değişimi" olmak üzere üçe ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda zayıf çekim kuvvetleri baskınken, kimyasal adsorpsiyonda kimyasal bağlarla kurulan etkileşimler baskındır. En temel adsorpsiyon türlerinden olan fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar aşağıdaki gibi sıralanabilir (Çınar, 2021):

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban ile adsorbat malzeme arasında zayıf fiziksel etkileşimler vardır. Kimyasal adsorpsiyonda ise iki molekül arasında kimyasal olarak bir bağ kurulur ve fiziksel adsorpsiyona göre daha güçlü etkileşimler kurulur.
- Fiziksel adsorpsiyonda zayıf etkileşimler kurulduğundan dolayı adsorpsiyon prosesi tersinirdir ve proses parametrelerinin değiştirilmesi ile kolayca tersine çevrilebilir. Kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal koşullarda herhangi bir değişme olmadığı sürece geri döndürülemez bir prosestir.
- Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan adsorpsiyon ısısı, kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan ısıdan çok daha azdır.
- Fiziksel adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine çok katmanlı birikimle gerçekleşebilir ancak kimyasal adsorpsiyon sadece tek katmanlı olarak meydana gelir. Adsorpsiyon işlemi kimyasal yolla gerçekleşiyorsa, ilk katmanda bulunan tüm yüzey kimyasal adsorpsiyonla kaplandıktan sonra

sonraki katmanlarda sadece fiziksel olarak gerçekleşmeye devam edebilmektedir.

- Kimyasal adsorpsiyonda ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekir. Ancak fiziksel adsorpsiyonda ekstra aktivasyon enerjisi gerekmemektedir.
- Kimyasal adsorpsiyonda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı artar ancak fiziksek adsorpsiyonda reaksiyon hızı sıcaklık arttıkça genelde düşmektedir.

4.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat malzeme, adsorban üzerinde zayıf fiziksel bağlarla tutunmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle ekzortermik olarak gerçekleşir. Adsorbat malzeme, katı adsorban malzeme üzerinde sabit bir yere bağlanmaz ve yüzeyin üzerinde hareketli bir durumda bulunur. Bu sebeple adsorpsiyon kolayca bozulabilir ve tersinir bir davranış gösterir (Çakmak, 2004). Bu bozulma, genellikle yapıya, mevcut molekülün yerine başka bir molekülün adsorbe edilmesi ile gerçekleştir. Proses koşullarının değiştirilmesi (yüzey serbest enerjisini arttıracak yönde) ile adsorbe edilen malzemenin yapıdan ayrıştırılması sağlanabilmektedir, bu işleme "desorpsiyon" adı verilir.

4.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak kimyasal adsorpsiyonda adsorban malzeme ile adsorbat malzeme arasında kimyasal etkileşimler mevcuttur. Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ile adsorbe edilen malzemenin molekülleri arasında elektron değişimi gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon sürecinde reaksiyon sıcaklığından daha yüksek bir ısı açığa çıkmaktadır. Bu kapsamda kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlüdür (Çınar, 2021).

Kimyasal adsorpsiyon genel olarak düşük basınçlarda gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak kimyasal adsorpsiyon proseslerinde adsorban yüzeyine tutunmuş olan adsorbat moleküllerinin ayrıştırılması çok zordur ve bunun için genellikle yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur. Nitekim yüksek sıcaklıklarda adsorbat malzemenin ayrışması, malzemenin deformasyonuna yol açabilmektedir.

4.1.3 İyon Değişimi

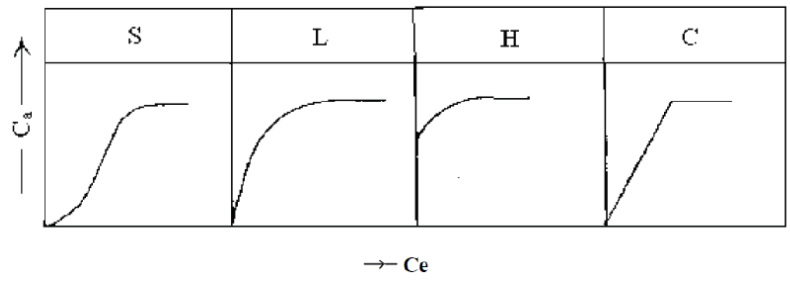
İyon değişimi ile gerçekleşen adsorpsiyonlarda adsorbat ile adsorban yüzeyi arasında elektriksel bir çekim meydana gelmektedir. Adsorbat ve adsorban molekülleri arasında zıt yükler mevcut olduğunda iki farklı molekül arasında bir çekim kuvveti oluşur ve adsorbat malzemenin yüzeye tutunması sağlanır. Bu bağlamda küçük iyonlu ve yüksek yüklü iyonlar daha efektif adsorbe tutulmaktadır (Çınar, 2021).

4.2 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbe edilen adsorbat miktarları ile zaman arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Kinetik model türleri esas olarak yalancı birinci mertebe modeli, yalancı ikinci mertebe modeli, Elovich modeli, Avrami kısmi mertebe modeli, parçacık içi difüzyon modeli ve sıvı film difüzyon modelini içerir (Liu vd., 2021).

Adsorpsiyon işlemi, adsorpsiyon denge noktasına ulaşıncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon denge noktası ise adsorbanın yüzeyinde tutunan maddenin konsantrasyonu ile çözeltide kalmış adsorbe olmayan maddenin konsantrasyonu arasındaki dengeyi ifade etmektedir (Çınar, 2021).

Adsorpsiyon izotermleri sabit bir sıcaklık ve pH'da adsorbe olan malzeme miktarı ile çözeltide kalan malzeme miktarı arasındaki denge durumu göstermek için kullanılır. Bu grafikler yardımıyla adsorpsiyon prosesi grafiksel olarak ifade edilir. Adsorpsiyon denge konsantrasyon değerlerinin, adsorbe edilen konsantrasyon değerlerine göre çizilmesiyle elde edilen adsorpsiyon grafiklarinin sınıflandırılması Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Adsorpsiyon denge konsantrasyonuna göre adsorpsiyon grafikleri (Çınar, 2006)

Burada izotermler arasındaki ilişki aşağıdaki gibi açıklanabilir (Çınar, 2006):

a. S türünde adsorpsiyon grafiği

Bu grafikte eğrinin yatay eksene göre dışbükey olduğu görülmektedir. Bu da adsorplanan malzemenin kuvvetli bir şekilde yapı tarafından adsorbe edildiğini göstermektedir. Adsorpsiyon bölgesinde, moleküller arasında kuvvetli bağlar oluştuğu ve adsorpsiyonun tek tabakada gerçekleştiği anlamına gelmektedir.

b. L türünde adsorpsiyon grafiği

Bu grafikte eğrinin yatay eksene göre iç bükey olduğu görülmektedir. Bu da adsorpsiyonun, adsorbent ile adsorplanan malzeme arasında kuvvetli bağlar olmadan meydana geldiğini göstermektedir. Langmuir izotermine uygun bir adsorpsiyon sürecinin gerçekleştiği anlaşılır.

c. H tipi adsorpsiyon grafiği

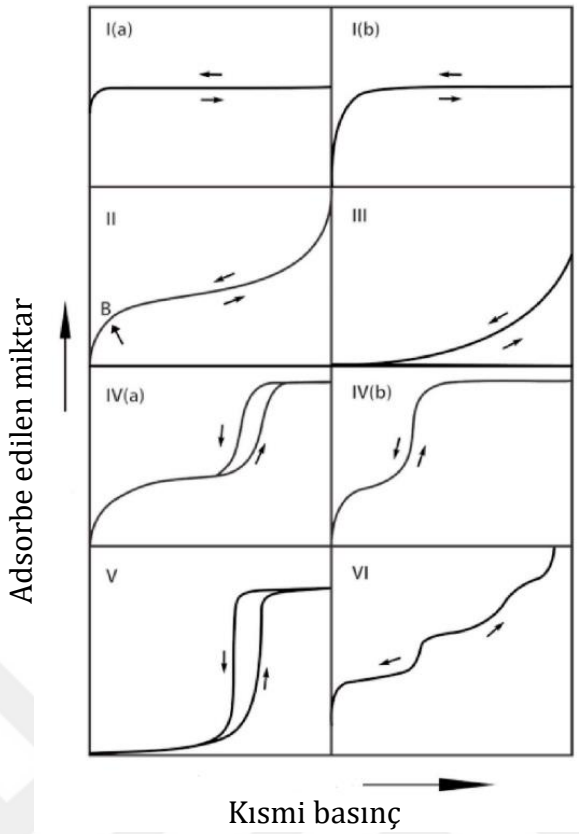
Bu grafikte başlangıç noktasının dikey ekseni üzerinde bir noktadan başladığı görülmektedir. Bu da, adsorbent ve adsorplanan malzeme arasında çok seyreltik çözelti konsantrasyonlarında dahi yüksek etkileşim olduğunu göstermektedir.

d. C tipi adsorpsiyon grafiği

Bu grafikte adsorbe edilen konsantrasyon ile çözelti konsantrasyonu arasında doğrusal bir eğri elde edilmiştir. Bu da, adsorplama oranı ile çözelti konsantrasyonu arasında sabit oranda bir ilişki olduğunu göstermektedir.

Adorpsiyon grafikleri belirli bir sıcaklıkta basıncın bir fonksiyonu olarak konsantrasyon veya hacim cinsinden de gösterilebilir. Çeşitli uygulamalı bilim ve mühendislik alanlarında farklı izoterm şekilleri bildirilmiştir. Aşağıdaki Şekil 4.2'de kısmi basınca göre çizilen adsorpsiyon grafikleri gösterilmiştir.

Adsorpsiyon grafiklerinin çıkarılması ve yorumlanması, adsorpsiyon tipinin belirlenmesi ve adsorpsiyon tipine göre proses parametrelerinin seçilerek adsorpsiyonun gerçekleştirilmesi konusunda büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon tipinin izleyeceği yolun bilinmesi, hem uygun çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesi hem de adsorpsiyon sürecinden en yüksek verimle yararlanmayı sağlar.



Şekil 4.2 Adsorpsiyon izotermlerinin kısmi basınca göre sınıflandırılması (Alafnan vd., 2021)

Adsorpsiyon grafiklerinden yaralanarak adsorpsiyon izoterm eşitliklerinin çıkarılması adsorpsiyon prosesi konusunda pek çok bilgi sağlamaktadır. Adsorpsiyon eşitlikleri kullanılarak adsorpsiyon denge kapasiteleri ve adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi çıkarılabilmektedir. Bu kapsamda adsorpsiyon izotermleri için kullanılan en sık kullanılan eşitlikler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleridir (Okumuş ve Doğan, 2019). Bu izoterm eşitlikleri farklı adsorpsiyon proseslerini temsil etmektedir ve her bir eşitlik oluşturulurken farklı varsayımlar yapılmıştır. Adsorpsiyon prosesi birden fazla adsorpsiyon izotermi eşitliği tarafından temsil edilebileceği gibi sadece tek bir izoterm eşitliği tarafından da temsil edilebilir. Gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasını en iyi yansıtan eşitliği belirlemek adına eşitliklerden elde edilen eğrilerin R^2 değerleri karşılaştırılır. R^2 değerinin 1'e en yakın olduğu adsorpsiyon izoterm eşitliği en uygun eşitlik olarak seçilir.

4.2.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorpsiyon prosesisinin adsorban malzeme üzerinde tek tabakalı olarak gerçekleşmesini ve homojen bir yüzey üzerinde gerçekleştiğini varsayan bir izotermdir. Bu sebeple adsorban malzeme üzerindeki bütün noktaların adsorbent malzemeye karşı eşit afiniteye sahip olduğu varsayılır (Okumuş ve Doğan, 2019). Aynı şekilde adsorbe olan moleküller arasında da herhangi bir etkileşim olmadığı varsayılmaktadır (Alafnan vd., 2021).

Bu eşitlik aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \tag{4.1}$$

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L)

q_e: Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L: Denge sabiti

q_m: Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Langmuir izoterminin bir sınırlaması da deneysel verileri yüksek basınçlara uydurmanın zor olmasıdır. Langmuir'in düşük basınç modelinin orijinal hali, adsorbe edilen gazın hacmi ile, ilgili basınç arasında doğrusal bir ilişki olduğunu varsayar. Bir noktada adsorpsiyonun maksimuma ulaşması gerekir ve bu sebeple basınçtaki hiçbir artış ek moleküllerin adsorbe edilmesine izin vermez (Alafnan vd., 2021).

4.2.2 Freundlich İzotermi

Langmiur izoterminden farklı olarak Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyonun çok tabakalı olduğunu kabul eder. Yine Langmiur izoterminden farklı olarak Freundlich izoterminde, adsorbent yüzeyindeki alanların heterojen olduğu varsayımında bulunulur. Freundlich eşitliğinde Langmuir eşitliğinden farklı olarak, düşük konsantrasyonlarda Henry kanunu uygulanmaz. Bu sebeple dengeden sonra tam sabit bir adsorbat değeri elde edilemez.

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$lnq_e = lnK_F + \frac{1}{n} lnC_e \tag{4.2}$$

Buradaki K_F (mg/g) ve n adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu ifade eden sabitlerdir.

4.2.3 Temkin İzotermi

Temkin izoterminde çözeltideki tüm molleküllerin adsorpsiyon ısısındaki azalışın lineer bir şekilde ortaya çıktığı varsayılır. Bu sebeple bu da bağlanma enerjisinin de homojen olduğu anlamına gelmektedir (Okumuş ve Doğan, 2019).

$$q_{e=\frac{RT}{b}lnK_tC_e} \quad (4.3)$$

b: Temkin izoterm sabiti

K_T: Denge bağlanma sabiti (L/g)

4.2.4 Dubinin- Radushkevich (D-R) izotermi

Bu izoterm modeli de homojen olmayan bir adsorbent yüzey üzerindeki potansiyel değişim teorisini temel alınır. Genel olarak D-R denklemi, mikro gözenekli sorbentler üzerindeki gaz adsorpsiyonunu tanımlamak için geliştirilmiştir ve doygunluğa kadar geniş bir basınç aralığında gaz alımı ile gaz basıncını ilişkilendirir (Puccia ve Avena, 2021).

4.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon prosesisinin anlaşılması için önemlidir. Adsorbent malzeme üzerine adsorban malzemenin tutunması 4 temel adımda gerçekleşir (Çakmak, 2004; Çınar, 2006):

a. Film tabakası difüzyonu; adsorpsiyon sürecinde yeterli karıştırma olmadığında bu faz hızı sınırlayan faz olarak karşımıza çıkar. Adsorban moleküllerin yüzeye tutunması ve çözeltiden ayrılması için etkili bir karıştırma ve temas süresinin olması gerekmektedir. Yeterli bir karıştırma sağlandığından bu faz çoğunlukla ihmal edilir.
b. Sınır tabakası difüzyonu; adsorpsiyon sürecinde film tabakasından sonra gerçekleşen fazdır. Adsorban moleküllerin çözeltiden ayrılarak adsorbanın gözeneklerine birikmesi bu faz sırasında gerçekleşir. Adsorbent ile adsorban malzeme arasındaki etkileşim ve çekim kuvvetlerine bağlı olarak bu faz hızı değişkenlik gösterebilir.

c. Parçacık içi difüzyon; sınır tabakasına gelen moleküllerin artık gözenek boşluklarına doğru ilermesi ve adsorpsiyonun esas olarak meydana geleceği noktaya ulaşması bu faz sırasında gerçekleşir.
d. Sorpsiyon; adsorbat moleküllerin adsorpsiyon gözenek yüzeyine yapışması bu fazda meydana gelir ve adsorpsiyon prosesi bu adımla birlikte tamamlanır.

4.4 Adsopsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon kinetiğini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Adsorpsiyon işeminin meydana gelebilmesi için gerekli durumların ortaya çıkması gerekmektedir.

4.4.1 Karıştırma Hızı

Karıştırma hızı, adsorpsiyon hızını etkileyen başlıca faktörlerden biridir. Karıştırma hızı, film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Optimum karıştırma hızından az bir karıştırma hızı, taneciklerin çevresindeki sıvı film kalınlığının fazla olmasına sebep olur. Bu durumda film difüzyonu hızı sınırlandıran ana etmen olur. Yeterli karıştırma sağlandığında ise film difüzyonu kolaylaşır ve hızı sınırlandıran ana etken por dizfüzyonu olur. Örneğin; Yüksek hızlarda karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran ana faktör por difüzyonudur.

4.4.2 pH

Adsorpsiyon ortamının pH'ı, adsorpsiyon sürecini etkilyen diğer bir önemli parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları çok kuvveli bir şekilde adsorbe olurlar ve ortamdaki diğer iyonlarının adsorpsiyonu da ortamın pH'ına göre değişir. Örneğin; yüksek pH'ta organik bazlar daha kolay adsorbe olurken, organik asitlerin adsorpsiyonu için düşük pH gereklidir.

4.4.3 Sıcaklık

Sıcaklık, adsopsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden bir diğeridir. Adsorpsiyon prosesi genellikle endotermik bir prosestir ve sıcaklık artışıyla artmaktadır. Ekzotermik olarak gerçekleşen adsorpsiyon proseslerinde ise azalan sıcaklıkla adsorpsiyon artmaktadır.

4.4.4 Yüzey Alanı

Adsorpsiyon prosesini etkileyen diğer bir parametre de yüzey alanıdır. Adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbanın belirli bir spesifik yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olması beklenir. Bu gözenekliliğin homojenitesi ve dağılımı da adsorpsiyonu etkilemektedir.

4.4.5 Adsorban ve Adsorbent Malzeme Özellikleri

Adsorpsiyon işlemi, adsorban malzemenin adsorbent malzeme üzerinde birikmesi süreciyle meydana gelir. Dolayısıyla adsorpsiyon işlemi adsorban ve adsorbent malzemenin özelliklerine kuvvetle bağlıdır. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için molekülün içinde bulunduğu çözüden ayrılarak adsorbent malzemenin yüzeyine tutunması gerekmektedir. Bu sebeple genellikle hidrofilik yapılar hidrofobik yapılara göre daha az adsorbe olma eğilimi gösterirler.

5
LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Jeopolimer teknolojisi son yıllarda hızla yaygınlaşan ve geniş kitleler tarafından da oldukça ilgi gören alanlardan biridir. Endüstriyel atıkların geri kazanılması hususunda önemli bir alan olmasından dolayı farklı bilim çevreleri tarafından araştırılmakta ve endüstriye kazanımı incelenmektedir.

Su kirliliği ise günümüz çevre problemlerinde başta gelen konulardan biridir. Bu sebepte bu alanda verimli, kolay ve sürdürülebilir proseslere olan ihtiyaç gittikçe artmaktadır.

Literatürde endüstriyel atıklardan jeopolimer üretimi, jeopolimerlerin su arıtımında adsorban olarak kullanılması ve metal doplama yöntemi ile jeopolimer üretimi ile ilgili bazı çalışmalar şu şekildedir:

Wang vd. (2017), Pb(II), Cd(II), Mn(II) ve Cr(III) metallerinin, uçucu külden elde edilen jeopolimerler yardımıyla tutulmalarını incelemişlerdir. Çin'deki bir termik santralden temin edilen uçucu külün aktifleştirilmesinde sodyum hidroksit ve sodyum silikat çözeltilerini birlikte kullanmışlardır. Jeopolimer sentezi sırasında uçucu kül ve alkali çözelti karşımına belirtilen metaller eklenmiş ve böylece elde edilen jeopolimerin içine bu metaller hapsedilmiştir. Özütleme testleri ile jeopolimerlerin katılaşma oranları hesaplanmıştır ve tüm metaller için bu değer %99,9'dan yüksek çıkmıştır. Aynı miktarda metal kullanıldığında metallerin katılaşma oranlarının şu sekilde sıralandığı görülmüştür: Pb (II) > Cr (III) > Cd (II) > Mn (II) [1].

Phavongkham vd., (2020), yaptıkları çalışmada sodyum perborat ile köpükleştirilerek sentezlenmiş jeopolimer malzemelerin termomekanik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada daha homojen ve düzgün gözeneklilik elde etmek için yıkama suyu kullanılmıştır. Elde edilen termal iletkenlik ve mekanik direçlerine bakılmıştır. Aynı zamanda elde edilen jeopolimer malzemelerin aleve karşı dirence de test edilmiştir. Hammadde olarak yüksek fırın cürufu ve F-tipi uçucu kül

kullanılmıştır. Alkali çözelti olarak hem sodyum hidroksit hem de sodyum silikat çözeltileri kullanılmıştır. Jeopolimerler 28 gün boyunca kürlenmiştir. Yüzey aktif maddenin kullanılması viskoziteyi arttırmıştır. Böylece daha stabil ve homojen gözenekli malzemeler elde edilmiştir.

Nikolic vd. (2018), uçucu külden elde edilen jeopolimerlere Pb eklenmesiyle yapının dayanıklılığının nasıl değiştiğini ve Pb immobilizasyonunun verimliliğini incelemişlerdir. Jeopolimer sentezi sırasında yapıya kurşun nitrat tuzu ekleyerek kurşunun jeopolimer yapısında tutunması sağlanmıştır ve özütleme işlemleri ile immobilizasyonun verimliliğini incelemişlerdir. 7-28 günleri arasında farklı kür koşulları kullanarak kür süresinin çalışma üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, yüksek miktarda kurşun eklenmesinin jeopolimer yapısını bozduğu ve dayanımını azalttığı gözlenmiştir. Özütleme işlemlerinin sonucunda ise kurşunun %4'ünün başarılı bir şekilde immobilizasyonunun gerçekleştiği görülmüştür.

Masi vd. (2014) yaptıkları çalışmada, farklı köpüklenme yöntemleriyle hafif jeopolimer üretimini incelemişlerdir. Çalışmalarında köpüklenme işlemi için Al metal tozu (ağırlıkça, %0,01 ile %0,05 arasında değişen miktarlarda), hidrojen peroksit (ağırlıkça, %0,1 ile %0,4 arasında değişen miktarlarda) ve yüzey aktif madde (ağırlıkça, %1 ile %5 arasında değişen miktarlarda kullanmışlardır. Çalışmanın sonucunda yoğunluğun ve direncin en iyi kontrol edildiği köpüklenme metodunun, hidrojen peroksit ve yüzey aktif maddenin birlikte kullanıldığı metod olduğu görülmüştür.

He vd. (2019) Li, Na ve K iyonlarını doplayarak güçlendirilmiş, metakoalinin alkali reaksiyonu ile elde edilen jeopolimer malzemesi ile sezyum iyonunun tutulmasını incelemişlerdir. Çalışmada, 2:18, 6:14, 8:12, 14:6 and 18:2 olmak üzere farklı Na/Cs oranları denenmiştir. Elde edilen jeopolimerler 60 °C'de 48 saat boyunca kürlenmeye bırakılmıştır. Jeopolimerlere kısa dönemli ve uzun dönemli olmak üzere farklı özütleme teknikleri uygunlanmıştır. Kısa dönemli özütleme tekniğinde; 1:20'lik asetik asit/sodyum hidroksit çözeltisi TCLP prosedürüne göre, uzun dönemli özütlemede; deionize su and simule edilmiş deniz suyu ANSI/ANS 16.1-

2003 prosedürüne göre kullanılmıştır. Sonuç olarak, 1000 °C'den düşük sıcaklıklarda Cs iyonlarının başarılı bir şekilde immobilize olduğu görülmüştür: Cs içeriği (ağırlıkça, % 33.37) ve düşük ayrılma oranı.

Kränzlein vd. (2018), Al ve Zn metal tozlarının jeopolimer yapısı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bu metal tozları kullanılarak, binalarda yalıtım amacıyla kullanılabilecek hafif yapılı jeopolimer elde etmeyi amaçlamışlardır. Sentez sırasında, Al metali, katı malzemelerin %0,005, %0,1 ve %0,2 oranlarında ilave edilmiştir. Çinko metali ise katı malzemelerin %1'i oranında ilave edilmiştir. Sentezlenen jeopolimerler 28 gün boyunca kürlenmeye bırakılmıştır. Ayrıca çalışmada farklı Na/Al oranının jeopolimerler üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Çalışmaların sonucunda en yüksek gözenek boyutuna Zn metali ile ulaşılmıştır (500 μm). Yapıdaki Na iyonlarının artmasının da kristal fazları arttırdığı gözlenmiştir.

Maleki vd. (2019), Bentonit kili kullanılarak sentezlenen jeopolimerleri, endüstriyel atıklardan Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II), ve Hg(II) ağır metallerinin adsorpsiyonunda kullanılmışlardır. Jeopolimer sentezi sırasında Fe_3O_4 nanoparçacıkları kullanılarak manyetik jeopolimer adsorbenti elde edilmiştir. Çalışmalar sırasında farklı temas süreleri ve farklı nanoparçacık miktarları kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda en uygun temas süresi 2 dk, en uygun nanoparçacık miktarı 0,05 g olarak belirlenmiştir. En iyi adsorsiyon ise bakır elementinde meydana gelmiştir.

Kioupis vd. (2021), alüminyum ve çinko kullanılarak elde edilmiş jeopolimer numunelerinin basınç dayanımı, yoğunluk ve gözeneklilik özellikleri üzerinde sentez faktörlerinin (köpürtücü madde tipi, alkali tipi ve alkali konsantrasyonu) etkisini incelemişlerdir. Aktivasyon çözeltilerinin alkali içeriğinin, hem gözenek morfolojisi hem de mekanik mukavemet gelişimi üzerinde önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir. Numuneler üzerinde yapılan analitik karakterizasyonlar, metal tozlarının dahil edilmesinin jeopolimer matrisinin yapısını ve bileşimini etkilemediğini göstermiştir. Köpükleştirme işlemi için kullanılması gereken Zn miktarının Al miktarından fazla olduğu bulunmuştur.

Yan vd. (2022), jeopolimer numunelerine karbon nantüpler ekleyerek geliştirmiş ve elde ettikleri jeopolimer numuneleri ile Pb^{2+}, Ni^{2+} ve metilen mavisi adsorpsiyonu gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Ağırlıkça %3 karbon nanotüp eklenmiş jeopolimer numuneleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda adsorpsiyon kapasitesi metilen mavisi için %25.549 mg/g, Pb^{2+} için 52.743 mg/g, Ni^{2+} için 8.915 mg/g olarak bulunmuştur.

Tan vd. (2022), atık sulardan bakır iyonlarının uzaklaştırılması için köpüklü jeopolimer teknolojisini kullanmışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 37.9 mg/g olarak bulunmuştur. Çalışmada alüminasilikat malzeme olarak 2/3 oranında uçucu kül ve 1/3 oranında da kaolin kullanılmıştır. Köpükleştirme işlemi için hidrojen peroksit kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen jeopolimer numunelerinin bakır iyonlarının adsorpsiyonu için oldukça kullanışlı bir adsorban oldukları belirlenmiştir.

Zhang vd. (2022), metakaolin ve uçucu kül temelli jeopolimerlerin yüzey geçirgenliği ve gözenek yapısının optimizasyonu üzerine çalışmışlardır. Jeopolimer hammaddesi olarak metakaolin ve F tipi uçucu kül birlikte kullanılmıştır. Alkal aktivasyon çözeltisi olarak da hem sodyum hidrokdit hem de sodyum silikat kullanmışlardır. Köpükleştirme ajanı olarak da hem hidrojen peroksit hem de Al metal tozu kullanılmıştır. Yapının stabilizasyonu içinse sodyum oleat kullanılmıştır. Elde ettikleri deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde, alkali çözelti içeriğinin %21 (ağırlıkça) ve sodyum silikat oranının da 1 olduğunda jeopolimer numunesinin en iyi performansa sahip olduğu görülmüştür.

6
MATERYAL VE METHOD

6.1 Kullanılan Hammadde ve Kimyasallar

6.1.1 F Tipi Uçucu Kül

Bu çalışmada alümina silikat türü olarak F tipi uçucu kül kullanılmıştır. F tipi uçucu kül Zonguldak ÇatalağzıTermik Santralinden temin edilmiştir. Kimyasal bileşiminin belirlenmesi için XRF cihazı kullanılmıştır. Molekül bağlarının belirlenmesi için FTIR cihazı, kristal/amorf oranını tespit edebilmek için de XRD cihazı kullanılmıştır. Jeopolimer sentezinde verimi arttırmak için uçucu kül öncelikle 120 μm elekten geçirilerek 120 μm partikül boyutuna indirilmiştir.

6.1.2 Alkali Çözelti

Alkali çözelti olarak sodium hidroksit (NaOH) ve cam suyu olarak bilinen sodium silikat (Na_2SiO_3) kullanılmıştır (Merck chemicals (Merck KgaA, Darmstadt, Germany)). Katı formdaki alkali çözelti peletleri belirlenen oranlarda suyla çözelti halini getirilmiştir ve çözelti formunda kullanılmıştır.

6.1.3 Metal Tozları

Jeopolimerin için doplayarak köpükleştirmeyi gerçekleştirmek için metal tozları kullanılmıştır. Metal tozu olarak Al ve Zn metal tozu kullanılmıştır. Metal tozları kullanılmadan önce 120 μm elekten geçirilerek parçacık boyutu ayarlanmıştır.

6.1.4 Metilen Mavisi

Adsorpsiyon çalışmaları için metilen mavisi çözeltisi (Cas no: 61-73-4) kullanılmıştır.

6.2 Method

6.2.1 Hammadde ve Kimyasalların Hazırlanması

Alüminasilikat malzemesi olarak kullanılan F tipi uçucu kül ve köpükleştirme ajanı olarak kullanılan Al ve Zn metal tozları sentez öncesinde 120 μm elekten geçirilerek partikül boyutu azaltılmıştır. Alkali çözelti olarak 10 M ve14 M NaOH çözeltisi ve

yüksek konsantrastonda NaOH + Na_2SiO_3 çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin stabil olması için sentezden en az 24 saat öncesinde hazırlanarak bekletilmiştir.

Çözeltilerin hazırlanması için peletler öncelikle öğütülmüştür ve suyla karıştırılarak çözelti halina getirilmiştir. NaOH'in çözünmesi ekzotermiktir, bu nedenle karıştırma işlemi soğutma ortamı altında yapılmalıdır.

6.2.2 Jeopolimer Sentezi

Jeopolimer sentezi geleneksel jeopolimer üretim yöntemiyle yapılmıştır. Öncelikle katı formdaki malzemeler olan uçucu kül ve metal tozları karıştırılarak homojen bir forma getirilmiştir. Sonrasında yapıyı aktifleştirmek amacıyla belirlenen oranda alkali çözelti yapıya eklenmiştir. Alkali çözelti yapıya eklendikten sonra 10 dk boyunca karıştırılarak sentez işlemi gerçekleştirilmiştir. Sentez sırasında malzemelerin jel formuna gelerek katılaşması gözlenmiştir. Bu sırada metal tozlarının alkali çözelti ile reaksiyona girmesi yapıdan gaz çıkışı ile birlikte yapıda gözeneklilik oluşumu takip edilmiştir. Bu noktada homojenite oldukça önemli bir faktördür ve sentez sırasında doğru yöntemlerin uygulanması bu noktada oldukça önemlidir.

6.2.3 Kürleme

Sentez işlemi tamamlanan jeopolimerlerin katı formda sertleşmesi ve jeopolimerleşmenin tamamlanması için kürleme fazı gerçekleştirilmektedir. Kürleme için jeopolimerler 1 hafta boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ön kürlemenin etkisini görebilmek için bir grup jeopolimer numunesi de sentezden hemen sonra °80 sıcaklığında 2 saat bekletilmiştir ve sonrasında 1 hafta boyunca kürlenmesi için oda sıcaklığına alınmıştır.

6.2.4 Yıkama

Kürleme sürecinin sonunda reaksiyonun tamamlanması ve yapıdan alkali moleküllerinin ayrıştırılarak pH'ının 7'ye getirilmesi için yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama işlemi için jeopolimer örnekleri öncelikle toz haline getirilerek öğütülmüştür. Sonrasında pH'ı 7'ye gelene kadar saf suyla yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrasında numuneler kurutulmuştur.

6.2.5 Adsorpsiyon İşlemi

Adsorpsiyon prosesinin incelenmesi kapsamında metilen mavisi boyar maddesi kullanılmıştır. Öncelikle sabit konsantrasyonda metilen mavisi boyar maddesi kullanılarak adsorbent konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon için pH değeri özel olarak ayarlanmamıştır ve metilen mavisinin doğal pH değeri kullanılmıştır. Böylece her konsantrasyon için metilen mavisinin doğal pH'ında adsorpsiyon süreci incelenmiştir. Adsorbent malzeme olarak kullanılan jeopolimerlerin pH'ı ise yıkama işlemiyle 7'ye getirilmiştir. Adsorpsiyon çalışamalarında öncelikli olarak adsorbent malzemenin farklı miktarları için denemeler yapılmış ve adsorbent malzeme miktarının proses üzerindeki etkisi incelenmiştir. Daha sonrasında uygun adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi amacıyla 50, 100, 150, 200, 250 mg/L konsantrasyonlarında adsorpsiyon çözeltileri kullanılarak adsorpsiyon çalışımaları yapılmıştır. Adsorpsiyon miktarları UV spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir. UV analizleri metilen mavisi adsorpiyonu için en uygun dalga boyu olarak belirlenen 664 nm'de gerçekleştirilmiştir.

Metilen mavisi için jeopolimerlerin adsorbanları tutma verimi h ve adsorpsiyon dengesi kapasitesi qe (mg/g) ile gösterilerek aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır (6.1 ve 6.2):

$$h = \frac{c_0 - c_e}{c_0} X\ 100\% \qquad (6.1)$$

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \qquad (6.2)$$

c_0: Metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L),

c_e: Adsorpsiyon sonrası metilen mavisi konsantrasyonu (mg/g),

7
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

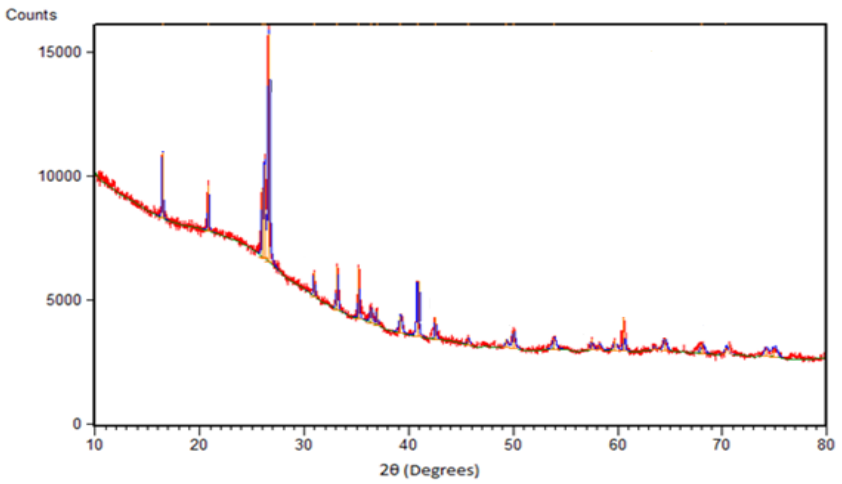
7.1 Uçucu Kül Karakterizasyonu

Çalışmalarda kullanılan uçucu kul Çatalağzı Termik Santrali'nden temin edilmiştir. Uçucu külün kimyasal yapısını ve içeriğinde molekül tiplerini belirleyebilmek için XRF analizi uygulanmıştır. Tablo 7.1 incelendiğinde uçucu külde en çok bulunan molekül formunun Al_2O_3 ve SiO_2 olduğu görülmektedir. Bu bağlamda kullanılan uçucu külün jeopolimer sentezi için oldukça uygun bir malzeme olduğu açıkça görülmektedir.

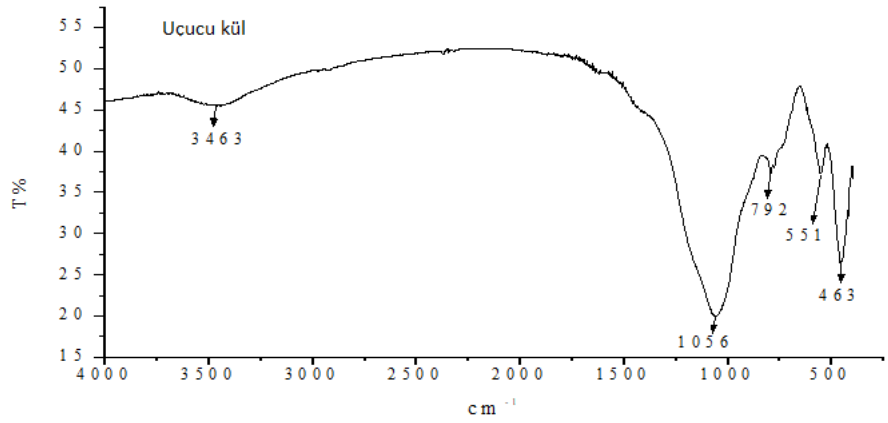
Tablo 7.1 Uçucu Kül XRF Analiz Sonuçları

Element Bileşimi (Oksit formu)	Yüzde (%)
Al_2O_3	25
SiO_2	54.6
K_2O	6.3
CaO	3.2
Fe_2O_3	10.9

Uçucu külün XRD analizi Şekil 7.1'de verilmiştir. Buna göre uçucu külde bulunan ana fazlar, 2θ=20-30 arasında dikey ve sivri piklerde görülen quartz (SiO_2) ve mullite ($Al_6Si_2O_{13}$) kristal fazlarıdır.

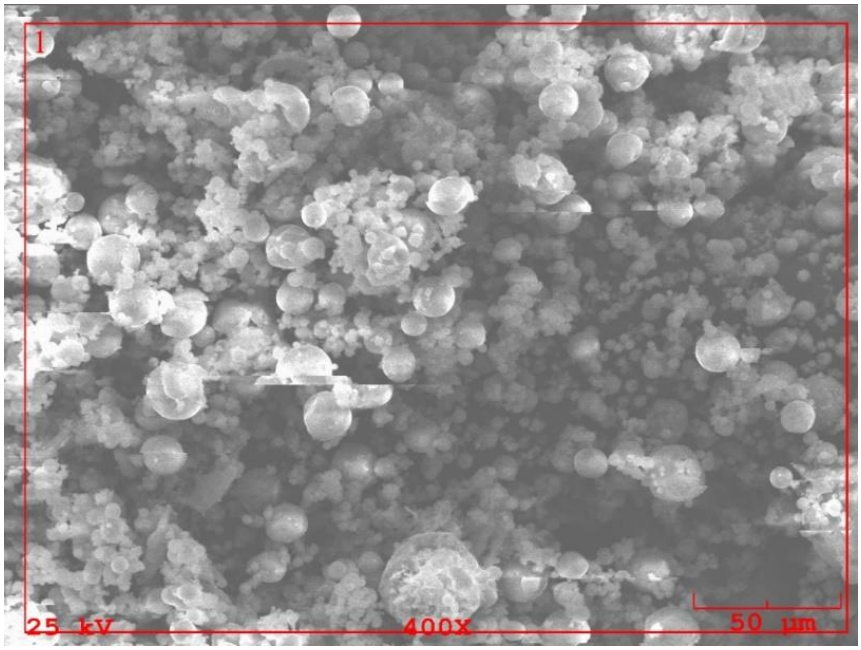


Şekil 7.1 Uçucu Kül XRD Analizi Grafiği



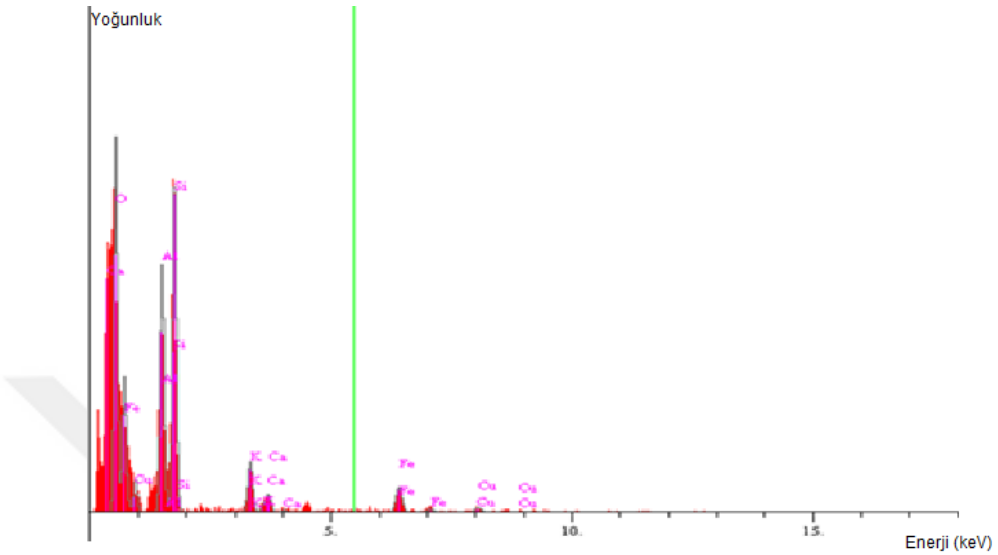
Şekil 7.2 Uçucu Kül FTIR Analizi Grafiği

Şekil 7.2'de uçucu külün FTIR analizi grafiği verilmiştir. 3463 cm^{-1}'de görülen pik, uçucu külde bulunan su moleküllerinde bulunan O-H bağı gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1056 cm^{-1}'de görülen büyük ana pik, Si-O-Al ve Si-O-Si bağlarındaki asimetrik gerilmeden kaynaklanmaktadır. Si-O simetrik gerilme titreşimlerini ve uçucu küldeki kuvarsın varlığını gösteren pik ise 792 cm^{-1}'de görülmektedir. Grafikte görülen diğer piklerden 551 cm^{-1}'deki pik noktası Si-O-Si ve Al-O-Si asimetrik gerilme bağlarını, 463 cm^{-1}'deki pik noktası ise Al-O ve Si-O bağlarını göstermektedir.



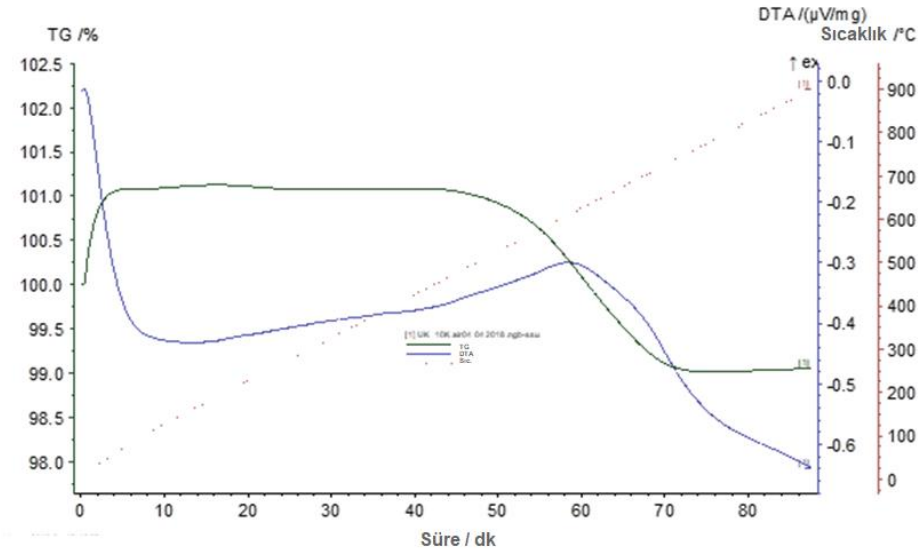
Şekil 7.3 Uçucu Kül SEM Analizi (400x)

Şekil 7.3'te uçucu külün SEM analiz görüntüsü gürülmektedir. Buna göre uçucu külün yapısının tanecikli ve küresel bir formda olduğu ve yapıda boşlukların bulunduğu görülmektedir. Buna jeopolimerleşme işlemi için uygun fiziksel yapıya sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 7.4 Uçucu Kül EDAX Grafiği

EDAX analizine göre (Şekil 7.4) uçucu külün yapısında Si, Al, O, K, Ca, Fe ve Mg minerallerinin olduğu belirlenmiştir. EDAX analiz sonucuna göre de uçucu külün yapısında en çok bulunan 3 mineralin Si, O ve Al olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.5 Uçucu Kül DTA/TG Analizi

Uçucu külün DTA/TG analizi Şekil 7.5'te verilmiştir. Grafikte de görüldüğü üzere 500 °C'ye kadar uçucu kül yapısında büyük oranda bir kütle kaybı gözlenmemiştir. 500 °C'den sonra ise yapıda kütle kayıplarının yaşanarak değişimlerin meydana geldiği anlaşılmaktadır. Bu grafikten hareketle, jeopolimer sentezi ve kürleme işlemi sırasında yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmadığından proses boyunca uçucu kül yapısının artan enerjiyle birlikte bozulmayacağı anlaşılmaktadır.

Uçucu külün yüzey alanını hesaplamak için BET analizi yapılmış ve yüzey alanı 2.45 m^2/g olarak bulunmuştur.

7.2 1. Grup Jeopolimer Sentezleri Analiz Sonuçları

Metal doplama yöntemiyle sentezlenen 1. grup jeopolimer numunelerinin jeopolimerleşme oranını görmek için FTIR analizi, yüzey genişliğinin incelenmesi içinse BET analizi kullanılmıştır.

FTIR grafiklerinin yorumlanması için, grafikte sıklıkla meydana gelen band noktaları ile ilgili literatür araştırması yapılmıştır. Jeopolimer ve jeopolimer benzerli malzemelerde meydana gelen band noktaları ve bu band noktalarına karşılık gelen bağ tipleri Tablo 7.2'de verilmiştir.

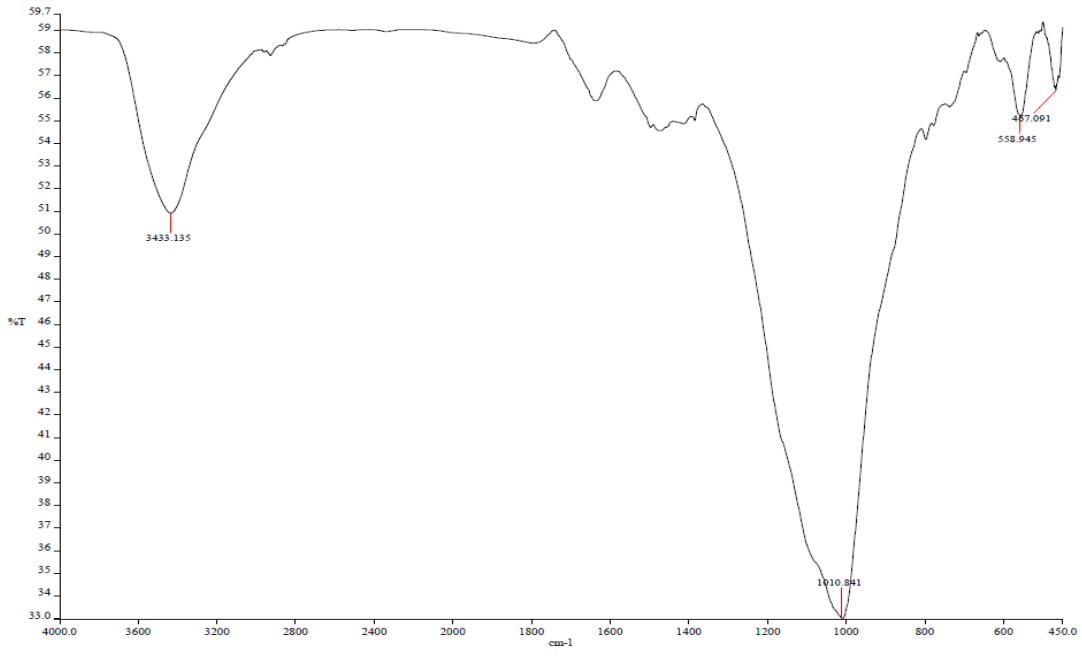
Tablo 7.2 FTIR grafiği bağ tipleri

Band Noktası	Bağ Tipi	Referans
3690, 3620 cm^{-1}	O-H gerilme titreşimi	(Aziz, 2021)
3406, 3419, 3421 cm^{-1}	O-H bağ titreşimi	(Pu, 2022)
3300, 1600 cm^{-1}	O-H bağıgerilme titreşimi	(Kaya, 2022)
3400, 1650 cm^{-1}	O-H gerilme ve bükülme titreşimi	(Bai, 2022)
1638 cm^{-1}	H-O-H bağ titreşimi	(Pu, 2022)
1500-1300 cm^{-1}	CO_3^{2-} bağı titreşimi	(Kaya, 2022)
1467 cm^{-1}	CO_3^{2-} bağı titreşimi	(Bai, 2022)
1200-800 cm^{-1}	Si(Al)–O asimetrik gerilme titreşimi	(Kaya, 2022)
1115-1000,47 cm^{-1}	Si–O bağları gerilme titreşimleri	(Aziz, 2021)
1095 cm^{-1}	PO_4^{3-} bağı titreşimi	(Pu, 2022)

Tablo 7.2 FTIR grafiği bağ tipleri (devamı)

Band Noktası	Bağ Tipi	Referans
1,000 – 1,020 cm^{-1}	Si-O-Si ve Si-O-Al bağı titreşimi	(Godinho, 2022)
960–989 cm^{-1}, 760 cm^{-1}	Si-O-Si ve Si-O-Al asimetrik gerilme titreşimi	(Bai, 2022)
800-500 cm^{-1}	Si–O–Al ve Si–O bağı titreşimleri	(Kaya, 2022)
548 cm^{-1}	Al–O–Si titreşimi	(Pu, 2022)
460-500 cm^{-1}	Si-O ve Si-O-Al	(Godinho, 2022)
463 cm^{-1}	Si–O–Si eğilme titreşimi	(Pu, 2022)

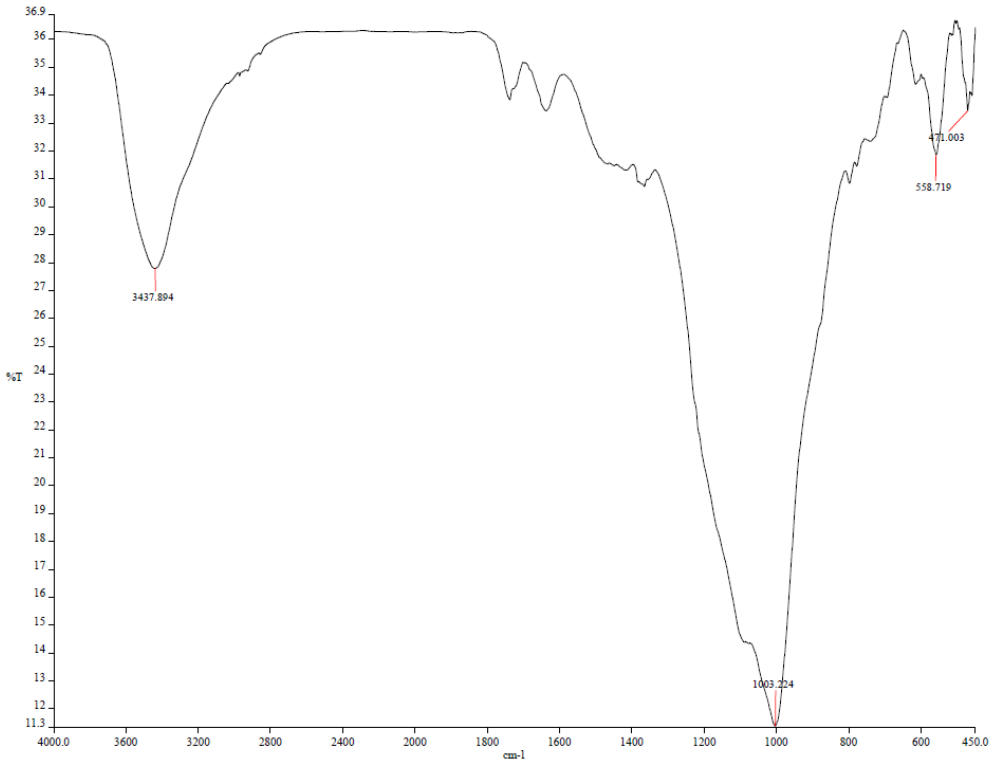
Jeopolimer numunelerinin FTIR analizleri incelendiğinde Al ile doplanan jeopolimer numunelerinin ana pik'inin 1000 cm^{-1} meydana geldiği, Zn doplanan jeopolimer numunelerinin ana pikinin ise daha yüksek piklerde meydana geldiği gözlenmiştir. Bu band, jeopolimerleşme için parmak izi noktasıdır ve jeopolimerleşme reaksiyonunun derecesini belirlemede önemli bir band aralığıdır (Gomez-Casero, 2022).



Şekil 7.6 % 0,05 Al doplanmış 1. grup jeopolimer için FTIR grafiği

% 0,05 Al doplanmış jeopolimer numunesinin FTIR grafiği (Şekil 7.6) incelendiğinde uçucu küldeki ana pikin 1010 cm^{-1} civarına kaydığı gözlenmektedir. Buradaki ana pik Si-O-Al asimetrik bağ gerilmesidir ve jeopolimer numunelerinde bulunan ana piklerden biridir. Bu bağın kayması, uçucu külün yapısında bulunan amorf yapıların reaksiyona girerek jeopolimerleşmenin gerçekleştiğini gösterir (Gomez-Casero, 2022). Bu grafikte de görüldüğü üzere jeopolimerleşme sonrası ana pik daha düşük band bölgesine doğru kaymıştır.

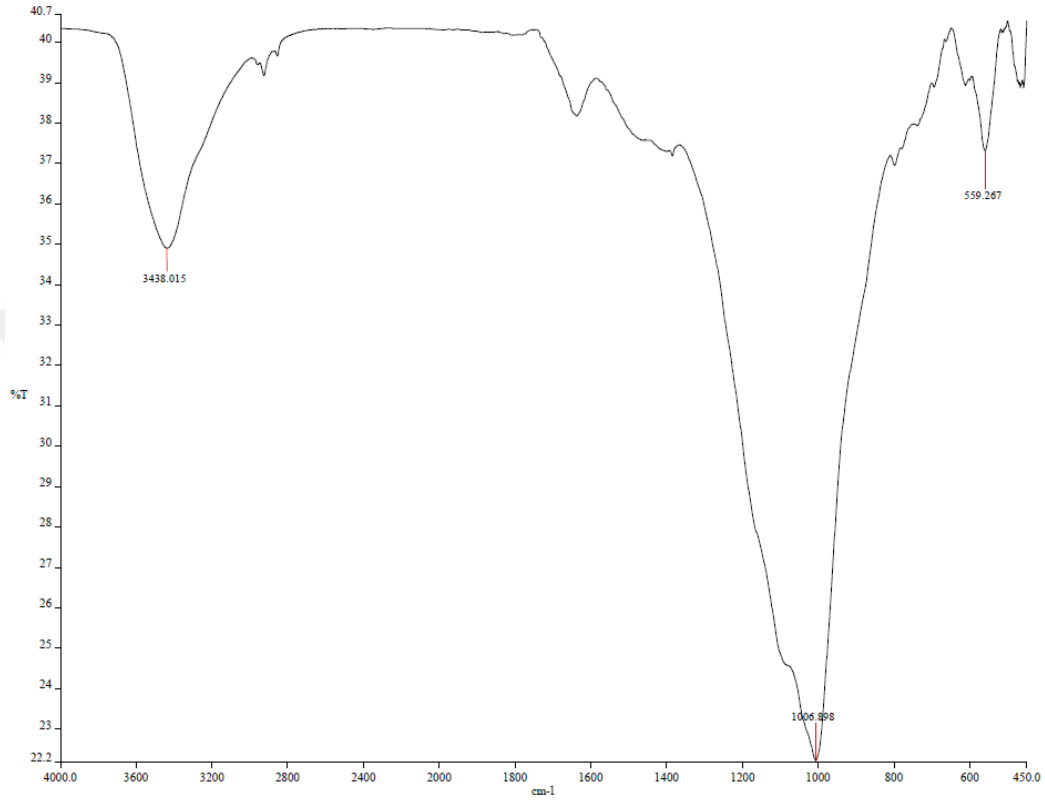
Diğer bandlara bakıldığında ise uçucu külde bulunan 792 cm^{-1}'deki Si-O-Si simetrik esneme titreşimi (Chen, 2017) ve Al-O esneme titreşimlerinden (Ogundiran ve Kumar, 2015) kaynaklanan pikin neredeyse kaybolduğu görülmektedir. Bunun sebebinin jeopolimerleşme ile bu grupların yerine Si-O-Al oligomer yapılarının oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 7.7 % 0,1 Al doplanmış 1. grup jeopolimer için FTIR grafiği

% 0,1 Al doplanmış jeopolimer numunesinin FTIR grafiği Şekil 7.7'de görülmektedir. Bu grafikte de uçucu külde görülen ana pikin 1003 cm^{-1} bandına kaydığı belirlenmiştir. Aynı şekilde 792 cm^{-1}'deki pikin neredeyse kaybolduğu görülmektedir. Yapıdaki O-H bağından kaynaklı pik 3437 cm^{-1} band noktasında

meydana geldiği görülmektedir. Yapıdaki Si-O-Si ve Al-O-Si asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklı piklerin 558 cm-1'de, Al-O ve Si-O bağ titreşimlerini gösteren pikin ise 471 cm^{-1}'de meydana geldiği görülmüştür. Buna göre yapıdaki en önemli değişikliğin, ana pikin 1000 cm^{-1} bandına yakın bir noktaya kayması olduğu söylenebilir.

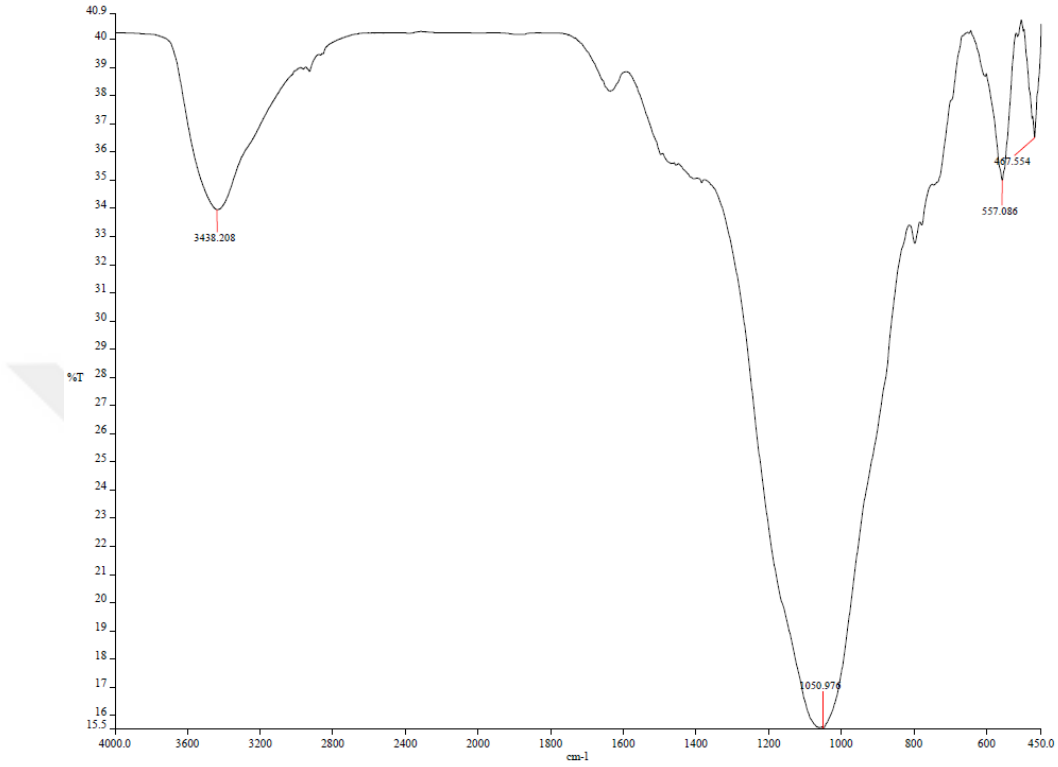


Şekil 7.8 % 0,2 Al doplanmış 1. grup jeopolimer için FTIR grafiği

Şekil 7.8'de % 0,2 Al doplanmış jeopolimerin FTIR grafiği görülmektedir. Bu grafikte de ana pikin 1006 cm^{-1}'e kaydığı ve 792 cm^{-1}'deki pikin kaybolduğu görülmektedir. Önceki incelenen grafiklerde de görüldüğü gibi 3438 cm^{-1}'de O-H bağından kaynaklı bir pik görülmektedir. 559 cm^{-1}'de ise jeopolimer yapısında bulubab Si-O-Si ve Al-O-Si bağlarından kaynaklı bir pik noktası görülmektedir.

Al doplamayla sentezlenmiş tüm jeopolimer numunelerinin FTIR grafikleri incelendiğinde jeopolimerleşme için parmak izi sayılan, Si-O-Al ve Si-O-Si bağlarından dolayı meydana gelen piklerin 1000 cm^{-1}'ye çok yakın noktalarda meydana geldiği görülmüştür. Bu da jeopolimerleşmenin efektif bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı zamanda 792 cm^{-1}'deki pikin neredeyse

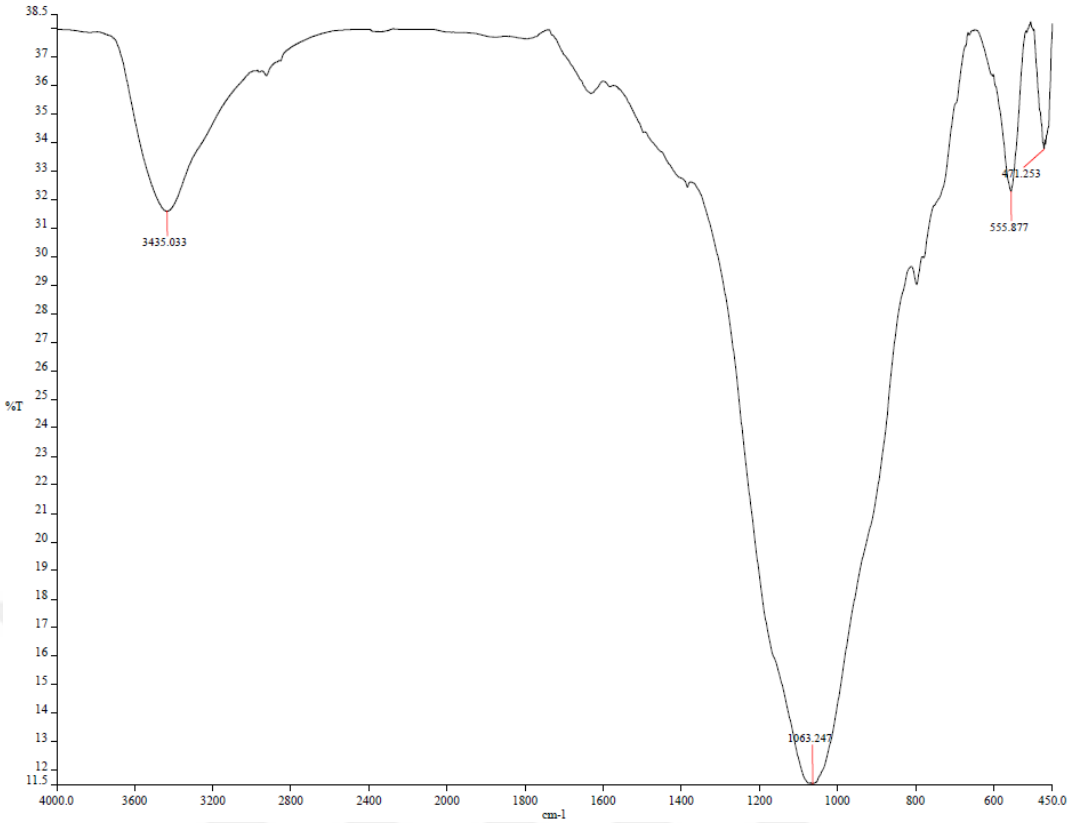
kaybolması, uçucu külün yapısında bulunan kuvarsın jeopolimerleşme sonucu kaybolduğunu göstermektedir. Buna göre Al metali doplanmış jeopolimerlerde, köpükleştirme işleminden bağımsız olarak jeopolimerizasyonun gerçekleştiğini söylemek mümkündür.



Şekil 7.9 % 0,5 Zn doplanmış 1. grup jeopolimer için FTIR grafiği

Şekil 7.9'da görülen, %0,5 Zn doplanmış jeopolimer grafiği incelendiğinde ana pikin 1050 cm^{-1} bandından meydana geldiği görülmektedir. Buna göre Al metal doplamada elde edilene göre bu band noktasında daha düşük bir pik kayması gözlenmiştir. Buna rağmen incelenen bu ana pikin derinliğinin yüksek olduğu görülmüştür.

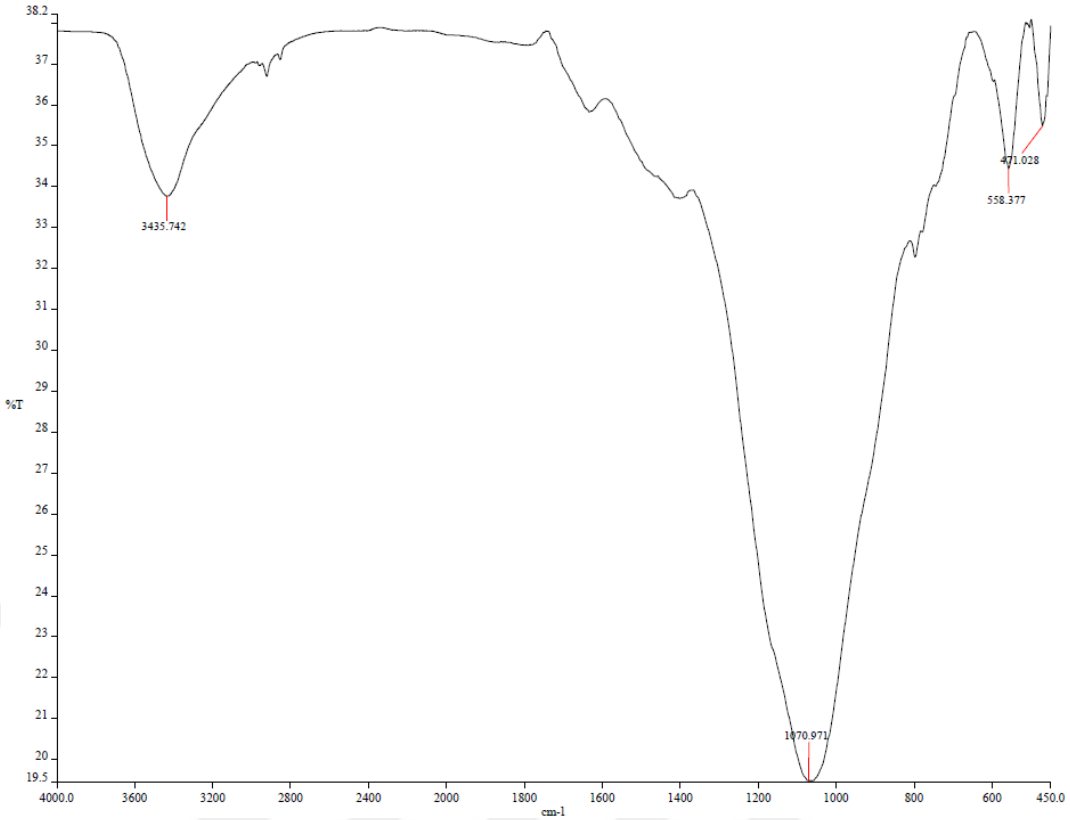
Grafikte görülen diğer pik noktası, Al metali doplanmış jeopolimer numunelerinin de grafiklerinde görüldüğü gibi, yapıdaki O-H bağından kaynaklanan ve 3438 cm^{-1} bandında gözlenen pik noktasıdır. Si-O-Si ve Al-O-Si asimetrik gerilme bağ titreşimlerini gösteren pik noktası da 551 cm^{-1} bandı civarında meydana gelmiştir. Al-O ve Si-O bağ titreşimlerini gösteren pik ise 467 cm^{-1} noktasında meydana gelmiştir.



Şekil 7.10 % 1 Zn doplanmış 1. grup jeopolimer için FTIR grafiği

Şekil 7.10'da %1 Zn doplanmış jeopolimerin FTIR grafiği görülmektedir. Buna göre ana pikin 1063 cm^{-1}'de meydana geldiği görülmektedir. Buna göre %0,5 Zn doplamayla sentezlenmiş jeopolimerin FTIR grafiğinde görülen band noktasına göre, ilgili pikin nispeten daha yüksek bir band noktasında meydana geldiği tespit edilmiştir. Bunun yanısıra ilgili pikin derinliğinin yüksek olduğu gözlenmiştir. Band noktasının daha yüksek bir noktada meydana gelmesi jeopolimerleşme oranının Zn katkı oranı arttıkça düştüğü şeklinde yorumlanmıştır.

Yapıda O-H bağından kaynaklı olarak görülen band noktası 3435 cm^{-1} noktasında gözlenmiştir. Si-O-Si ve Al-O-Si asimetrik gerilme bağlarını gösteren diğer pik noktası 555 cm^{-1} noktasında görülmüştür. Al-O ve Si-O bağlarını gösteren pik ise 471 cm^{-1} noktasında görülmüştür. Bu pik noktalarında kayda değer bir pik kayması gözlenmemiştir.



Şekil 7.11 % 2 Zn doplanmış 1. grup jeopolimer için FTIR grafiği

% 2 Zn doplanmış jeopolimer için FTIR grafiği Şekil 7.11'de verilmiştir. Buna göre ana pikin meydana geldiği band incelendiğinde 1070 cm^{-1}'de olduğu görülmektedir. Buna göre ilgili pikin, diğer numunelere göre daha yüksek bir banda kaydığı belirlenmiştir. Grafikte yer alan diğer piklerde ise diğer grafiklerde incelenen pik noktalarına göre büyük bir farklılık gözlenmemiştir.

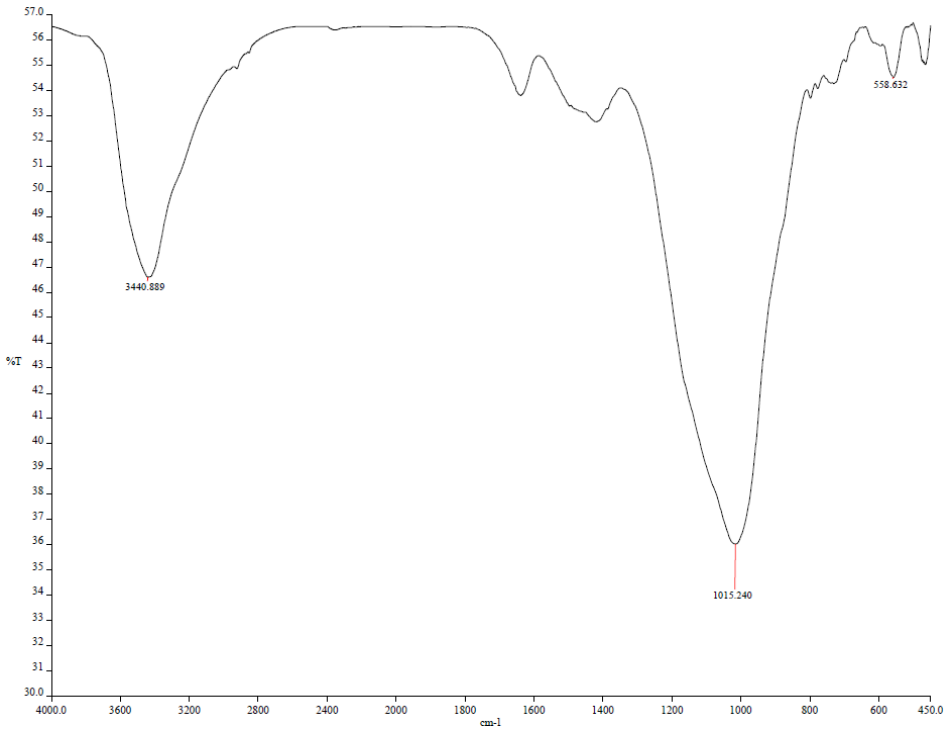
Tüm FTIR analiz sonuçları değerlendirildiğinde jeopolimer numunelerinde gözlemlenen ana pikin, Al metali doplanmış jeopolimer numunelerinde Zn metali doplanmış jeopolimer numunelerine göre daha düşük bandlara doğru kaydığı belirlenmiştir. Buna göre Al metali doplanmış jeopolimerlerde daha iyi bir jeopolimerleşme elde edildiği gözlenmiştir. Zn metali doplanmış jeopolimerlerde jeopolimerleşmenin düşük kalmasının nedeni ise alkali çözeltinin hem köpükleştirme hem de jeopolimerleşme için kullanıldığından yetersiz kalması olduğu saptanmıştır. Buna göre metal doplamayla jeopolimer sentezi sırasında alkali çözelti molaritesinin, jeopolimerleşmenin ve köpükleştirme işleminin aynı anda gerçekleşmesi için önemli bir parameter olduğu saptanmıştır.

Sentezlenen numunelerin gözenek boyutundaki artışların incelenmesi için BET analizi gerçekleştirilmiştir. Buna göre Al doplanan jeopolimerlerde elde edilen en yüksek gözenek boyutu (%0,05 Al katkılı jeopolimerde) 3.568 m^2/g; Zn doplanan jeopolimerlerde elde edilen en yüksek gözenek boyutu (%1 Zn katkılı jeopolimerde) ise 6.047 m^2/g olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre Zn metalinin Al metaline göre daha yüksek oranlarda gözenek boyutu artışı sağlayabileceği belirlenmiştir.

7.3 2. Grup Jeopolimer Sentezleri Analiz Sonuçları

Zn metalinin Al metaline göre daha yüksek bir gözenek artışı sağlayabildiği belirlendiğinden 2. grup jeopolimer numunelerinin sentezi sırasında Zn metali ile doplama yapılmıştır. Jeopolimerleşme için 14 M NaOH ile NaOH + Na_2SiO_3 çözeltileriyle birlikte hazırlanan yüksek alkali bir çözelti kullanılmıştır. Bu sayede hem molaritenin artışının hem de Na_2SiO_3 çözeltisi ilavesinin jeopolimerleşme üzerindeki etkisi incelenmiştir. Zn ile doplanan jeopolimerlerde jeopolimerleşme oranının arttırılması için alkali çözelti molaritesi arttırılmıştır.

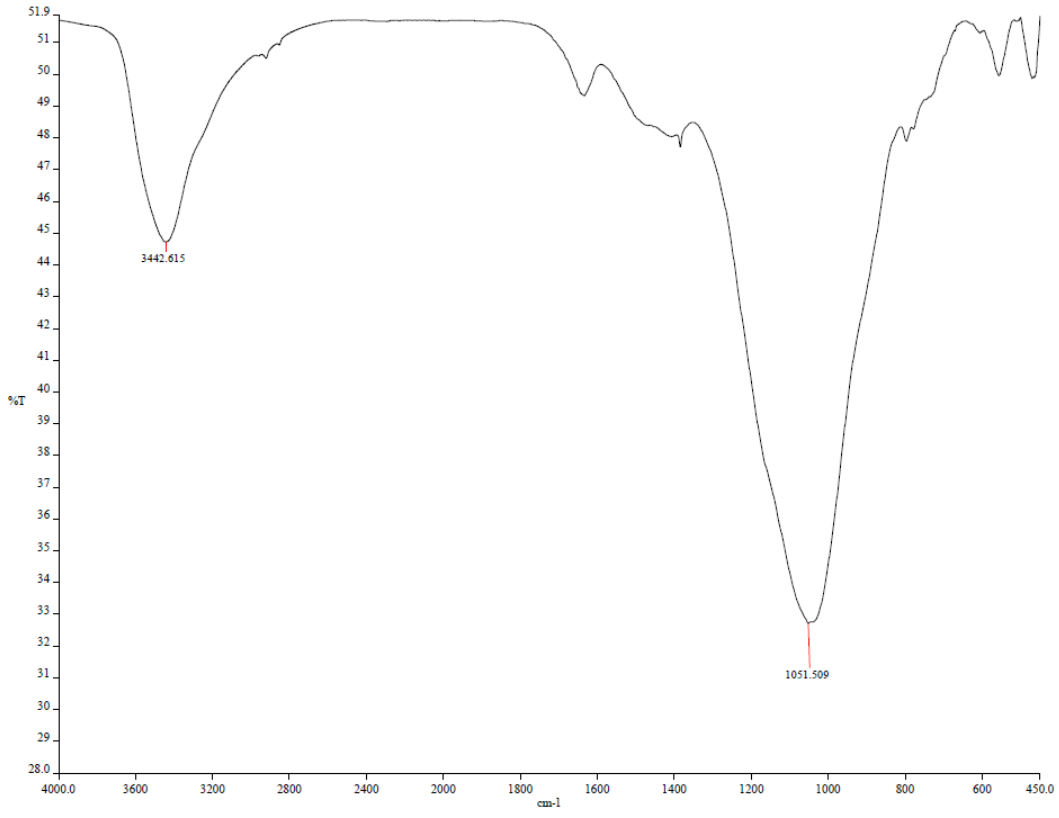
Numunelerin analizleri için FTIR, XRD ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.12 14M NaOH kullanılarak aktifleştirilmiş %1 Zn katkılı jeopolimer numunesi FTIR grafiği

Şekil 7.12'de 14M NaOH kullanılarak aktifleştirilmiş Zn katkılı jeopolimer numunesinin FTIR grafiği görülmektedir. Bu grafikte ana pikin meydana geldiği band incelendiğinde 1015 cm^{-1} olduğu görülmektedir. 1. grup jeopolimer numunelerinde, aynı oranda Zn katkılı jeopolimer numunesinin 10 M NaOH ile aktifleştirildiğinde 1063 cm^{-1} bandında elde edilen bu pikin, aktifleştirme çözeltisinin molaritesinin arttırılmasıyla beraber daha düşük bandlara kaydığı belirlenmiştir. Bunun sebebinin de hedeflendiği gibi jeopolimerleşme oranının artışından kaynaklandığı söylenebilir.

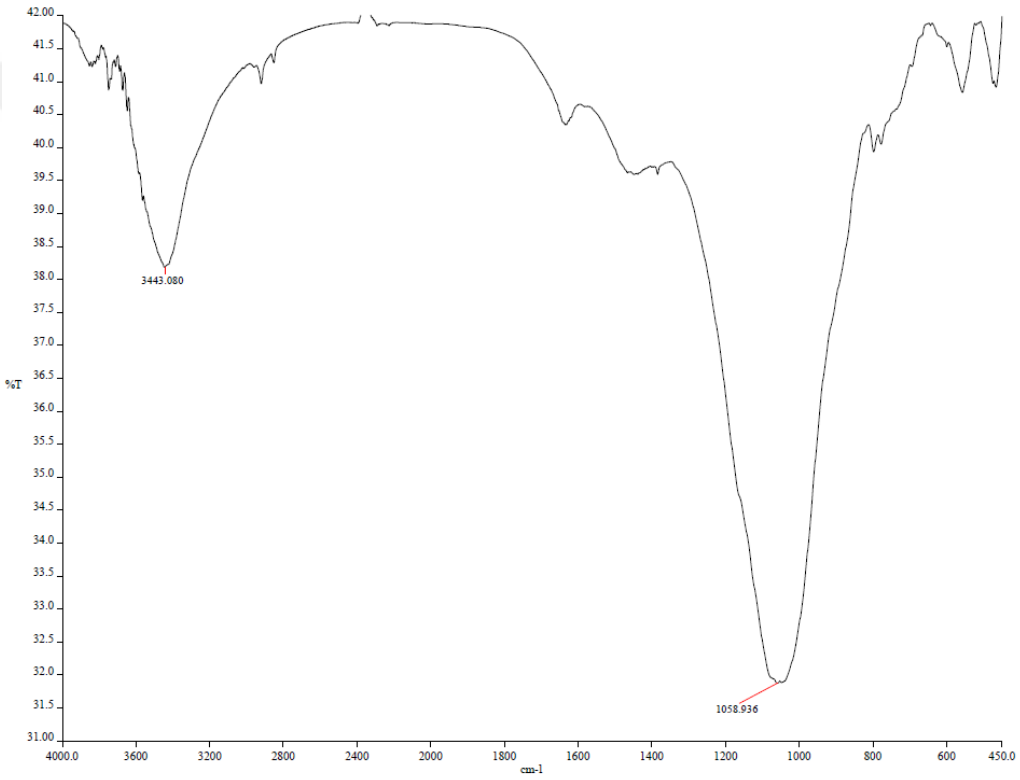
Diğer jeopolimer numunelerinde görüldüğü üzere 14M NaOH ile aktifleştirilmiş ve %1 Zn katkılı jeopolimer numunesinde de 3440 cm^{-1} bandında meydana gelen pik, yapıdaki su moleküllerinde bulunan O-H bağından dolayı meydana gelmiştir. 558 cm^{-1} bandında görülen diğer pik ise Si-O-Al ve Si-O-Si bağlarından dolayı meydana gelmiştir. 558 cm^{-1} bandında meydana gelen bu pik, jeopolimerlerde bulunan ana molekül gruplarını gösteren diğer bir piktir.



Şekil 7.13 Yüksek alkali NaOH + Na_2SiO_3 çözeltileri ile aktifleştirilen %1 Zn katkılı jeopolimer numunesi FTIR grafiği

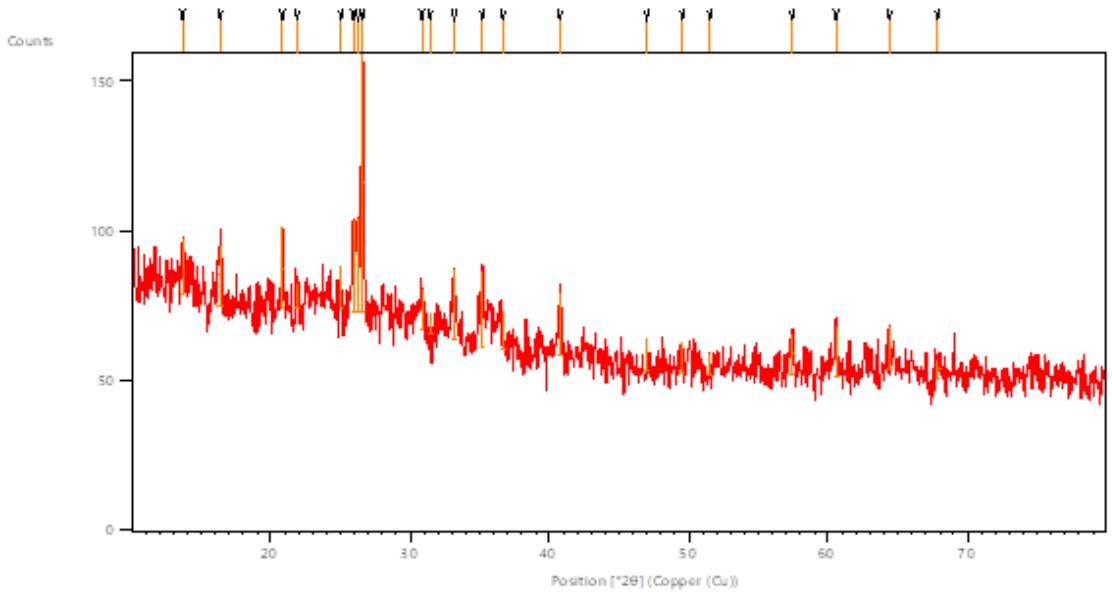
Na_2SiO_3 ve NaOH kullanılarak hazırlanan yüksek alkali çözeltiyle aktifleştirilen %1 Zn katkılı jeopolimer numunesinin FTIR grafiği Şekil 7.13'te verilmiştir. Buna göre ana pik bandı incelendiğinde bu pikin 1051 cm^{-1}'de meydana geldiği tespit edilmiştir. 14M NaOH ile aktifleştirilen jeopolimer numunesine göre daha düşük bir pik kayması gözlemlendiğinden jeopolimerleşme oranının nispeten daha düşük olduğu görülmüştür. Buna göre NaOH çözeltisinin Na_2SiO_3 çözeltisine göre jeopolimerleşme reaksiyonunda daha aktif olduğu tespit edilmiştir.

Negatif kontrol için Zn katkısı eklenmeyen jeopolimer numunesi, Na_2SiO_3 ve NaOH kullanılarak hazırlanan yüksek alkali çözeltiyle aktifleştirilmiştir.



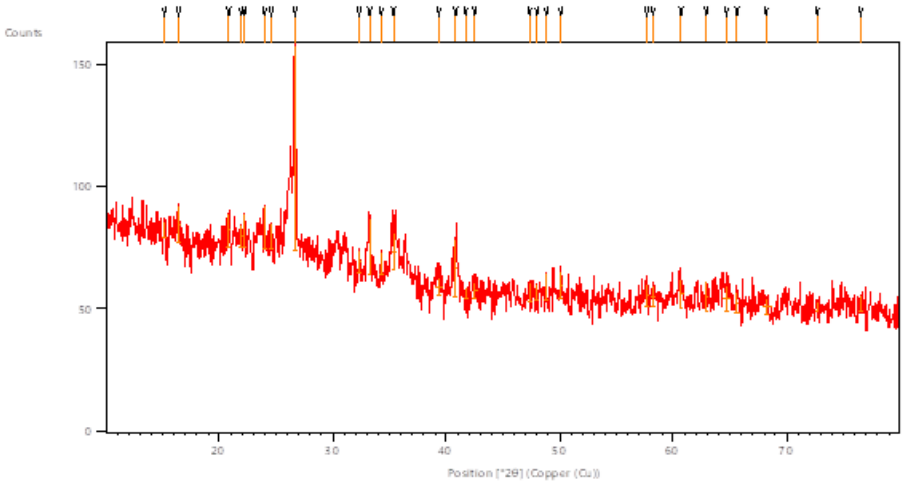
Şekil 7.14 Yüksek alkali NaOH + Na_2SiO_3 çözeltileri ile aktifleştirilen %0 Zn katkılı jeopolimer numunesi FTIR grafiği

Yüksek alkali NaOH + Na_2SiO_3 çözeltileri ile aktifleştirilen %0 Zn katkılı jeopolimer numunesinin analiz grafiği Şekil 7.14'te verilmiştir. %1 Zn katkılı jeopolimer ile karşılaştırıldığında ana pikin daha yüksek bir band'ta, 1058 cm^{-1}'de, meydana geldiği görülmektedir. Buna göre jeopolimerleşme oranının Zn katkılı jeopolimere göre daha düşük kaldığı belirlenmiştir.

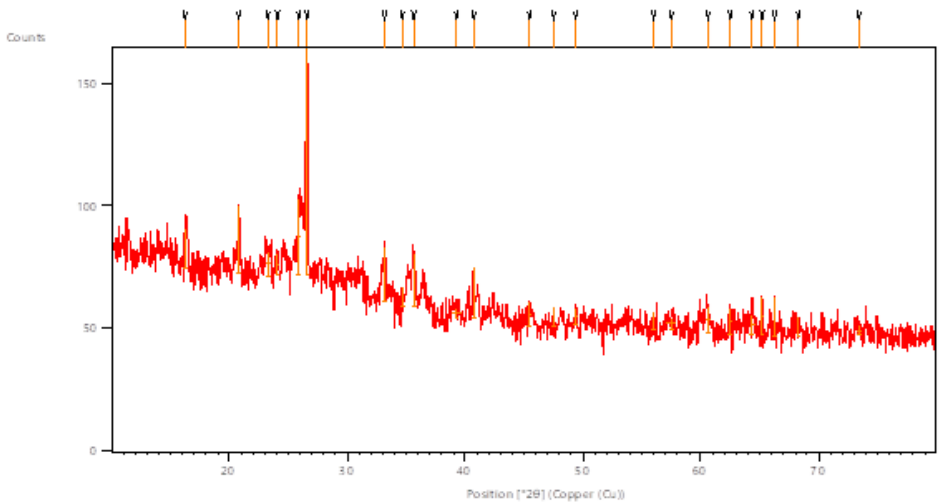


Şekil 7.15 14M NaOH kullanılarak aktifleştirilmiş %1 Zn katkılı jeopolimer numunesi XRD grafiği

Şekil 7.15'te 14M NaOH kullanılarak aktifleştirilmiş %1 Zn katkılı jeopolimer numunesinin XRD grafiği verimiştir. Bu XRD grafiği incelendiğinde 10-40° arasında görülen geniş kambur tepe jeopolimer malzemenin amorf yapısını göstermektedir. 26°'de meydana gelen sivri tepe ise yapıda kristal kuvars varlığını göstermektedir. Buna göre, her ne kadar jeopolimerleşme reaksiyonu sırasında kuvars yapısının kaybolduğu belirlense de, yapıda hala mevcut kristal kuvarsın olduğu söylenebilir.



Şekil 7.16 Yüksek alkali NaOH + Na_2SiO_3 çözeltileri ile aktifleştirilen %1 Zn katkılı jeopolimer numunesi XRD grafiği



Şekil 7.17 Yüksek alkali NaOH + Na_2SiO_3 çözeltileri ile aktifleştirilen %0 Zn katkılı jeopolimer numunesi XRD grafiği

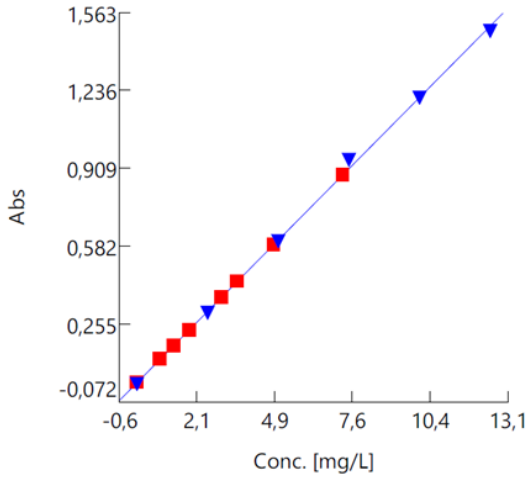
NaOH + Na_2SiO_3 çözeltileri ile birlikte hazırlanan yüksek alkali çözeltiyle aktifleştirilmiş jeopolimer numunelerinin XRD grafikleri incelendiğinde (Şekil 7.16 ve Şekil 7.17), 14M NaOH ile aktifleştirilmiş jeopolimer numunesine göre büyük bir fark gözlenmemiştir. Yapıda hem amorf hem de kristal fazların birlikte bulunduğu saptanmıştır. İki farklı grup jeopolimer arasında kristal ve amorf fazların hemen hemen aynı dağılımda bulunduğunu söylemek doğru olacaktır. Kristal fazların uçucu külde bulunan ve reaksiyona girmeyen kristal yapıları olduğu belirlenmiştir. Amorf fazlar ise jeopolimerleşme sonucunda oluşmuş amorf yapıları göstermektedir. Yapıdaki amorf ve kristal bileşenlerin oranlarını belirleyen en önemli etken kürleme sıcaklığıdır. İki farklı tipte alkali çözelti kullanılarak elde edilen jeopolimer numuneleri aynı ortam koşullarında saklandığından dolayı yapılarındaki kristal ve amorf fazların oranlarının çok yakın olduğu söylenebilir. Aynı zamanda jeopolimer sentezi sırasında kullanılan uçucu küle de herhangi bir ön kürleme işlemi uygulanmamıştır. Bu sebeple uçucu külün yapısında bulunan kristal fazların tümünün kaybolmadığı görülmüştür.

2. grup jeopolimerlerde gözenek boyutunun incelenmesi için BET analizi gerçekleştirilmiştir. BET analizleri incelendiğinde en yüksek gözenek boyutuna 14 M NaOH ile aktifleştirilerek sentezlenmiş jeopolimer numunesinde ulaşılmıştır (27.355 m^2/g). NaOH ve Na_2SiO_3 ile hazırlanan yüksek alkali çözeltisi aktifleştirilen

jeopolimer numunelerinde ise bu oran daha düşük kalmıştır. Yüksek alkali çözeltisi ile aktifleştirilen Zn katkılı jeopolimerde 16.091 m^2/g, Zn katkısız jeopolimerde ise 19.530 m^2/g yüzey alanları elde edilmiştir. Buna göre 14 M NaOH ile hem daha yüksek bir yüzey alanı hem de jeopolimerleşme elde edilmiştir. Na_2SiO_3 ile hazırlanan yüksek alkali çözeltiyle aktifleştirilmiş jeopolimer numunelerinde, 10 M NaOH ile aktifleştirilmiş jeopolimer numunelerine göre nispeteden yüksek gözeneklilik elde edilmiş olsa da jeopolimerizasyonun daha düşük kaldığı gözlenmiştir. Na_2SiO_3 çözeltisinin yapısında da Si bulunması sebebiyle jeopolimerleşme için Si/Al oranının, NaOH çözeltisinin kullanıldığı duruma göre daha yüksek olmasına sebep olmuştur. Bu durum da jeopolimerleşme oranının daha düşük kalmasına yol açmıştır.

7.4 Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları

14M NaOH ile aktifleştirilmiş, Zn katkılı jeopolimer numuneleri ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon oranlarının tespiti için öncelikle standart çözeltiler hazırlanarak kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Kalibrasyon eğrisi Şekil 7.18'de verilmiştir.



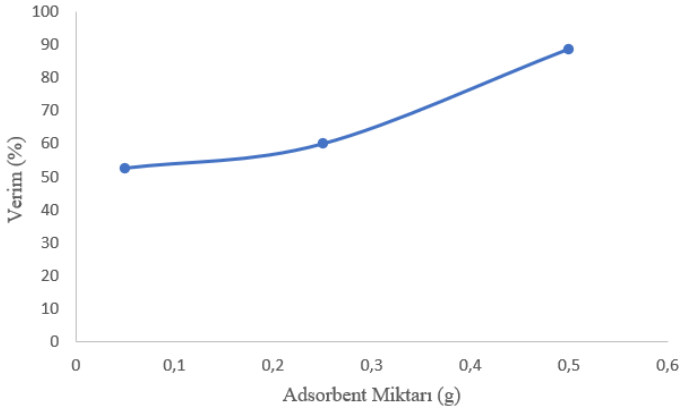
Şekil 7.18 Standart çözeltilerle hazırlanan adsorpsiyon eğrisi

Adsorpsiyon eğrisinin denklemi aşağıdaki gibi bulunmuştur (Eşitilik 7.1):

$$y=0,11991*x + 0,00924 \quad (7.1)$$

Bu denklemde y, absorbans değerini; x, konsantrasyon değerini göstermektedir. Eşitliğin R^2 değeri 0,9994 olarak bulunmuştur. UV analizlerinde tespit edilen absorbans değerine göre kalibrasyon eğrisinden konsantrasyon değerleri bulunmuştur.

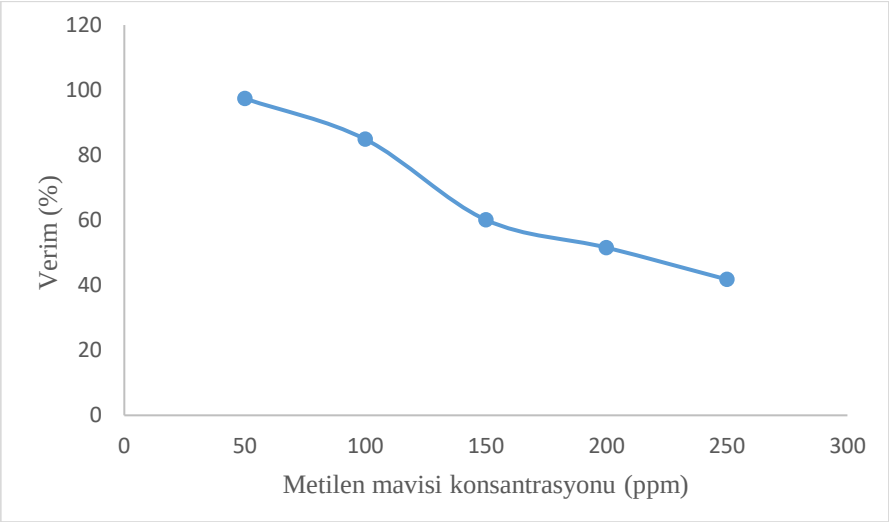
Adsorpsiyon çalışmaları için öncelikle farklı adsorbent miktarlarının etkisi incelenmiştir. Bunun için 0,05, 0,25, 0,50 g adsorbent miktarları ile 150 ppm'lik metilen mavisi çözeltileri üzerinde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Artan adsorbent miktarları ile adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 7.19 Değişen adsorbent miktarlarına göre adsorpsiyon verimi

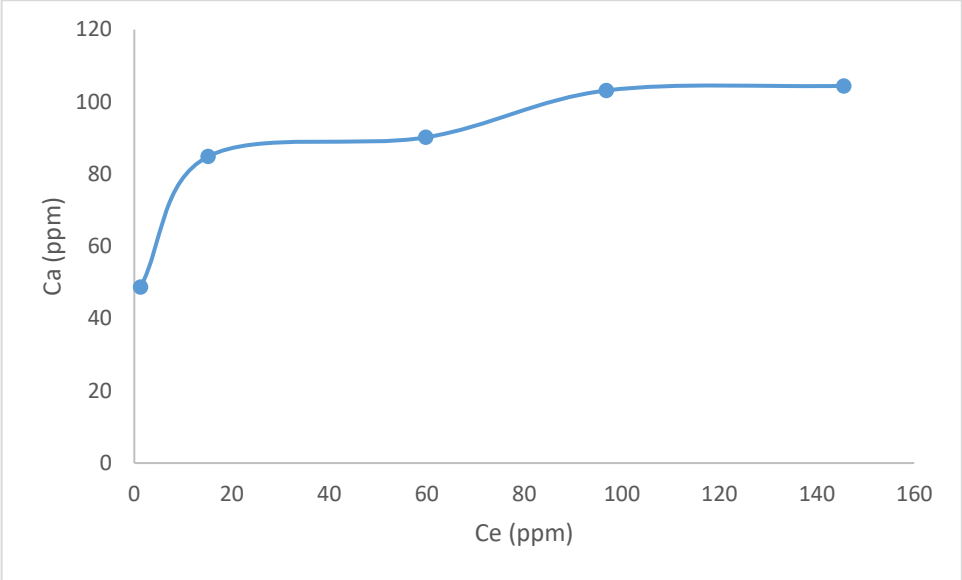
0,50 g adsorbent miktarı kullanıldığında maksimum verim %88,9 olarak elde edilmiştir. 0,25 g adsorbent kullanıldığında verim %60,1; 0,05 g adsorbent kullanıldığında ise %52,8 olarak bulunmuştur (Şekil 7.19).

Uygun adsorpsiyon izoterminin bulunması içinse farklı çözelti konsantrasyonlarıyla adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda 50, 100, 150, 200, 250 ppm'lik metilen mavisi çözeltileriyle adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorbent miktarı olarak, %60,1 verimin elde edildiği 0,25 g olarak seçilmiştir. Farklı adsorbent miktarlarıyla yapılan adsorpsiyon çalışmalarının verim grafiği Şekil 7.20'de verilmiştir. Buna göre 50 ppm'lik çözeltide en yüksek verime ulaşılmıştır (%97,4). Sonrasında artan konsantrasyonlarda verimin de düştüğü gözlenmiştir. 150 ppm'lik çözeltide %60,1, 200 ppm'lik çözeltide %51,6 ve 250 ppm'lik çözeltide ise %41,8'lik verim değerine ulaşılmıştır.



Şekil 7.20 Değişen metilen mavisi konsantrasyonlarına göre verim grafiği

Adsorpsiyon sürecini anlayabilmek için dengedeki adsorpsiyon çözelti konsantrasyonuna (Ce) karşın, adsorplanan çözelti konsantrasyonunun (Ca) grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 7.21'de verilmiştir.



Şekil 7.21 Dengedeki çözelti konsantrasyonuna (Ce) karşı adsorplanan çözelti konsantrasyonu eğrisi (Ca)

Şekil 7.21'de verilen grafik incelendiğinde adsorpsiyonun H tipi adsorpsiyon izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Buna göre düşük konsantrasyonlarda adsorbent malzeme ile metilen mavisi arasında güçlü bir çekim olduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen değerlerle adsorpsiyon izoterm eşitliklerinin bulunması için adsorpsiyon eğrileri çizildiğinde en uygun adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermi olduğu görülmüştür. Langmuir izoterminin bulunması için hesaplanan parametreler aşağıdaki Tablo 7.3'te verilmiştir.

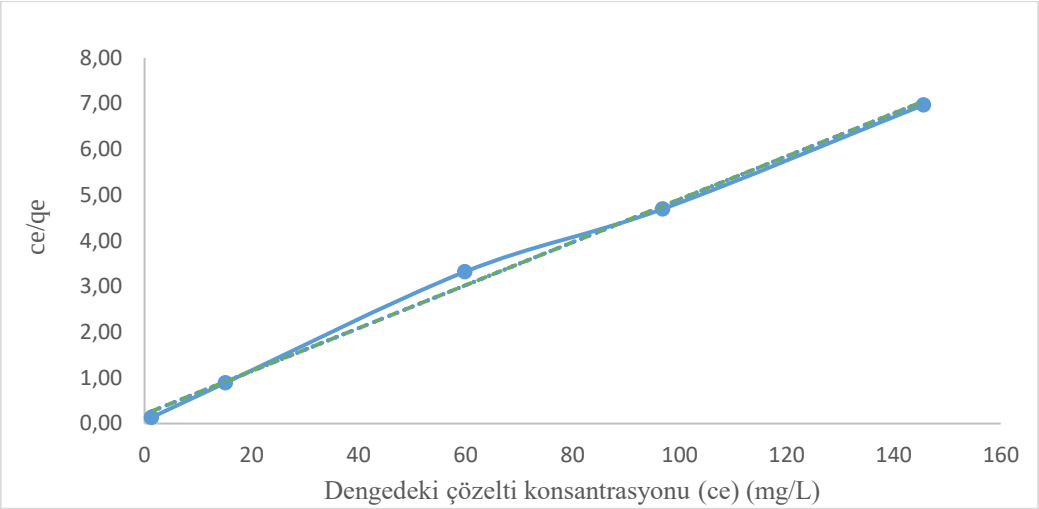
Tablo 7.3 Langmuir izoterm parametreleri

Çözelti konsantrasyonu (mg/L)	Dengedeki çözelti konsantrasyonu (c_e) (mg/L)	Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) (mg/g)	c_e/q_e
50	1,299	9,7402	0,13
100	15,138	16,9724	0,89
150	59,84	18,032	3,32
200	96,86	20,628	4,70
250	145,58	20,884	6,97

Langmuir izoterm parametrelerine göre çizilen Langmuir izoterm grafiği Şekil 7.22'de verilmiştir. Elde edilen Langmuir izotermi için R^2 değeri 0,9962 olarak bulunmuştur. Buna göre adsorpsiyonun tek tabakalı olarak gerçekleştiği ve adsorpsiyon sürecinde jeopolimer yüzeyinin tek tabakasının kaplanarak adsorpsiyonun gerçekleştiği belirlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon eğrisinin eşitliği, eşitlik 6.2'de verilmiştir.

$$y=0,047*x + 0,2061 \quad (7.2)$$

Eşitlik 7.2'den, malzemenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 21,3 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 7.22 Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği

Adsorpsiyon sonuçları için Freundlich izotermi incelenerek yorumlanmıştır. Freundlich izoterminin çizilebilmesi için aşağıdaki kullanılan parametreler Tablo 7.4'te verilmiştir. Elde edilen datalara göre çizilen Freundlich izotermi grafiği Şekil 7.23'te verilmiştir.

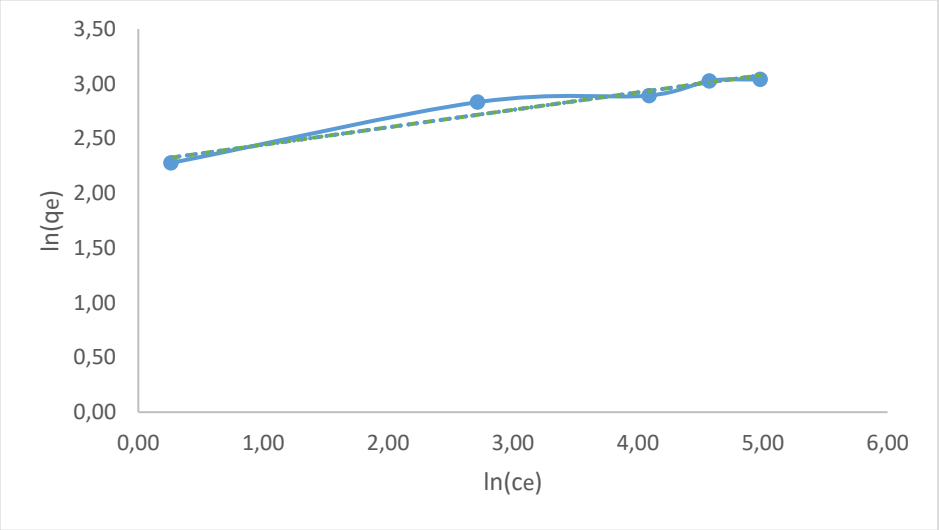
Tablo 7.4 Freundlich izotermi parametreleri

Çözelti konsantrasyonu (mg/L)	Dengedeki çözelti konsantrasyonu (c_e) (mg/L)	Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) (mg/g)	ln(ce)	ln(qe)
50	1,299	9,7402	0,26	2,28
100	15,138	16,9724	2,72	2,83
150	59,84	18,032	4,09	2,89
200	96,86	20,628	4,57	3,03
250	145,58	20,884	4,98	3,04

Freunclich izoterminin bulunması için dengedeki çözelti konsantrasyonunun ve adsorpsiyon kapasitesinin loge tabanında değeleri hesaplanmıştır. Loge tabanında hesaplanan dengedeki çözelti konsantrasyonun, loge tabanında hesaplanan adsorpsiyon kapasitesine göre grafiği çizilerek Freundlich izoterm grafiği elde edilmiştir. Freundlich izoterminin R^2 değeri 0,951 olarak bulunmuştur. R^2 değerinin

Langmuir izoterminde 1'e daha yakın olduğu ve Freundlich izotermine göre daha düzgün bir dağılıma sahip olduğu görülmüştür. Bu neden adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha çok uyduğu sonucuna varılmıştır. Freundlich izoterminden elde edilen 7.3 eşitliği elde edilmiştir.

$$y=0,1594*x + 2,283 \quad (7.3)$$



Şekil 7.23 Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği

Adsorpsiyon izotermlerinden Temkin izoterminin incelenmesi için de gerekli parametreler hesaplanmıştır ve elde edilen parametrelerle Temkin izoterm eğrisi çizilmiştir. Temkin izoterminin çizilmesi için hesaplanan parametreler Tablo 7.5'te verilmiştir.

Tablo 7.5 Temkin izotermi için hesaplanan parametreler

Çözelti konsantrasyonu (mg/L)	Dengedeki çözelti konsantrasyonu (c_e) (mg/L)	Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) (mg/g)	ln(ce)
50	1,299	9,7402	0,26
100	15,138	16,9724	2,72
150	59,84	18,032	4,09
200	96,86	20,628	4,57
250	145,58	20,884	4,98

Temkin izoterminin elde edilmesi için hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerine karşın, dengedeki çözelti konsantrasyonunun loge tabanındaki değerlerinin grafiği çizilmiştir. Buna göre elde edilen eşitliğin R^2 değeri 0,9668 olarak bulunmuştur. Langmuir izotermine göre daha düşük bir R^2 değeri elde edildiğinden Temkin izoterminin adsorpsiyon verilerini daha az temsil ettiği belirlenmiştir.

8
SONUÇLAR

Köpüklü jeopolimerler çevre dostu ve basit üretim teknolojisi ile birçok alanda kullanılabilecek bir malzemedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde, köpüklü jeopolimerlerin öncelikli olarak hafif bir yapı malzemesi elde edilmesi amacıyla geliştirildikleri görülmüştür. Köpüklü jeopolimerlerin geniş yüzey alanı nedeniyle adsorpsiyon çalışmaları için oldukça uygun bir yapıya sahip oldukları düşünülmüştür ve bu doğrultuda gerçekleştirilen çalışmaların yetersiz olduğu görülmüştür.

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında metal doplama yöntemiyle köpüklü jeopolimer sentezi gerçekleştirilmiş ve elde edilen optimum jeopolimer ile metilen mavisi adsorpsiyonu yapılmıştır. Metal doplama sırasında kullanılan metal tiplerinin ve metal oranının köpüklü jeopolimer üzerindeki etkisi belirlenmiştir ve optimum jeopolimer ürünü belirlenmiştir. Optimum jeopolimer numunesinin adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir ve buna göre uygun adsorpsiyon izotermleri belirlenmiştir.

Yapılan tüm çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Zn metali, jeopolimer üzerinde yüzey alanını arttırmada Al metaline göre daha aktiftir.
- Metal katkılı jeopolimer sentezi sırasında kullanılan alkali çözelti hem köpürme hem de jeopolimerizasyon için kullanılmaktadır. Bu sebeple köpüklü jeopolimer üretiminde alkali çözelti molaritesi oldukça önemli bir parametredir. Düşük molaritelerde, alkali çözeltinin metalle reaksiyona girerek harcanmasından dolayı jeopolimerleşme için yeterli düzeyde alkali çözelti ortamda kalmamaktadır. Bu sebeple alkali çözelti molaritesinin hem köpürme hem de jeopolimerleşme için kullanılacağı gözönünde bulundurularak seçilmesi gerekmektedir. Aynı zamanda jeopolimerleşmenin daha etkin aktive olabilmesi için 80 °C'de ön kürleme yapılarak desteklenmesi gerekmektedir.

- Jeopolimerizasyon reaksiyonu için NaOH çözeltisi, Na_2SiO_3 çözeltisinden daha yüksek oranda köpüklü jeopolimerizasyon verimliliği sağlamaktadır. Çalışmalar sırasında elde edilen maksimum yüzey genişliği 14 M NaOH çözeltisi ile aktifleştirilmiş Zn katkılı jeopolimer numunesinde elde edilmiştir ve jeopolimer yüzey alanı 27.355 m^2/g olarak bulunmuştur.
- Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan maksimum adsorbent miktarı 0,5 gr ile 150 ppm'lik metilen mavisi çözeltisinde %88,9 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.
- Çalışmaların adsorpsiyon izotermleri arasında en çok Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğu bulunmuştur. Langmuir adsorpsiyon izotermi ile R_2 değeri 0,9962 olarak bulunmuştur. 50 ppm'lik metilen mavisi konsantrasyonu için %97,4 oranında bir adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Buna göre, düşük konsantrasyonlu sularda atıksudan metilen mavisinin uzaklaştırılması için jeopolimerlerin kullanılmasının yüksek oranda verim sağlayabileceği tespit edilmiştir.

Tüm elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde köpüklü jeopolimer malzemelerin adsorpsiyon çalışmalarında kullanılabilecek oldukça uygun bir malzeme olduğu görülmüştür. Köpüklü jeopolimer malzemelerinin geliştirilmesi ve alternatif yöntemlerin tasarlanması amacıyla gelecek çalışmalar için farklı metal tiplerinin köpükleştirme üzerindeki etkisinin araştırılması önerilmektedir. Aynı zamanda sudaki farklı kirleticiler üzerindeki etkilerinin araştırılması ve bu bağlamda çok yönlü bir adsorbent malzeme niteliği kazandırılması oldukça önemlidir. Çalışmaların laboratuvar boyutundan endüstriyel uygulamalarda kullanılabilecek şekilde geliştirmesi ile yeni alternatif malzemelerin su arıtma teknolojisinde kullanımı ve yaygınlaştırılması gelecek çalışmalarda üzerinde durulması gereken önemli konulardan bir diğeridir. Aynı zamanda endüstriyel bir atık olan uçucu külün bu alanda kullanılarak yararlı bir ürüne dönüştürülmesi konusunda jeopolimer teknolojisi önemli bir yere sahiptir. Bu doğrultuda gerçekleştirilecek olan gelecek çalışmalar için köpüklü jeopolimerlerin sentez parametrelerinin geliştirilmesi ve adsorpsiyon prosesindeki efektifliğinin belirlenmesi noktasında bu yüksek lisans tez çalışması gelecek çalışmalara ışık tutacaktır.

KAYNAKÇA

Alafnan, S., Awotunde, A., Glatz, G., Adjei, S., Alrumaih, I. & Gowida, A. (2021). "Langmuir Adsorption Isotherm in Unconventional Resources: Applicability and Limitations", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 207.

Al-Harahsheh, M. S., Al-Zboon, Kamel, Al-Makhadmeh, L., Hararah, M. & Mahasneh, M. (2015). "Fly Ash Based Geopolymer for Heavy Metal Removal: A Case Study on Copper Removal", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3): 1669-1677.

Alsafi, S., Farzadnia, N., Asadi, A. & Huat, B. K. (2017). "Collapsibility Potential of Gypseous Soil Stabilized with Fly Ash Geopolymer; Characterization and Assessment", *Construction and Building Materials*, 137: 390-409.

Aruntaş, H. Y. (2006). "Uçucu Küllerin İnşaat Sektöründe Kullanım Potansiyeli", *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 21(1), 193-203.

Amin, N., Faisal, M., Muhammad, K. & Gul, S. (2016), "Synthesis and Characterization of Geopolymer from Bagasse Bottom Ash, Waste of Sugar İndustries and Naturally Available China Clay", *Journal of Cleaner Production*, 129: 491-495.

Aytan, N. (2010). "Atık Madde Olarak Patates Kabuğundan Biyosorban Üretimi ve Metilen Mavisi için Adsorpsiyon Karakteristikleri", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Aziz, A., Bellil, A., Hassani, E. A., Fekhaoui, M., Achab, M., Dahrouch, A., Benzaouak, A. (2021). "Geopolymers based on natural perlite and kaolinic clay from Morocco: Synthesis, characterization, properties, and applications", *Ceramics International*, 47, 24683–24692.

Aziz, I. H., Abdullah, M. M. B., Mohd Salleh, M. A. A., Azimi, E. A., Chaiprapa, J. & Sandu, A. V. (2020). "Strength development of solely ground granulated

blast furnace slag geopolymers". *Construction and Building Materials*, 250, 118720.

Bagci, C., Kutyla, G. P., & Kriven, W. M. (2017). "Fully reacted high strength geopolymer made with diatomite as a fumed silica alternative". *Ceramics International*, 43(17), 14784-14790.

Bai, C., Deng, Y., Zhou, Q., Deng, G., Yang, T. & Yang, Y. (2022). "Effect of different curing methods on the preparation of carbonized high-titanium slag based geopolymers", *Construction and Building Materials*, 342, 128023.

Barreto, I. A. R. & Costa, M. L. (2022). "Synthesis of geopolymer with KOH by two kaolinitic clays from the Amazon: Influence of different synthesis parameters on the compressive strength", *Materials Chemistry and Physics*, 287: 126330.

Benkhaya, S., Lgaz, H., Alrashdi, A. A., Mrabet, S., El Bachiri, A., Assouag, M., Chung, M. & El Harfi, A. (2021). "Upgrading The Performances of Polysulfone/Polyetherimide Ultrafiltration Composite Membranes for Dyes Removal: Experimental and Molecular Dynamics Studies", *Journal of Molecular Liquids*, 331.

Bewa, C. N., Tchakoute, H. K., Banenzoue, C., Cakanou, L., Mbakop, T. T., Kamseu, E. & Rüscher, C. H. (2020). "Acid-based geopolymers using waste fired brick and different metakaolins as raw materials", *Applied Clay Science*, 198: 105813.

Böke, N., Birch, G. D., Nyale, S. M. & Petrik, L. F. (2015). "New Synthesis Method for The Production of Coal Fly Ash-Based Foamed Geopolymers", *Construction and Building Materials*, 75:189-199.

Chan, S. S., Khoo, K. S., Chew, K. W., Ling, T. C. & Show, P. L. (2022). "Recent Advances Biodegradation and Biosorption of Organic Compounds from Wastewater: Microalgae-Bacteria Consortium - A Review", *Bioresource Technology*, 344.

Chen, X., Zhu, G. R., Wang, J. & Chen, Q., (2017). "Effect of Polyacrylic Resin on Mechanical Properties of Granulated Blast Furnace Slag Based Geopolymer", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 481: 4-9.

Chen, F., Liu, W., Pan, Z., Wang, Y., Guo, X., Sun, S. & Jia, R. (2020). "Characteristics and Mechanism of Chitosan in Flocculation for Water Coagulation in The Yellow River Diversion Reservoir", *Journal of Water Process Engineering*, 34.

Cong, P. & Cheng, Y. (2021). "Advances in geopolymer materials: A comprehensive review", *Journal of traffic and transportation engineering (english edition)*, 8(3): 283-314.

Cui, Y., Wang, D., Zhao, J., Li, D., Ng, S. & Rui, Y. (2018). "Effect of Calcium Stearate Based Foam Stabilizer on Pore Characteristics and Thermal Conductivity of Geopolymer Foam Material", *Journal of Building Engineering*, 20: 21-29.

Çakmak, M. E. (2004). "Adsorpsiyon Teorisi", Yalova Üniversitesi, *Research Gate*.

Çınar, F. Ş. (2021). "Adsorpsiyon İzoterm Modelleri ve Kinetiklerinin Araştırılması", Araştırma Projesi, Kastomonu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü.

Demir, F. & Derun, E. (2019). "Modelling and Optimization of Gold Mine Tailings Based Geopolymer by Using Response Surface Method and Its Application in Pb2+ Removal", *Journal of Cleaner Production*, 237.

Dezfouli, H. R. & Rangaraju, P. R. (2017). "A Comparative Study on The Durability of Geopolymers Produced with Ground Glass Fiber, Fly Ash, and Glass-Powder in Sodium Sulfate Solution", *Construction and Building Materials*, 153:996-1009.

Dickhout, J.M., Moreno, J., Biesheuvel, P.M., Boels, L., Lammertink, R.G.H. & Vos, V.M. (2017). "Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective", *Journal of Colloid and Interface Science*, 487: 523-534.

Doğu, İ., Yalçın, M., İleri, B. & Ayyıldız, Ö. (2017). "Deri Atıksuyunun Sono-Elektrokimyasal Arıtımı", Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 3, 1, 1-23.

Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M. & van Dventer, J.S.J. (2005). "Understanding The Relationship Between Geopolymer Composition, Microstructure and Mechanical Properties", *Colloids and Surfaces*, 269: 47-58.

Evans, A. E., Mateo-Sagasta, J., Qadir, M., Boelee, E. & Ippolito A. (2018). "Agricultural Water Pollution: Key Knowledge Gaps and Research Needs", *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 36: 20-27.

Fan, F., (2014). Mechanical and Thermal Properties of Fly Ash based Geopolymer Cement, Master's Thesis, Agricultural and Mechanical College, Louisiana State University.

Filipponi, A., Masi, G. & Bignozzi, C. (2022). "Pressing metakaolin-based one-part geopolymers: Influence of the mix design on microstructural and physical properties", *Ceramics International*, 48, 5814-5823.

Forgacs, E., Cserhati, T. & Oros, G. (2004). "Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters: A Review", *Environment International*, 30: 953 – 971.

Franchin, G., Scanferla, P., Zeffiro, L., Elsayed, H., Baliello, A., Giacomello, G., Pasetto, M. & Colombo, P. (2017). "Direct ink writing of geopolymeric inks", *Journal of the European Ceramic Society*, 37: 2481-2489.

Gharzouni, A. & Joussein, E., Samet, B., Baklouti, S. & Rossignol, S. (2015). "Effect of the Reactivity of Alkaline Solution and Metakaolin on Geopolymer Formation", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 410(15): 127-134.

Godinho, D. S. S., Pelisser, F. & Bernardin, A. M. (2022). "High temperature performance of geopolymers as a function of the Si/Al ratio and alkaline media", *Materials Letters*, 311: 131625.

Gomez-Casero, M. A., Dios-Arena, C., Bueno-Rodriguez, J. S., Perez-Villarejo, L. & Eliche-Quesada, D. (2022). "Physical, mechanical and thermal properties of metakaolin-fly ash geopolymers", *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 26: 100620.

Gupta, V.K. & Suhas. (2009). "Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review", *Journal Of Environmental Management*, 90: 2313-2342.

Han, Le., Wang, J., Liu, Ze., Zhang, Y., Jin, Y., Li, J. & Wang, D. (2020). "Synthesis Of Fly Ash-Based Self-Supported Zeolites Foam Geopolymer via Saturated Steam Treatment", *Journal of Hazardous Materials*, 393.

Hasanpour, M. & Hatami, M. (2020). "Application of Three Dimensional Porous Aerogels as Adsorbent for Removal of Heavy Metal Ions from Water/Wastewater: A Review Study", *Advances in Colloid and Interface Science*, 284.

He, P., Wang, R., Fu, S., Wang, M., Cai, D., Ma, G., Wang, M., Yuan, J., Yang, Z., Duan, X., Wang, Y., Jia, D., Zhou, Y., 2019, "Safe trapping of cesium into doping-enhanced pollucite structure by geopolymer precursor technique", *Journal of Hazardous Materials*, 367: 577-588.

İlkentapar, S., Atiş, C. D., Karahan, O. And Avşaroğlu, E. B. G. (2017). "Influence of Duration of Heat Curing and Extra Rest Period After Heat Curing on The Strength and Transport Characteristic of Alkali Activated Class F Fly Ash Geopolymer Mortar", *Construction and Building Material*, 151: 363-369.

Issaka, E., AMU-Darko, J.N., Yakubu, S., Fapohunda, F.O., Ali, N., Bilal, M. "2021", "Advanced Catalytic Ozonation for Degradation of Pharmaceutical Pollutants–A Review", *Chemosphere*, 289.

Ji, Z. & Pei, Y. (2019). "Geopolymers Produced drom Drinking Water Treatment Residue and Bottom Ash for The Immobilization of Heavy Metals", *Chemosphere*, 225: 579-587.

Jiang, C., Wang, A., Bao, X., Ni, T., Ling, J. (2020). "A Review on Geopolymer in Potential Coating Application: Materials, Preparation and Basic Properties", *Journal of Building Engineering*, 32.

Kaur, M., Singh, J. and Kaur, M., (2017). "Synthesis of Fly Ash Based Geopolymer Mortar Considering Different Concentrations and Combinations of Alkaline Activator Solution", *Ceramics International,* 44(2): 1534-1537.

Kaya, M., Koksal, F., Gencel, O., Munir, M. J. & Kazmi, S. M. S. (2022). "Influence of micro Fe2O3 and MgO on the physical and mechanical properties of the zeolite and kaolin based geopolymer mortar", *Journal of Building Engineering*, 52, 104443.

Khan, M. Z., Shaikh, F. A., Hao, Y. & Hao, H. (2016). "Synthesis of High Strength Ambient Cured Geopolymer Composite by Using Low Calcium Fly Ash", *Construction and Building Materials*, 125: 809-820.

Kioupis, D., Zisimopoulou, A., Tsivilis, S. & Kakali, G. (2021). "Development of Porous Geopolymers Foamed by Aluminum and Zinc Powders", *Ceramics International*, 47: 26280–26292.

Kränzlein, E., Pöllmann, H. & Krcmar, W. (2018). "Metal Powders As Foaming Agents In Fly Ash Based Geopolymer Synthesis and Their Impact on The Structure Depending on The Na /Al Ratio", *Cement and Concrete Composites*, 90:161-168.

Krol, M., Rozek, P., Chlebda, D. & Mozgawa,W. (2018). "Influence of alkali metal cations/type of activator on the structure of alkali-activated fly ash ATR-FTIR studies", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc*, 198: 33-37.

Kubba, Z., Huseien, G. F., Sam, A. R. M., Shah, K. W., Asaad, M. A., İsmail, M., Tahir, M. M. & Mirza, J. (2018). "Impact of Curing Temperatures And Alkaline Activators on Compressive Strength and Porosity of Ternary Blended Geopolymer Mortars", *Case Studies in Construction Materials*, 9.

Kurian, M. (2020). "Cerium Oxide Based Materials for Water Treatment – A Review", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8.

Lahoti, M., Tan, K. H. & Yang, H. (2019). "A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications", *Construction and Building Materials*, 221: 514–526.

Lee, N. K. & Lee, H. K., (2015). "Reactivity and Reaction Products of Alkali-Activated, Fly Ash/Slag Paste", *Construction and Building Materials*, 81:303-312.

Li, Y., Dong, H., Li, L., Tang, L., Tang, L., Tian, R., Li, R., Chen, J., Xie, Q., Jin, Z., Xiao, J., Xiao, S. & Zeng, G. (2021). "Recent Advances in Waste Water Treatment Through Transition Metal Sulfides-Based Advanced Oxidation Processes", Water Resarch, 192.

Li, W., Yang, Z., Liu, W., Huang, Z., Zhang, H., Li, M., Ma, X., Tang, C. Y. & Xu, Z. (2021). "Polyamide Reverse Osmosis Membranes Containing 1D Nanochannels for Enhanced Water Purification", *Journal of Membrane Science*, 618.

Liu, T., Lawluvy, Y., Shi, Y., Ighalo, J. O., He, Y., Zhang, Y. & Yap, P.S. (2021). "Adsorption of cadmium and lead from aqueous solution using modified biochar: A review", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10: 106502.

Lu, C., Wang, Q., Liu, Y., Xue, T., Yu, Q. & Chen, S. (2022). "Influence of new organic alkali activators on microstructure and strength of fly ash geopolymer", *Ceramics International*, 48: 12442-12449.

Luo, Z., Zhi, T., Liu, L., Mi, J., Zhang, M., Tian, C., Si, Z., Liu, X., & Mu, Y. (2021). Solidification/stabilization of chromium slag in red mud-based geopolymer", *Construction and Building Materials*, 316(7): 125813.

Ma, C. K., Awang, A. Z. & Omar, Wahid. (2018). "Structural and Material Performance of Geopolymer Concrete: A Review", *Construction and Building Materials*, 186: 90-102.

Maleki, A., Hajizadeh, Z., Sharifi, V. & Emdadi, Z. (2019). "A green, porous and eco-friendly magnetic geopolymer adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions", *Journal of Cleaner Production*, 215: 1233-1245.

Maraschin, M., Ferrari, K. F. H. & Carissimi, E. (2020). "Acidification and Flocculation of Sludge from A Water Treatment Plant: New Action Mechanisms", *Separation and Purification Technology*, 252.

Masi,G., Rickard, W.D.A., Vickers, L., Bignozzia, M.C. & Riessen, A. (2014). "A comparison between different foaming methods for the synthesis of lightweight geopolymers", *Ceramics International*, 40: 13891-13902.

Matin, A., Laoui, T., Falath, W. & Farooque, M. (2021). "Fouling Control in Reverse Osmosis For Water Desalination & Reuse: Current Practices & Emerging Environment-Friendly Technologies", *Science of the Total Environment*, 765.

Mehta, A., Siddique, R., Singh, B. P., Aggoun, S., Lagod, G. & Barnat-Hunek, D., (2017). "Influence of Various Parameters on Strength and Absorption Properties of Fly Ash Based Geopolymer Concrete Designed by Taguchi Method", *Construction and Building Materials*, 150: 817–824.

Mohamad, D. F. & Sapawe, N. (2021). "A Short Review on Photocatalytic Water Purification Study Using Magnetic Beads Detergent", *Materials Today: Proceedings*, 31(1): A117-A121.

Narayan, R. B., Goutham, R., Srikanth, B. & Gopinath, K.P. (2018). "A Novel Nano-Sized Calcium Hydroxide Catalyst Prepared from Clam Shells for The Photodegradation of Methyl Red Dye", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6: 3640–3647.

Naruka, A. K., Suganya, S., Kumar, P. S., Amit, C., Ankita, K., Bhatt, D. & Kumar, M. A. (2021). "Kinetic modelling of high turbid water flocculation using native and surface functionalized coagulants prepared from shed-leaves of Avicennia marina plants", *Chemosphere*, 272.

Nikolic, V., Komljenovic, N., Dzunuzovic, N. & Miladinovic, Z. (2018). "The influence of Pb addition on the properties of fly ash-based geopolymers", *Journal of Hazardous Materials*, 350: 98-107.

Novais, R. M., Ascensao, G., Tobaldi, D. M., Seabra, M. P. & Labrincha, J. A. (2018). "Biomass Fly Ash Geopolymer Monoliths for Effective Methylene Blue Removal from Wastewaters", *Journal of Cleaner Production*, 171(10): 783-794.

Novais, R.M., Pullar, R.C., & Labrincha, J.A. (2019). "Geopolymer Foams: An Overview of Recent Advancements", *Progress in Materials Science*, 109: 100621.

Ogundiran, M. B. & Kumar, S. (2015). "Synthesis and Characterisation of Geopolymer from Nigerian Clay", *Applied Clay Science*, 108: 173–181.

Okumuş, Z. Ç. & Doğan, T. H. (2019). "Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi", *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 15: 561-570.

Padmapriya, M., Ramesh, S. T. & Biju, V. M. (2022). "Synthesis of seawater based geopolymer: Characterization and adsorption capacity of methylene blue from wastewater", *Materials Today: Proceedings*, 51: 1770–1776.

Pathy, A., Krishnamoorthy, N., Chang, S. X. & Paramasivan, B. (2022). "Malachite Green Removal using Algal Biochar and Its Composites with Kombucha SCOBY: An Integrated Biosorption and Phycoremediation Approach", *Surfaces and Interfaces*, 30.

Peyne, J., Joussein, E., Gautron, J., Doudeau, J. & Rossignol, S., (2017). "Feasibility of Producing Geopolymer Binder Based on A Brick Clay Mixture", *Ceramics International*, 43: 9860-9871.

Phavongkham, V., Wattanasiriwech, S., Cheng, T. & Wattanasiriwech., (2020). "Effects of Surfactant on Thermo-Mechanical Behavior of Geopolymer Foam Paste Made with Sodium Perborate Foaming Agent", *Construction and Building Materials*, 243.

Pu, S., Zhu, Z., Song, W., Huo, W. & Zhang, C. (2022). "A Eco-Friendly Acid Fly Ash Geopolymer with A Higher Strength", *Construction and Building Materials*, 335: 127450.

Puccia, V. & Avena, M. J. (2021). "On The Use of The Dubinin-Radushkevich Equation to Distinguish Between Physical and Chemical Adsorption at The Solid-Water Interface", *Colloid and Interface Science Communications*, 41.

Rasaki, S. A., Bingxue, Z., Guareuco, R., Thomas, T. & Minghui, Y. (2019). "Geopolymer for Use in Heavy Metals Adsorption, and Advanced Oxidative Processes: A Critical Review", *Journal of Cleaner Production*, 213: 42-58.

Rozek, P., Krol, M. & Mozgawa, W., (2019). “Geopolymer-Zeolite Composites: A Review”, *Journal of Cleaner Production*, 230: 557-579.

Ruan, H., Yu, J., Wang, P. & Wang, T. (2020). “Increased Crop Water Requirements Have Exacerbated Water Stress in The Arid Transboundary Rivers of Central Asia”, *Science of the Total Environment*, 713.

Saha, S. & Rajasekaran, C. (2017). “Enhancement of The Properties of Fly Ash Based Geopolymer Paste by Incorporating Ground Granulated Blast Furnace Slag”, *Construction and Building Materials*, 146: 615–620.

Salazar, R. A. R., Gutiérrez, M. & Puertas, Francisca., (2017). “Study of Synergy Between a Natural Volcanic Pozzolan and A Granulated Blast Furnace Slag in The Production of Geopolymeric Pastes and Mortars”, *Construction and Building Materials*, 157: 151–160.

Saya, L., Malik, V., Singh, A., Singh, S., Gambhir, G., Singh, W. R., Chandra, R. & Hooda, S. (2021). “Guar Gum Based Nanocomposites: Role in Water Purification Through Efficient Removal of Dyes and Metal Ions”, *Carbohydrate Polymers*, 261.

Selmani, S., Sdiri, A., Bouaziz, S., Joussein, E. & Rossignol, S., (2017). “Effects of Metakaolin Addition on Geopolymer Prepared from Natural Kaolinitic Clay”, *Applied Clay Science*, 146: 457–467.

Singh, N. B. (2017). “Foamed Geopolymer Concrete”, *Materials Today: Proceedings*, 5: 15243–15252.

Singh, N. B. & Middendorf, B. (2020). “Geopolymers As An Alternative to Portland Cement: An Overview”, *Construction and Building Materials*, 237.

Sirajudheen, P., Poovathumkuzhi, N. C., Vigneshwaran, S., Chelaveettil, B. M. & Meenakshi, S. (2021). “Applications of chitin and chitosan based biomaterials for the adsorptive removal of textile dyes from water — A comprehensive review” *Carbohydrate Polymers*”, 273, 118604.

Siyal, A. A., Shamsuddin, M. R., Khan, M. I., Rabat, N. E., Zulfiqar, M., Man, Z., Siame, J & Azizli, K. A. (2018). “A Review on Geopolymers as Emerging

Materials for the Adsorption of Heavy Metals and Dyes", *Journal of Environmental Management*, 224: 327-339.

Sohni, S, Hashim, R., Nidaullah, H., Lamaming, J. & Sulaiman, O. (2019). "Chitosan/nano-lignin based composite as a new sorbent for enhanced removal of dye pollution from aqueous solutions", *International Journal of Biological Macromolecules*, 132: 1304-1317.

Tan, T. H., Mo, K. H., Lai, S. H. & Ling, T. (2022), "Investigation on the copper ion removal potential of a facile-fabricated foamed geopolymer sphere for wastewater remediation", *Cleaner Materials*, 4: 100088.

Taki, K., Mukherjee, S., Patel, A. K. & Kumar, M. (2020). "Reappraisal Review on Geopolymer: A New Era of Aluminosilicate Binder for Metal Immobilization", *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14.

Tian, Q., Nakama, A. & Sasaki, K. (2019). "Immobilization of cesium in fly ash-silica fume based geopolymers with different Si/Al molar ratios", *Science of the Total Environment*: 687, 1127-1137.

Toniolo, N. & Boccaccini, A. R. (2017). "Fly Ash Based Geopolymers Containing Added Silicate Waste: A Review", *Ceramics International*, 43: 14545-14551.

Tome, S., Hermann, D. T., Shikuku, V. O. & Otieno, S. (2021). "Synthesis, characterization and application of acid and alkaline activated volcanic ash-based geopolymers for adsorptive remotion of cationic and anionic dyes from water", *Ceramics International*, 47: 20965-20973.

Tsadilas, C. D. & Evangelou, E. (2016). "Coal Fly Ash Utilization for Boron Management in Soils, Plants and Waters", Environmental Materials and Waste, 647-663.

Waijarean, N., Asavapisit, S., Sombatsompop, K., (2014). "Strength and Microstructure of Water Treatment Residue-Based Geopolymers Containing Heavy Metals", *Construction and Building Materials*, 50: 486-491.

Wan, Q., Rao, F., Song, S., Garcia, R. E., Estrella, R. M., Patino, C. L & Zhang, Y. (2017). "Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratio", *Cement and Concrete Composites*, 79: 45-52.

Wang, Y., Han, F. & Mu, J., (2017). "Solidification/stabilization mechanism of Pb(II), Cd(II), Mn(II) and Cr(III) in fly ash based geopolymers", *Construction and Building Materials*, 160: 818-827.

Wang, G. C. (2016). "Ferrous Metal Production and Ferrous Slags", *The Utilization of Slag in Civil Infrastructure Construction*, 9-33.

Wei, B., Zhang, Y. & Bao, S., (2017). "Preparation of Geopolymers from Vanadium Tailings by Mechanical Activation", *Construction and Building Materials*, 145: 236–242.

Wu, Jiandong., Zhang, Z., Zhang, Y. & Li, D. (2018). "Preparation and Characterization of Ultra-Lightweight Foamed Geopolymer (UFG) Based on Fly Ash-Metakaolin Blends", *Construction and Building Materials*, 168: 771-779.

Wu, Y., Lu, B., Bai, T., Wang, H., Du, F., Zhang, Y., Cai, L., Jiang, C. & Wang, W. (2019). "Geopolymer, Green Alkali Activated Cementitious Material: Synthesis, Applications and Challenges", *Construction and Building Materials*, 224: 930-949.

Xu, H., Gong, W., Syltebo, L., Izzo, K., Lutze, W. and Pegg, I. L. (2014). "Effect of Blast Furnace Slag Grades on Fly Ash Based Geopolymer Waste Forms", *Fuel*, 133:332-340.

Xu, F., Gu, G., Zhang, W., Wang, H., Huang, X. & Zhu, J. (2018). "Pore Structure Analysis and Properties Evaluations of Fly Ash-Based Geopolymer Foams By Chemical Foaming Method", *Ceramics International*, 44: 19989-19997.

Vafaei, M. and Allahverdi, A. (2017). "High Strength Geopolymer Binder Based on Waste Glass Powder", *Advanced Powder Technology*, 28:215-222.

Vickers, L., Arie van Riessen. Rickard. & William D.A. (2015). “Fire-Resistant Geopolymers: Role of Fibres and Fillers to Enhance Thermal Properties”, Singapore.

Yan, S., Ren, X., Zhang, F., Huang, K., Feng, X. & Xing, P. (2022), “Comparative study of Pb2+, Ni2+, and methylene blue adsorption on spherical waste solid-based geopolymer adsorbents enhanced with carbon nanotubes”, *Separation and Purification Technology,* 284: 120234.

Yang, T., Zhu, H. & Zhang, Z. (2017). “Influence of Fly Ash on The Pore Structure and Shrinkage Characteristics of Metakaolin-Based Geopolymer Pastes and Mortars”, *Construction and Building Materials*, 153: 284-293.

Yanhe, H., Han, L., Meili, L., Yimin, S., Cunzhen, L. & Jiaqing, C. (2016). “Purification Treatment of Dyes Wastewater with A Novel Micro-Electrolysis Reactor”, *Separation and Purification Technology*, 170: 241-247.

You, X., Zhou, R., Zhu, Y., Bu, D. & Cheng, D. (2022). “Adsorption of Dyes Methyl Violet and Malachite Green from Aqueous Solution on Multi-Step Modified Rice Husk Powder in Single and Binary Systems: Characterization, Adsorption Behavior and Physical Interpretations”, *Journal of Hazardous Materials,* 430.

Yun-Ming, L., Cheng Yong, H., Bakri, M. M. & Hussin, K. (2016). “Structure and Properties of Clay-Based Geopolymer Cements: A Review”, *Progress in Materials Science*, 83: 595–629.

Zhang, Z., Zhu, Y., Yang, T., Li, L., Zhu, H. & Wang, H. (2017). “Conversion of Local Industrial Wastes into Greener Cement Through Geopolymer Technology: A Case Study of High-Magnesium Nickel Slag”, *Journal of Cleaner Production*, 141:463-471.

Zhang, P., Wang, K., Li, Qingfu, Li., Wang, J. & Ling, Yifeng. (2020). “Fabrication and Engineering Properties of Concretes Based on Geopolymers/Alkali-Activated Binders - A Review”, *Journal of Cleaner Production*, 258.

Zhang, M., Yang,m Y., An, X., Hou, L. (2021). “A Critical Review of G-C3N4-Based Photocatalytic Membrane For Water Purification”, *Chemical Engineering Journal*, 412.

Zhang, X., Zhang, X., Li, X., Tian, D., Ma, M. & Wang, T. (2022), “Optimized pore structure and high permeability of metakaolin/fly-ash-based geopolymer foams from Al– and H_2O_2–sodium oleate foaming systems”, Ceramics International, 48: 18348-18360.

Zhu, F., Zheng, Y, Zhang, B. & Dai, Y. (2020). “A Critical Review on The Electrospun Nanofibrous Membranes for The Adsorption of Heavy Metals in Water Treatment”, *Journal of Hazardous Materials*, 401.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Konferans Bildirileri

Özkan, H. & Derun, E.M. (2022). "Investigation of Methylene Blue Adsorption of Pore Enlarged Geopolymers by Metal Doping Method". İSARC 3. Uluslararası Mühendislik ve Mimarlık Kongresi Bildiri Kitapçığı, 1, pp. 28-36.