T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

KAOLENİN GEOPOLİMERİZASYONU VE ADSORPSİYON DAVRANIŞININ KARAKTERİZASYONU

ALİ SABRİ BERKEM
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2012

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

KAOLENİN GEOPOLİMERİZASYONU VE ADSORPSİYON DAVRANIŞININ KARAKTERİZASYONU

ALİ SABRİ BERKEM
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU

GEBZE
2012

YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.01.2012 tarih ve 2012/03. sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 06.02.2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ali Sabri BERKEM'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU

ÜYE : PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ

ÜYE : DOÇ. DR. SEDAT ALKOY

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ……/……/20… tarih ve ……/…… sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: KAOLENİN GEOPOLİMERİZASYONU VE ADSORPSİYON DAVRANIŞININ KARAKTERİZASYONU

YAZAR: ALİ SABRİ BERKEM

Bu çalışmanın amacı, henüz literatürde mevcut olmayan doğal kaolen kilinin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için kalsine kaolen esaslı potasyumlu geopolimer adsorbanlarını üretmek ve benzer kompozisyona sahip sodyumlu geopolimer adsorbanlarını da üreterek karşılaştırmalı olarak, geopolimer yapılı kalsine kaolenin adsorpsiyon davranışlarına sodyum ve potasyum iyonlarının etkisini araştırmaktır.

Yapılan çalışmada, SiO_2 ve Al_2O_3 kaynağı olarak kalsine-kaolen hammaddesi ile farklı oranlarda sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit kullanılarak sodyumlu ve potasyumlu geopolimerler üretilmiştir. Elde edilen numuneler 50°C'de 2 saat kürlendikten sonra oda sıcaklığında 7 gün kurutmaya bırakılmıştır.

Sonuçta elde edilen numunelerin fiziksel özelliklerini belirlemek amacı ile kütle kayıpları ve pH değişimleri belirlenmiştir. Bunların yanı sıra X-ışınları kırınım analizi, üç nokta eğme testi, fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopi (FT-IR) analizi, diferansiyel ısıl analiz (DTA) ve ısıl ağırlık kaybı analizi (TGA), parçacık boyut dağılımı analizi, yüzey alanı ölçümü, geçirimli elektron mikroskobu (GEM) ve enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) analizi yapılmıştır.

Yapılan bu analizler sonucunda potasyumlu geopolimerin (GK6) ve sodyumlu geopolimerin (GN6) suda formlarını koruduğu gözlemlenmiştir. Kütle kayıpları her ikisinde de yaklaşık %0.01 olarak bulunmuştur. pH ölçümlerinden, hem sodyumlu hem de potasyumlu geopolimerlerin artan alkali miktarı ile suyun pH değerini arttırdığı tespit edilmiştir. Kalsinasyon sonucunda kaolinitin korundum ve kuvarsa dönüştüğü X-ışınları analizinden anlaşılmaktadır. Ayrıca, X-ışınları analizleri incelendiğinde artan potasyum hidroksit miktarı ile amorf bölgenin görece arttığı

fakat, artan sodyum hidroksit miktarı ile amorf bölgenin nispeten azaldığı gözlemlenmiştir. Potasyumlu geopolimer için eğme mukavemeti 20.07±0.9 MPa iken sodyumlu için 12.18±0.72 MPa olarak bulunmuştur. FT-IR analizi sonucu elde edilen 420 - 500 cm^{-1}, 950 – 1250 cm^{-1} bantları ve bu bantlara ait olan Si – O – Al, Si – O – Si bağları geopolimer oluşumunu doğrulamaktadır. Ortalama tane boyutu kaolen için 1019.77 nm iken geopolimerizasyon sonucu düşerek sırasıyla potasyum ve sodyumlu için 538 nm, 627.6 nm olarak ölçülmüştür. Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi sonucu ise GK6 ve GN6 geopolimerlerinin yüzey alanları sırasıyla 152.04 m^2/g ve 21.29 m^2/g olarak saptanmıştır. Yapılan GEM ve EDX analizlerinde GK6 ve GN6 geopolimerlerinde bölgesel olarak kristal ve amorf bölgelere rastlanmış ve semi – kristal yapıya sahip oldukları gözlemlenmiştir. Yapılan kinetik ve izoterm çalışmaları sonucunda sırasıyla korelasyon sayıları dikkate alınarak en uygun kinetik model yalancı ikinci dereceden kinetik model (Pseudo-second order model) ve en uygun izoterm Langmuir izotermi olarak bulunmuştur. Langmuir izotermine göre sırasıyla Kaolenin, GK6 ve GN6 geopolimerlerinin adsorplama kapasitesi 12 mg/g, 51.3 mg/g ve 92.6 mg/g olarak hesaplandı. Ayrıca iyon değişiminin adsorpsiyona katkısı GK6, GN6 geopolimerleri için sırası ile 11.5 mg/g, 35.1 mg/g olarak bulunmuştur.

Anahtar Sözcükler: Adsorpsiyon, Kalsine kaolen, K-geopolimer, Na-geopolimer

SUMMARY

THESIS TITLE: GEOPOLYMERIZATION OF KAOLIN AND CHARACTERIZATION OF ITS ADSORPTION BEHAVIOUR

AUTHOR: ALİ SABRİ BERKEM

The purpose of this study is to produce potassium geopolymer adsorbent based on calcined kaolin to increase adsorption capacity of natural kaolin clay and investigate the effect of sodium and potassium ions on the adsorption behaviour of sodium geopolymer adsorbent in comparison with potassium geopolymers which has the similar composition prepared by the use of mainly calcined kaolin. In this study, potassium and sodium geopolymers were produced by using Kaolin as a raw material for the resource of SiO_2, Al_2O_3 and potassium hydroxide and sodium hydroxide with different percentages. Prepared samples were dried 7 days at room temperature and following that cured for 2 hours at 50°C.

In order to define the physical properties of prepared samples mass losses and change of pH values were measured. In addition to these, geopolymerised samples were also characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), Three Point Bending Test, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermogravimetric Analysis (TGA), Particle Size Distribution Analysis, Brunauer–Emmett–Teller (BET) Surface Area Analysis, Transmission Electron Microscopy (TEM) and Energy Dispersive X-ray (EDX) Analysis.

According to the analysis results, potassium geopolymers coded as GK6 and sodium geopolymers coded as GN6 kept their forms in water and their mass losses were found to be approximately 0.01%. The pH value of water for both potassium and sodium geopolymers increased by increasing the amount of alkalis. It is clear from the X-Ray diffraction analyses results that the calcination treatment transformed the kaolinite into corundum and quartz phases. Also, X-ray diffraction analyses results showed that amount of amorphous phase region increased by

increasing the amount of potassium hydroxide and decreased slightly by increasing the amount of sodium hydroxide in geopolymer compositions. The strength values obtained by three point bending test are 20.07±0.9 MPa for GK6 and 12.18±0.72 MPa for GN6 geopolymers. The geopolymer formation for both compositions were confirmed by the FT-IR analysis. The FT-IR peaks around 420 – 500 cm^{-1}, 950 – 1250 cm^{-1} bands were thought to be due to Si – O – Al and Si – O – Si bonds. The mean particle size of Kaolin raw material was measured to be 1019.77 nm but, the geopolymerization decreased the mean particle sizes. The mean particle sizes were 538 nm and 627.6 nm for potassium and sodium geopolymers, respectively. The surface areas of GK6 and GN6 geopolymers were measured by BET analysis method, and they were found to be 152.04 m^2/g and 21.29 m^2/g, for GK6 and GN6, respectively. From the TEM and EDX analyses results it was confirmed that both regional crystalline and amorphous phase regions were present and generally semi-crystalline structure were observed for both GK6 and GN6 geopolymers. As a result of kinetic and isotherm analysis study which take the correlation numbers into account, pseudo-second order model was found to be the best-fit kinetic model and Langmuir isotherm was established as the best-fit isotherm for the geopolymer structures. According to the Langmuir isotherms, the adsorption capacities of Kaolin, GK6 geopolymer and GN6 geopolymer were 12 mg/g, 51.3 mg/g and 92.6 mg/g, respectively. Moreover, the contribution of ion exchange to adsorption was determined to be 11.5 mg/g, 35.1 mg/g for GK6, GN6 geopolymers, respectively.

Keywords: Adsorption, Calcined Kaolin, K-geopolymer, Na-geopolymer

TEŞEKKÜR

Eğitici ve yorucu tez süreci boyunca bilgisiyle, tecrübesiyle ve sabrıyla bana destek olan; geniş ve yenilikçi görüşü sayesinde çok farklı alanlarda kendimi geliştirmemi sağlayacak imkânlara olanak sağlayan Saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU'na teşekkürü borç bilirim.

Tez süreci boyunca farklı üniversitede yaptığım analizlerde bana yardımcı olan Saygıdeğer Hocalarım İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Süleyman AKMAN'a, Marmara Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Dr. Sefullah MADAKBAŞ'a ve Marmara Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Babam Prof. Dr. Mustafa Lütfü BERKEM'e teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmalarım sırasında ve analizlerin uygulanmasında yardımcı olan laboratuar teknikeri Adem ŞEN'e, uzman Ömer Faruk DENİZ'e ve laboratuar arkadaşım Gamze Sultan BAŞ'a ve İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Araş. Gör. Sema GÜNDÜZ'e teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans eğitimim sırasında da her türlü desteklerini esirgemeyen aileme destekleri ve fedakârlıkları için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET v

SUMMARY vii

TEŞEKKÜR ix

İÇİNDEKİLER x

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xiii

ŞEKİLLER DİZİNİ xv

TABLO DİZİNİ xviii

1. GİRİŞ 1

1.1 ÇALIŞMANIN AMACI 2

1.2 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 3

2. TEORİK BİLGİLER 5

2.1 ALÜMİNOSİLİKAT VE GEOPOLİMER KİMYASI 7

2.1.1 Tabakalı Alüminosilikatlar 8

2.1.2 Alüminosilikatların Çözünmesi 10

2.1.3 Geopolimerizasyon 13

2.2 ADSORPSİYON 17

2.2.1 Giriş 17

2.2.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 19

2.2.3 Adsorpsiyon İzotermleri 21

2.2.4 Adsorpsiyon Kinetiği 24

3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEMLER 27

3.1 GİRİŞ 27

3.2 GEOPOLİMER ÜRETİMİ 27

3.2.1 Malzemeler 27

3.2.2 Geopolimerizasyon 30

3.3 ADSORPSİYON 31

3.3.1 Kimyasallar 31

3.3.2 Adsorpsiyon Deneyleri 32
3.4 KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ 35
3.4.1 Geopolimerlerin Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi 35
3.4.2 X – Işınları Kırınım Analizi 36
3.4.3 Üç Nokta Eğme Testi 36
3.4.4 Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi 36
3.4.5 Diferansiyel Isıl Analiz ve Isıl Ağırlık Kaybı Analizi 37
3.4.6 Parçacık Boyut Dağılımı Analizi 37
3.4.7 Yüzey Alanı Ölçümü 37
3.4.8 Geçirimli Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X ışınları Analizi 38
3.4.9 Atomik Absorpsiyon Spektrokopisi 38
3.4.10 Anodik Sıyırma Voltametrisi 39
4. DENEYSEL BULGULAR 41
4.1 GİRİŞ 41
4.2 GEOPOLİMERLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ 41
4.2.1 Kütle Kaybının Belirlenmesi 41
4.2.2 pH Değişiminin Belirlenmesi 44
4.3 X – IŞINLARI KIRINIM ANALİZİ 46
4.4 ÜÇ NOKTA EĞME TESTİ 49
4.5 FOURİER DÖNÜŞÜM KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ 49
4.6 DİFERANSİYEL ISIL ANALİZ VE ISIL AĞIRLIK KAYBI ANALİZİ 51
4.7 PARÇACIK BOYUT DAĞILIMI ANALİZİ 52
4.8 YÜZEY ALANI ÖLÇÜMÜ 53
4.9 GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOBU VE ENERJİ DAĞILIMLI X IŞINLARI ANALİZİ 54
4.10 KURŞUN (II) İYONLARININ ADSORPSİYONU 64
4.10.1 Giriş 64
4.10.2 Kinetik Çalışmaları 64
4.10.3 İzoterm Çalışmaları 69

4.10.4 İyon Değişimi Çalışmaları 72

5. YORUMLAR VE TARTIŞMA 74

KAYNAKLAR 79

ÖZGEÇMİŞ 85

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
FT – IR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
°C	Santigrat derece
Al	Alüminyum
Ca	Kalsiyum
$CaCl_2$	Kalisyum Klorür
Cd	Kadmiyum
CO_2	Karbondioksit
Cu	Bakır
dk	Dakika
DTA	Diferansiyel Isıl Analiz
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışınları Analizi
Fe	Demir
g	Gram
GEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
HCl	Hidroklorik Asit
K	Potasyum
KOH	Potasyum Hidroksit
L	Litre
M	Metal Katyonu
M_2O	Metal Oksit
mg	Miligram
Mg	Magnezyum
ml	Mililitre
mmol/g	Milimol/Gram
Mn	Mangan
MOH	Metal Hidroksit
MPa	Mega Paskal
Na	Sodyum
NaOH	Sodyum Hidroksit

nm	Nanometre
O	Oksijen
OH	Hidroksit
Pb	Kurşun
$Pb(NO_3)_2$	Kurşun (II) Nitrat
ppm	Litrede mg cinsinden madde miktarı
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
s	Saniye
Si	Silisyum
TGA	Isıl Ağırlık Kaybı Analizi
Ti	Titanyum
XRD	X-ışınları Kırınım Analizi
XRF	X-ışınları Floresans Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Kaolinitin (100) yüzeyinden kuşbakışı görüntüsü 10

2.2. Seçilmiş alüminosilikat minerallerinin çözünürlülüklerinin $Al(OH)_3$ ile karşılaştırılması. 12

2.3. Na – polisiyalat ve K – polisiyalat yapıları. 13

3.1. Kaolen kili X - ışınları kırınım analizi. 28

3.2. Kaolen kili kimyasal kompozisyonu 28

3.3. Kaolenin diferansiyel ısıl analizi 29

3.4 Silikon kalıplar ve geopolimer numuneler 30

3.5. pH değerine göre kurşun (II) iyonlarının tür dağılımı 32

3.6. Anodik sıyırma voltametrisi ölçümünün şematik gösterimi 39

3.7. Üçlü elekrot ölçüm düzeneği 40

4.1. Geopolimer kompozisyonlarının zamana bağlı kütle değişimler a) GK5, b) GK6 ve GK7 42

4.2. Geopolimer kompozisyonlarının zamana bağlı kütle değişimler a) GN5, b) GN6 ve GN7 43

4.3. GK6 ve GN6 kodlu geopolimerlerin zaman bağlı kütle değişimi 44

4.4. GK6 ve GK7 için zamana bağlı normalize edilmiş pH değerlerinin grafiği 45

4.5. GN6 ve GN7 için zamana bağlı normalize edilmiş pH değerlerinin grafiği 46

4.6. Kaolin, kalsine kaolin, GK6 ve GK7 numunelerine ait X - ışınları analizi 47

4.7. Kaolin, kalsine kaolin, GN6 ve GN7 numunelerine ait X - ışınları analizi 48

4.8. GK6 ve GN6 geopolimerlerinin zamana bağlı eğme mukavemeti değişimleri 49

4.9. Kaolen, kalsine kaolen, GK6 ve GN6 numunelerinin FT - IR spektrumları (420 - 1350 cm^{-1}) 50

4.10. GK6 ve GN6 geopolimerlerinin ısıl ağırlık kaybı analizleri 51

4.11. Kaolen, GK6 gepolimeri ve GN6 geopolimeri için öğütme sonrası tane boyut dağılımı analizi 52

4.12. Kaolen, GK6 geopolimeri ve GN6 geopolimeri için gözenek çapına göre hacim dağılımı 54

4.13. GEM görüntüleri a) Kaolen, b) GK6 geopolimeri, c) GN6 geopolimeri 55

4.14. Kaolen kiline yapılan alansal EDX analizi sonucu ve analizin yapıldığı alanın GEM görüntüsündeki yeri 56
4.15. GK6 geopolimeri için alınan GEM mikroyapı görüntüsü (a) ve (a)' daki görülen bölgenin kırınım deseni (b) 57
4.16. GK6 geopolimerine yapılan noktasal EDX analizi sonucu ve analizin yapıldığı alanın GEM görüntüsündeki yeri 58
4.17. GK6 geopolimerinin a) GEM görüntüsü, b) GEM görüntüsünden elde edilen kırınım deseni görüntüsü ve c) yapılan EDX analizi sonucu 59
4.18. GK6 geopolimerine yapılan noktasal EDX analizi sonucu ve analizin yapıldığı noktanın GEM görüntüsündeki yeri 60
4.19. GN6 geopolimerinin a) GEM görüntüsü, b) GEM görüntüsünden elde edilen kırınım deseni görüntüsü, c) yapılan alansal EDX analizi sonucu ve d) yapılan noktasal EDX analizi sonucu 61
4.20. GK6 geopolimerinin a) GEM görüntüsü, b) GEM görüntüsünden elde edilen kırınım deseni görüntüsü, c) yapılan alansal EDX analizi sonucu 62
4.21. GN6 geopolimerinin a) GEM görüntüsü, b) GEM görüntüsünden elde edilen kırınım deseni görüntüsü 63
4.22. GN6 geopolimerinin GEM görüntüsünden elde edilen kırınım deseni görüntüsünün belirignleştirilmiş hali 64
4.23. GK6 geopolimerinin kurşun gideriminin yalancı birinci derece kinetik modele göre analizi. 65
4.24. GK6 geopolimerinin kurşun gideriminin yalancı ikinci derece kinetik modele göre analizi. 65
4.25. GK6 geopolimerinin kurşun gideriminin partikül içi difüzyon modele göre analizi. 66
4.26. GN6 geopolimerinin kurşun gideriminin yalancı birinci derece kinetik modele göre analizi. 67
4.27. GN6 geopolimerinin kurşun gideriminin yalancı ikinci derece kinetik modele göre analizi. 67
4.28. GN6 geopolimerinin kurşun gideriminin partikül içi difüzyon modele göre analizi. 68
4.29. GK6 geopolimeri için kurşun gideriminin Freundlich izotermleri. 69

4.30. GK6 geopolimeri için kurşun gideriminin Langmuir izotermleri. 70
4.31. GK6 geopolimeri için kurşun gideriminin Freundlich izotermleri. 70
4.32. GK6 geopolimeri için kurşun gideriminin Langmuir izotermleri. 71
4.33. Kurşun konsantrasyonuna bağlı alkali iyon konsantrasyonu değişimi 72

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo **Sayfa**

2.1. Aluminosilikatların yapısı ve alüminyumun koordinasyonu 8

2.2. Geopolimer Sınıflandırılması 14

2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması 18

3.1. Geopolimerizasyon için kullanılan kompozisyonlar 31

4.1. Kaolen, GK6 geopolimeri ve GN6 geopolimeri için yüzey alanı değerleri 53

4.2. Kinetik Model Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları 68

4.3. Elde Edilen İzoterm Sabitleri 71

4.4. Adsorpsiyonda etkili olan mekanizmaların tuttukları kurşun (II) iyonu miktarı 73

1. GİRİŞ

Geopolimerler 1978 yılında Prof. Dr. Joseph Davidovits tarafından keşfedilmiştir ve IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından kabul edilen bu terim, yapısal birimi AlO_4 ve SiO_4 tetrahedralardan oluşan bir çeşit inorganik polimer olarak tanımlanmaktadır [Davidovits, 1989].

1970'li yıllarda Fransa şehirlerindeki özellikle ahşap ve çelik yapılı binalarda yangınların artması, yeni kaplama malzemelerinin keşfini gerektirmiştir. Araştırmalar 1972 yılında sonuç vermiş; kaolinit kili ve alkali aktifleştiricilerin etkisiyle 15 MPa basınçla sıkıştırılan pastanın, 100 – 130 ºC' da sunta üzerine 30 bar buhar basınçlı pres ile preslenmesiyle yanmaz ahşap panel üretimi gerçekleştirilmiştir. Davidovits ve arkadaşları, silisyum içeren monomerlerden, elde edilen bu polimer malzemenin ana bileşenlerini oluşturması sebebi ile bu prosese "Siliface" ismini vermişlerdir. Çalışmalar sadece bu sorunu çözmek ile kalmamış geopolimerizasyon sayesinde geçmişte gizemini koruyan konulara, bugün açıklama getirilebilmektedir. Örneğin; Mısır piramitlerinin gizemi, Roma ve Horasan harçlarının kimyasal yapısındaki gizem geopolimer kimyası neticesinde aydınlatılmaktadır [Davidovits,1990].

Prof. Dr. Joseph Davidovits ve arkadaşları keşfettikleri geopolimerizasyon mekanizması ile çeşitli doğal ve yapay minerallerin alkali tuz ve alkali silikatlarla kimyasal reaksiyona girmesiyle oluşan üç boyutlu hekzagonal kristal yapılı yarı seramik bağlayıcı, çimento, harç ve rezene tipinde ürünler geliştirmiştir. Pyrament ticari ismindeki bu geopolimerik çimento pastası, 1984 yılında Amerika'da havaalanı betonu dökümünde Portland çimentolu betonla karıştırılarak kullanılmıştır. 6 saat içinde de uçağın inebileceği dayanım ve sertlikte beton elde edildiği ve bu betonun 28 günlük basınç dayanımının yapılan testlerle 80 MPa olduğu literatür kayıtlarına geçmiştir [Davidovits, 2008].

Geopolimerlerin ateş, asit ve bakteri direnci ve mekanik mukavemet değerleri nedeniyle geleneksel çimentoların yerini alabilecek bir malzeme olduğu anlaşılmıştır

[Davidovits, 1994]. Geopolimerlerin üretimi sırasında kullanılan alüminosilikat yapıları çoğunlukla cüruf, uçucu kül, yapısal atıklar, vb. gibi atık maddelerdir. Küresel ısınmanın arttığı son zamanlarda CO_2 yayınımının azaltılması için yapılan bir çok araştırmada insanoğlunun vazgeçilmez barınma ihtiyacını karşılaması için gereken en önemli unsurlardan biri olan Gözenektland Çimentosuna alternatif olacabilecek geopolimerler ilgiyi daha da üzerine toplamaktadır [Davidovits, 2008]. CO_2 yayınımına sebep olmaması geopolimerlerin, çevre dostu bir malzeme olduğunu göstermiştir ve farklı alanlarda da kullanılması kanaatinde olan araştırmacılar, 1995 yılından sonra artan bir ivme ile yapı malzemesi alanından Formula 1 yarış arabaları için hafif yanmaz kompozitlere; kompozitlerden ilaç sanayisine kadar birçok endüstriyel uygulamaya yönelik araştırmalar yapılmış; ayrıca bu araştırmalar çeşitli patentlerle koruma altına alınmıştır [Davidovits, 2008]. Ayrıca en güncel örneklerden biri olan BASF kimyasal şirketinin bir kolu olan PCI firması tarafından satışa sürülen Geofug ticari isimli ürün, geopolimer toknolojisiyle üretilen kolay temzilenebilir, antibakteriyel ve fotokatalik özellik gösteren derz dolgusu olarak tanımlanmaktadır.

1.1 ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmanın amacı hammadde olarak kullanılan doğal kaolen kilinin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak ve literatürde henüz incelenmeyen kalsine kaolen esaslı potasyumlu geopolimer adsorbanları ile benzer kompozisyona sahip sodyumlu geopolimer adsorbanların, adsorpsiyon davranışlarına sodyum ve potasyum iyonlarının etkisini araştırmaktır.

Bu amaç doğrultusunda hazırlanan geopolimerler, adsorban olarak kullanılıp Pb^{+2} iyonlarını adsorbe etme davranışları karşılaştırılmıştır. Sodyum ve potasyum katkılı geopolimerlerin yapısal özelliklerini karakterize etmek amacıyla X - ışınları kırınım analizi, üç nokta eğme testi, fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi, diferansiyel ısıl analiz ve ısıl ağırlık kaybı analizi, parçacık boyut dağılımı analizi, yüzey alanı ölçümü, geçirimli elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X - ışınları analizi yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca geopolimerlerin yapısal özelliklerin

adsorpsiyon davranışına etkisi, Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyon deneylerinin verileriyle ve hammaddeden elde edilen verilerle kıyaslanarak araştırılmıştır.

1.2 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Geopolimerler konusu ile ilgili adsorpsiyon çalışmalarında sodyumlu geopolimerlerin adsorpsiyon davranışları incelenmiştir.

Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada NaOH kullanılarak kömür uçucu külünden katı hal erimesi metoduyla (solid – state fusion method) adsorbanlar üretidilği ve adsorban da amorf alüminasilikat geopolimerlerin oluştuğundan bahsedilmektedir. Bu uçucu külden türetilmiş inorganik polimerlerin, metilen mavi ve kristal mor gibi bazı bazik boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılması sonucunda absorban olarak değerlendirilebileceği vurgulanmıştır. Sentezlenen adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi, sodyum hidroksit (NaOH) ile uçucu kül oranına ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Sentezlenen malzemelerin gösterdikleri yüksek adsorpsiyon kapasitesi literatürle kıyaslanarak uçucu külden ve doğal zeolitten daha yüksek absorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Adsorpsiyon verilerine göre Langmuir modelinin en iyi sonuçları verdiği bulunmuştur. Adsorpsiyon deneyinde 100 saatte dengeye ulaşıldığı ve adsorpsiyon kapasitesinin metilen mavisi için 0,12 mmol/g, kristal mor için 0,1 mmol/g olduğu görülmüştür. Kinetik çalışmalar adsorpsiyon prosesinin iki bazik boya içinde yalancı ikinci mertebe kinetiğini (pseudo – second order kinetic model) takip ettiğini göstermiştir. Kristal morun adsorsiyonun endotermik reaksiyon karakterindeyken metilen mavisinin adsorpsiyonun ekzotermik reaksiyonla gerçekleştiği bulunmuştur [Li ve ark., 2006].

Wang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada uçucu kül kullanarak geopolimer ürettiğinden bahsedilmektedir. Sentezlenen adsorbanların adsorbsiyon kapasitesinin uçucu kül oranına göre yüksek miktarda sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmasıyla ve yüksek kürlenme sıcaklığı ile arttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon verilerine göre Langmuir modelinin en iyi sonuçları verdiği bulunmuştur. Adsorpsiyon deneyinde 30 saatte dengeye ulaşıldığı ve adsorpsiyon kapasitesinin 80 mg Cu^{+2}/g olduğu

görülmüştür. Kinetik çalışmalar sonucunda adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci mertebe kinetiğini takip ettiği saptanmıştır [Wang ve ark., 2006].

El - Eswed ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda, kaolin ve doğal Ürdün zeolit tüfü karışımını alkali katı hal dönüşümü ile geopolimer haline getirilmiştir ve üretilen geopolimerlere dolgu katkısı olarak Ürdün silika kumu katarak basma mukavemetindeki değişimi incelemişlerdir. Zeolit tüfü katkılı numunelerin mukavemetinin diğer numunelerle kıyaslanınca yüksek olduğu bahsedilmiştir. Araştırmada X – ışınları kırınım indis desenleri karşılaştırılarak geopolimerizasyon sonucunda amorf bölgenin oluştuğu belirtilmiştir. Adsorban olarak ürettikleri geopolimerlere uyguladıkları adsorpsiyon deneylerinde metilen mavisinin, kurşun (II) iyonlarının, kadmiyum (II) iyonlarının ve bakır (II) iyonlarının davranışı araştırılmıştır. Çalışmada Langmuir parametreleri sentezlenen adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi ile bileşenleri arasında karşılaştırma yapmak için hesaplanmıştır. Sentezlenen adsorbanların kaolin ve zeolitten daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği vurgulanmıştır. Absorbanın adsorsiyon kapasitesinin, 24 saat sonunda kurşun (II) iyonları için pH 6 da 0,1 M iyonik şiddette 157 mg Pb^{+2}/g, Cd iyonları için pH 6 da yaklaşık 55 mg Cd^{+2}/g, Cu pH 6 da yaklaşık 71 mg Cu^{+2}/g ve metilen mavisi için bu değerin 0,0806 mmol/g olduğu belirtilmiştir. Ayrıca kaolin temelli geopolimerlerde zeolitin dolgu malzemesi olarak kullanımının avantajından ve su arıtımında endüstriyel adsorban olarak kullanılan zeolit için kaolenin bağlayıcı olarak kullanımının avantajlarından bahsedilmektedir [El - Eswed ve ark., 2009a;.2009b; 2009c].

Al - Zboon ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada atık sudan Pb^{+2} iyonlarını uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılan, atık kömür uçucu külünden yüksek amorflukta geopolimer sentezlemiştir. Polimer dozajı, başlangıç konsantrasyonu, temas zamanı, pH ve sıcaklığı içeren çeşitli parametrelerin kurşunun adsorpsiyonuna etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada kullanılan külün ana bileşenleri kütlece % 91.53 ü veren SiO_2, Al_2O_3 ve Fe_2O_3' dür. Sentezlenen geopolimerin ham kömür uçucu külü ile karşılaştırıldığında kurşun iyonları için daha yüksek uzaklaştırma kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Uzaklaştırma veriminin, artan geopolimer dozajı, temas zamanı, sıcaklık ve azalan Pb^{+2} başlangıç konsantrasyonuyla arttığı gözlemlenmiştir.

Optimum uzaklaştırma veriminin 2 saat sonrasında pH 5 de elde edildiği ve 25 ^{0}C' de 135 mg Pb^{+2}/g olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon deneyi verileri için Langmuir izoterm modelinin Freundlich modeline göre adsorpsiyon davranışını daha iyi açıkladığı belirtilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu ve yüksek sıcaklıklarda daha elverişli olduğu bulunmuştur [Al - Zboon ve ark., 2011].

2. TEORİK BİLGİLER

Günümüzde çoğunlukla kapı ve pencerelerde kullanılan polivinilklorür ve yalıtım da kullanılan poliüretan gibi termoset organik polimerlerin yanmazlık özelliği göstermesi mümkün değildir; çünkü organik polimerlerin ana yapısında bulunan petrol türevi karbon içeren monomerler yanıcıdır [Davidovits, 2008]. Yanmazlık özelliği çoğunlukla minerallerde bulunur. Silisyum (Si), organik kimyanın ana elementlerinden olan karbon (C) elementi ile aynı grupta ve karbon elementinin bir alt periyodunda bulunur. Bu durum ametal olan karbondan farklı olarak, silisyum elementinin yarı metal özelliklerinin de olduğunu gösterir. Yarı metaller kimyasal olarak ametal gibi davranmakla birlikte, yarı iletkenlikleri yönüyle metalik özellik de gösterirler [Brady ve Holum, 1996]. Bir yarı metal olan silisyumun iyonizasyon enerjisi de karbona nazaran daha düşüktür. Silisyum 4 elektronunu verme eğiliminde olan bir katyondur. Bu nedenle organik kimyadaki gibi çokça rastlanan hidrokarbon bağlarından farklı olarak, Si elementini hidrojen ile doyurularak bağ oluşumunun sağlanması oldukça zor bir kimyasal işlemdir. Bu konu üzerine çalışan Alman bilim adamı Alfred Stock, 1912 yılında polisilan molekülü zincirlerini elde etmiştir. Ancak polisilan molekülleri kararlı olmadıkları için oldukça tehlikelidir ve polimerizasyon sonrasında en fazla 4 monomer biribirine bağlanabilmektedir. Diğer bir açıdan silisyumun, oksijen ve diğer elementlerle kurduğu bileşikler daha kararlı davranmaktadır. Bu durum kristal yapıya sahip ve ergime noktası yüksek yapıların ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Ergime sıcaklığı ile yanıcılığı da azalan bu bileşikler için en yaygın kristal ve en iyi örnek olarak kuvars verilebilir. Kuvarsı yapay olarak üretmek oldukça zordur; buna karşın başka elementlerin veya bileşiklerin silikatlarla kovalent bağlı polimerler oluşturmasıyla üç boyutlu yarı kristal yapıda, basınç ve yanma dayanımı yüksek malzemeler elde edilebilmektedir. Bu gelişme sayesinde

silika moleküllerinin zincir halinde bağlanmasıyla oluşan siloksan literatüre kazandırılmıştır. Siloksan keşfi sonrasında ilerleyen araştırmalar sonucunda, silikat molekülleriyle aluminat moleküllerinin de oksijen atomlarının elektronlarını paylaşması ile elde edilebilen yapılar keşfedilmiştir ve polisialat olarak adlandırılan bu yapılar geopolimer kimyasının temelleri atılmasını sağlamıştır [Davidovits, 2008].

Kil, seramik yapımında önem arz eden silikat ve aluminat içeren önemli bir mineral kaynağıdır. Kil sınıfından kaolin, montmorillonit, pirofilit, muskovit, klorit, laterit gibi neredeyse tüm toprak türleri, alkaliler ile tepkime vererek ısı etkisinde katılaşmaktadır. Özellikle kaolin kili içersinde yüksek miktarda bulunan aluminat ve silikat, bağlayıcılık ve hacimsel tokluk sağlayıcı monomerlerin oluşmasına olanak sağlamaktadır. Alkali ortamda reaksiyonu gerçekleşen bakalit gibi organik polimerler için söz konusu olan koşulların, kaolin ve benzeri kil tiplerine uygulanması hedeflenmiş; feldispatoit ve zeolit türü kayaçların yapay olarak üretilmesi üzerine araştırmalar yapılmıştır. Prof. Dr. J. Davidovits bu yüksek fiziksel özellikler gösteren inorganik kimya ürünlerine, içinde bolca toprak minerallerini barındırması ve organik polimer gibi polikondensasyon reaksiyonlarıyla elde edilmesi nedeniyle geopolimer adını uygun görmektedir. Geopolimer malzemelerin plastiği andıran parlak ve pürüzsüz yüzeyleri polimer isimlendirmesinin bu malzemeler için uygunluğunu ortaya koymaktadır. Geopolimerizasyonu kabaca açıklamak gerekirse; monomerlerin birbirleri arasında polikondensasyon sonucu oluşan kovalent bağ ile kompleks zincir bağlı polimerler kurması olarak tarif edilebilir. Geopolimerizasyon sonrası ısıl işlemlerle, oluşan yapı monolitik (yekpare) seramik yapıya ulaşır. Hidrotermal polikondensasyon sonucunda içindeki suyu, hem kimyasal hem de fiziksel yollarla vererek zeolit kayaçlarına benzeyen tanecik yapısına ulaşan, ancak zeolit kristallerinden farklı olarak amorf üç boyutlu hekzagonal moleküler bağ yapıda olan aluminosilikat malzeme oluşmaktadır [Louise ve ark., 2006]. Geopolimeri zeolitlerden ayıran bir diğer ve en önemli faktör de 80 ºC'da sentezlenebiliyor olmasıdır. Diğer bir açıdan bu avantaj geopolimerlerin, yapısında su moleküllerinin bir kısmının da tutmasına sebep olmaktadır. Zeolitte bu durum, sentez sıcaklığının 150 – 250 ºC da olması sonucunda yapının boşluklu biçimde kristalleşmesi sağlanmaktadır [Zeybek, 2009].

2.1 ALÜMİNOSİLİKAT VE GEOPOLİMER KİMYASI

Silisyum ve alüminyum yerkabuğunda yaygın olarak bulunan iki elementtir. Yerkabuğunun yüzde 75'ten fazlası silikat ve alüminosilikat yapılarından oluşmaktadır. Silisyum, normal basınç ve sıcaklık altında 4 oksijen atomuyla bağ yapar. Böylece silikat ve alüminosilikatların temel birimi olan SiO_4^{-4} tetrahedralleri oluşur. Silisyumun tetrahedral birimleri, birer oksijen iyonunu paylaşarak silikat minerali formunda yüksek polimerleşme eğilimi gösterirler. İlerleyen polimerleşme sırasında Si:O atomlarının oranı 1:4 olan ortosilikat yapısından azalarak, oranı 1:2 olan tamamen polimerleşmiş üç boyutlu kafes yapısına dönüşmektedir. Kafes yapısındaki tüm oksijen atomları iki silisyum atomu tarafından paylaşılmaktadır [Dietrich ve Skinner, 1979].

Alüminyum yüksek elektropozitifliğe sahip bir elementtir ve oksijen atomlarıyla özel bir kombinasyon halinde bulunmaktadır [Cox, 1995]. Alüminyumun kovalent yarıçapı 0,117 nm, silisyumun kovalent yarıçapının da 0,126 nm olması bir silisyum atomu yerine bir Al atomun geçme ihtimalini oluşturmuştur; fakat yer değiştirme sırasında meydana gelen yük dengesizliği sonucunda serbest elektronlar oluşmaktadır. Örneğin $[Si_2O_5]^{-2}$ silikat tabakası Al atomunun bu katmana dahil olması ile $[Si_3AlO_4]^{-5}$ haline dönüşmektedir. Serbest elektronlar ise metal katyonlarının bu moleküler yapıya katılmasıyla nötralize edilmiş olur. Yük dengesinin tekrardan sağlanması farklı katyonların yapıya yerleşmesi ile meydana geldiğinden birçok farklı özellikte alüminosilikat yapısı oluşmaktadır.

Loewenstein'ın yaptığı bir araştırmada üç boyutlu kafes yapılı ve düzlemsel ağ yapılı tetrahedral alüminosilikatların yapısında maksimum molce %50 silisyum bulunabilineceği belirtilmektedir [Loewenstein,1958]. Bu nedenle tetrahedral kafes ve düzlemsel ağ yapılı alüminosilikatlar her zaman silisyumca zengindir. Silisyum bu yapılarda her zaman SiO_4^{-4} tetrahedral yapısında iken alüminyum tetrahedral veya oktahedral yapıda olabilir. Oktahedral yapılı alüminosilikatlara müllit ($Al_6Si_2O_{13}$) örnek olarak verilebilir [Deer ve ark., 1992]. **Tablo 2.1**' de bazı alüminosilikat minerallerinin yapıları verilmiştir.

Tablo 2.1. Aluminosilikatların yapısı ve alüminyumun koordinasyonu [Deer ve ark., 1992].

Mineral Adı	Sınıfı	Formülü	Al - O* (Koordinasyonu)
Grossular	Orto ve halka	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	Oktahedral
Müllit	Orto ve halka	$Al_6Si_2O_{13}$	Oktahedral
Andalüsit	Orto ve halka	Al_2SiO_5	Oktahedral
Kaolinit	Tabakalı	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Oktahedral
Sodalit	Kafes	$Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$	Tetrahedral
Anortit	Kafes	$CaAl_2Si_2O_8$	Tetrahedral
Aujit	Zincir	$(Ca,Mg,Fe)_2(Si,Al)_2O_6$	Tetrahedral

Aluminosilikat mineralleri kimyasal kompozisyonları, kristal yapıları, yoğunlukları, sertlikleri ve parajenezilerindeki farklılıklar nedeniyle çok büyük bir mineral gruptur. Temel olarak yapılarına göre bir sınıflandırma yapıldığında orto- ve halka, zincir, tabakalı ve kafes yapılı alüminosilikatlar olarak adlandırılabilirler.

Tez kapsamında kullanılmak üzere hammadde olarak tabakalı alüminosilikatlar grubu üyesi kaolinit minerali kaynağı olan kaolen seçilmiştir.

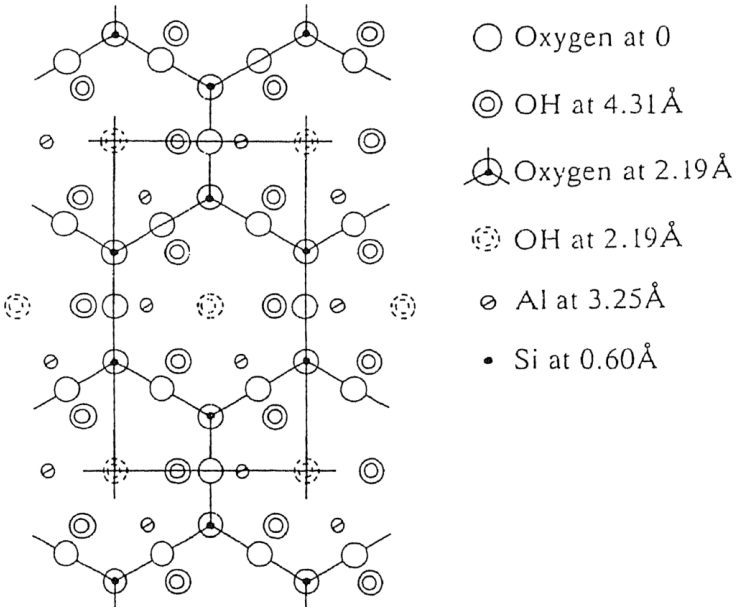
2.1.1 Tabakalı Alüminosilikatlar

Mika ve kil grupları tabakalı alüminosilikatların büyük bir kısmını kapsamaktadır. Mika, metal katyonu ile oktahedral koordinasyonda, iki (SiO_4, AlO_4) tetrahedralarından oluşan tabakanın sandviç yapısı halinde birleşmesi ile oluşan bir alüminosilikat mineralidir. Mika alüminosilikatlarında bulunan metal katyonları ise Na, K, Ca, Mg, Mn, ve Ti olduğu bilinmektedir [Ciullo,1997].

Kil alüminosilikatların yapılarında, mikadan farklı olarak oktahedral ve tetrahedral koordinasyonlu metal katyonlarından oluşan tabakalar mevcuttur. Çoğu kil alüminosilikatı katmanlı ince taneli topaklardan oluşmaktadır. Bu nedenle killerin

suyla karıştırılması ile elde edilen karışım plastiklik gösterir. Kil alüminosilikatlarında çoğunlukla bulunan metal katyonları ise Na, K, Ca, Mg ve Fe olduğu bilinmektedir [Ciullo,1997].

Kil grubunun en önemli minerallerinden biri kaolinittir. Kaolinit $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ en çok rastlanan kaolin mineralidir. Triklinik sistemde kristalleşir. Silika tabakasındaki tetrahedronların tepelerindeki ve alümina tabakasındaki oktahedronların bir yüzündeki bazı oksijen iyonlarının ortaklaşa kullanılmasıyla kaolinit mineralinin kalınlığı 0,72 nm olan birim katmanı olmuştur. Çok sayıda örneğin yaklaşık 100 birim katmanın üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri ve partiküllerin gelişi güzel dağılarak bir araya gelmesiyle kaolinit minerali oluşmuştur [Akıncı, 1963; Çetintaş, 1999]. En basit alüminosilikat bileşim yapısı kaolinitin katman yapısıdır ve **Şekil 2.1**' de kaolinit mineralinin (001) yüzeyinin görüntüsü verilmektedir. Bir tek oktahedral tabaka bazı oksijen atomlarının paylaşımı ile bir tek tetrahedral tabakaya bağlanmıştır. İki katman sınırsız olarak iki boyutta genişler ve bu katmanların bir dizisi üst üste gelerek kil kristalini oluşturmuştur [Albayrak, 2003].



Şekil 2.1. Kaolinitin (100) yüzeyinden kuşbakışı görüntüsü [Deer ve ark., 1992]

Kaolinit, saf halde beyaz, kirli sarı renkli, plastik özellikte, toprağımsı kitleler halinde bir görünüme sahip olup, asitlerde erimeyen bir mineraldir. Küçük pulcuklar halinde bulunur. Kaolinit 750 ^{0}C' a kadar ısıtıldığında kaolinit deforme olarak metakaolinite dönüşür ve Al – O yapısal birimi değişim nedeniyle oktahedral (AlO_6) yapısından, tetrahedral (AlO_4) yapısına dönüşür [Davidovits, 2008].

2.1.2 Alüminosilikatların Çözünmesi

Alüminosilikat minerallerinin asidik ortamda çözündükleri bilinmektedir. Örneğin kaolinitin asit ortamında çözünmesi

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \leftrightarrow Al^{+3} + 2H_4SiO_4 + H_2O$$

olarak tanımlanabilir. Bu reaksiyon doğrultusunda, kaolinitin denge çözünürlük sabiti literatür çalışmalarından bilinmektedir. Kaolinit için,

$$\log K = 5{,}45$$

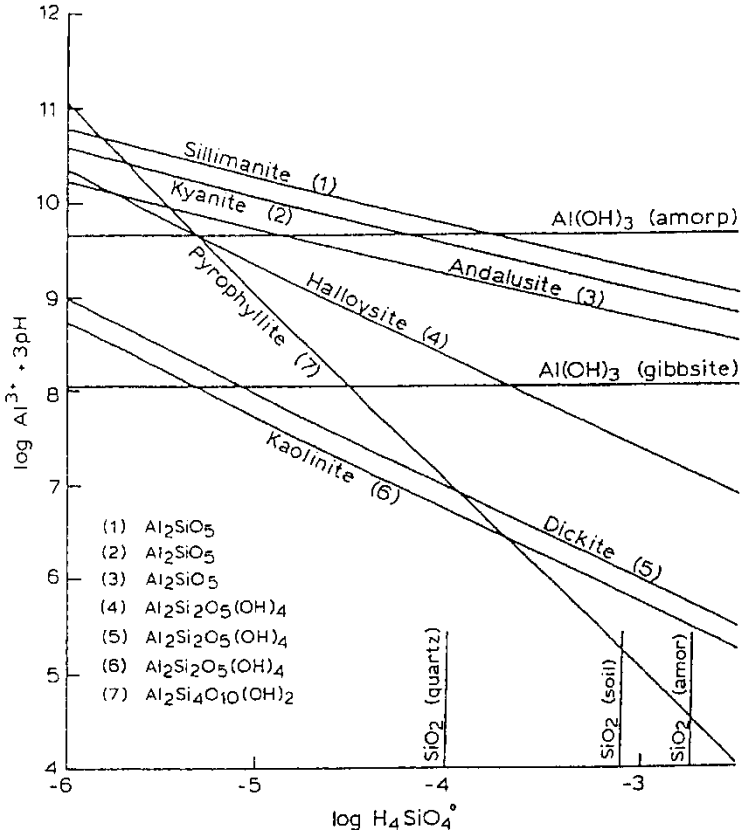
ise

$$\frac{[Al^{+3}][H_4SiO_4]^2}{[H^+]^6} = 10^{5{,}45}$$

ifadesi bulunur. Düzenleme sonrasında ise

$$\log [Al^{+3}] + 3pH = 2.73 - \log [H_4SiO_4]$$

eşitliği oluşmaktadır. **Şekil 2.2**' de aynı kaolinit gibi bazı alüminosilikatların asit ortamında çözünürlüklerinin Al^{+3} konsantrasyonuna, pH değerine ve H_4SiO_4 konsantrasyonuna göre değişimi görülmektedir [Iler,1979].

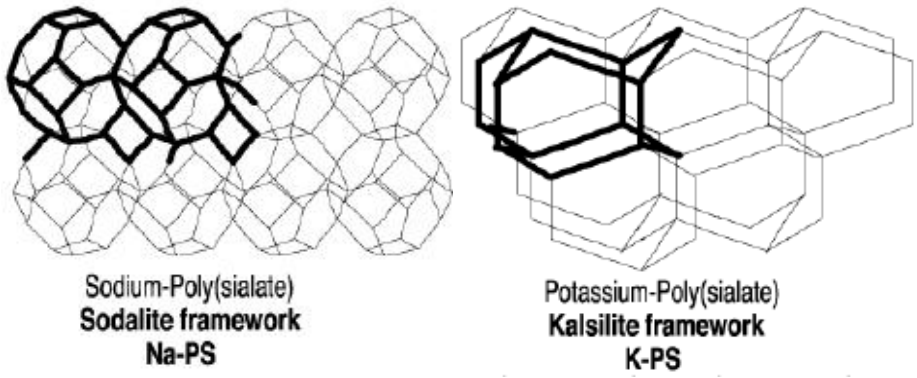


Şekil 2.2. Seçilmiş alüminosilikat minerallerinin çözünürlülüklerinin $Al(OH)_3$ ile karşılaştırılması [Iler,1979].

Alüminosilikatları asit ortamında çözmek mümkün olmasına rağmen alkali çözeltilerde daha fazla çözünürler. Alkali ortamında reaksiyon sonucu oluşan $Al(OH)_4^-$ ve $^-OSi(OH)_4$ gruplarının jelleşme kabiliyeti de artmaktadır. Alüminosilikat minerallerinin alkali ortamda çözülmesi genellikle boksit prosesi [Breuer ve ark., 1963] endüstrisinde ve zeolit sentezi [McCormick ve Bell, 1989] gibi alanlarda karşılaşılan bir durumdur. Gastgeiger ve arkadaşları yaptıkları çalışmada alüminosilikatların alkali ortamda çözünmesini termodinamik denge modeli kurarak açıklamışlardır. Çalışmada çözünmenin alüminyum ve silisyum yüklerinden çok hidroksit iyonu konsantrasyonuna, iyonik şiddet ve sıcaklığa bağlı olduğunu göstermişlerdir [Gastgeiger ve ark. 1992].

2.1.3 Geopolimerizasyon

Geopolimerler yapısal birimi AlO_4 ve SiO_4 tetrahedralardan oluşan inorganik polimerlerdir. Geopolimerler kullanılan hammaddelere göre farklı yapılarda polimerize olurlar. Geopolimer ailesinin en küçük yapısı ise polisiyalat olarak adlandırılan siliko – aluminat yapısıdır. Siyalat ifadesi aslında silisyum – okso alüminat bileşiğini belirtmektedir. Bu yapı incelendiğinde sodalit yapısına çok benzemektedir ve dörtlü koordinasyona sahip Al^{+3} iyonu dengelemek için yapıya sodyum bağlanmasıyla sodyum polisiyalat; potasyum bağlanmasıyla da potasyum polisiyalat oluşur [Davidovits, 1991]. **Şekil 2.3**' te Na – polisiyalat ve K – polisiyalat yapıları görülmektedir.



Şekil 2.3. Na – polisiyalat ve K – polisiyalat yapıları [Davidovits, 2008].

Diğer geopolimer yapıları da alümina ve silika yapılarının birleşmesi ile geopolimer bağlayıcıyı oluşturur ve ortam şartlarına göre bu yapılardan farklı kombinasyonlar meydana gelmektedir. Yüksek enerjili düzensiz sistemlerde reaksiyon sonucunda Al – O – Al bağlarının oluşumu mümkün olsa da geopolimerlerin doğası gereği bu oluşumun olasılığı azdır [Tossell, 1993]. Loewenstein'ın alüminyum sakınma prensibinde de belirtildiği gibi alüminyum bir oksijenle birbirine bağlanamamaktadır ve genel olarak bu görüş geopolimerik malzemeler için kabul edilmektedir; çünkü Al – O – Al bağının yüksek enerjisi geopolimerik sistemler için olumsuz etki oluşturmaktadır [Varela, 2002]. Bazı durumlarda oluşan bu bağın, ihmal edilebilecek bir miktarda da olsa genellikle, Si:Al

oranı 1,0 ve altında metakaolin temelli geopolimerlerde mümkün olduğu görülmüştür [Duxson ark., 2005]. Bu nedenle çoğunlukla ihmal edilecek kadar miktarda olan bu bağ türü yerine geopolimer yapısında çok fazla bulunan Si – O – Si ve Si – O – Al bağlarının kombinasyonları dikkate alınmıştır. Geopolimerlerin oluşum mekanizmalarının incelenmesi ile alakalı araştırmalarda fourier dönüşüm kızılötesi (FT – IR) spektrumlarının incelenmesi sonucunda 420 – 500 cm^{-1} ve 950 – 1250 cm^{-1} bant aralıklarını kapsayan bölgelerde bağ oluşumlarının meydana geldiği ve bu bağların sırasıyla Si – O – Al ve Si – O – Si bağları olduğu belirtilmiştir [Davidovits, 2008]. Alkali metal iyonlarının oluşturduğu bağ yapıları incelenirken geopolimerlerde Si – O – M^+ (M^+ = Na, K, … vb.) ve Si – O – T asimetrik gerilim bağlarının, spektrumda 1100 – 950 cm^{-1} aralığında bir bant bölgesi oluşturduğu ve saf SiO_2 oluşumunda 1100 cm^{-1} bandının oluştuğu tespit edilmiştir [Lee, 2003; Ress, 2008]. Davidovits bu bağ oluşumları sonucunda oluşan geopolimerleri, **Tablo 1.2**' de verilen isimlerle tanımlamıştır [Davidovits, 2008].

Tablo 2.2. Geopolimer Sınıflandırılması [Davidovits, 2008]

Geopolimer Adı	Kısaltması	Kimyasal Yapısı
Poli(siyalat)	PS	(-Si-O-Al-O)
Poli(siyalat-silokso)	PSS	(-Si-O-Al-O-Si-O)
Poli(siyalat-disilokso)	PSDS	(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)

Dörtlü koordinasyona sahip alüminyum içeren alüminosilikat minerallerini alkali ortamında aktif hale getirip polimerleştirme işlemine geopolimerizasyon denilmektedir. Farklı kooardinasyonlu alüminyum içeren alüminosilikatlar için de geopolimerizasyon mümkündür, fakat yapıda reaksiyona girmemiş alüminanın oluşması ve geopolimerin kararlılığınının azalması nedeniyle dörtlü kooardinasyonlu alüminyum içeren alüminosilikatlar tercih edilmektedir [Duxson, 2005]. Bu nedenle geopolimerizasyon reaksiyonlarında çoğunlukla kullanılan kaolinit mineralinde oktahedral alüminyum bulunması, kaolinitin reaksiyona girmeden ortamda kalmasına sebep olmaktadır. Kaolinit mineralinin kalsinasyon işlemine tabi tutulmasıyla bu durum aşılabileceği görülmüştür. Yapılan çalışmalarda 914 cm^{-1} bandının oktahedral

kooardinasyonlu alüminyum (Al(VI) – O – H) bağına ait olduğu ve ısıl işlem sonrası kaybolan 914 cm^{-1} bandı yerine 798 cm^{-1} bandının oluştuğu saptanmıştır. Kalsinasyonla gelişen 798 cm^{-1} bandının tetrahedral kooardinasyonlu alüminyum (Al(IV) – O) bağına ait olduğu belirtilmiştir [Davidovits, 2008]. Hammaddeler kalsinasyon aşaması uygulanmasıyla kristalin kısımlarındaki hidroksitlerin yapıdan uzaklaşamasıyla ekstra enerji depolamaları sağlanır [Xu ve Deventer, 2000b]. Böylece kalsinasyon sonrası hammaddenin aktifliği artarak reaksiyon verimi de yükselmiş olur [Santoro ve ark., 2003]. Kaolinitin kalsinasyon reaksiyonu aşağıda verilmiştir.

$$Si_2Al_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2Si_2O_7 + 2H_2O$$

Geopolimerizasyon reaksiyonları incelendiğinde aslında bu prosesin iki aşamalı şekilde oluştuğu görülmektedir. Bu iki periyot, çözünme – hidroliz ve hidroliz – polikondensasyon şeklinde birbirini takip eder. Oluşumdaki bu ilerleme aktivatör çözelti ile hammaddenin karışmasıyla kendiliğinden başlamaktadır [Hongling ve ark., 2005]. Geopolimerizasyon reaksiyonları her ne kadar kendiliğinden başlasa da reaksiyonun başlayabilmesi ve reaksiyonun ilerleyebilmesi için saf su içerisindeki OH^- iyonlarının konsantrasyonunun yeterli bir değerde olması gerekir. Bu değer ön deneysel çalışmalarla tespit edilmelidir. Bu durum yüksek alkalinitenin hammaddenin reaksiyonla parçalanması için ne kadar gerekli olduğunu vurgulamaktadır. Diğer bir açıdan su miktarının artışı, alkali konsantrasyonunda seyrelme etkisi görtermesi nedeniyle geopolimerizasyon hızının azalmasına sebep olmaktadır [Xu ve van Deventer, 2003]. Ayrıca geopolimerizasyon sonrası kurutma işlemi sırasında reaksiyonda kullanılan su miktarının fazla olması, suyun yapı içinden yüzeye ilerlerken yıkıcı etkilerin oluşmasına da neden olmaktadır [Davidovits, 2008]. Diğer bir taraftan suyun çok az olması alkali konsantrasyonun artmasına sebep olduğu ve geopolimerizasyon sırasında metal oksitlerin reaksiyonları engelleyici etkisinin olduğu gözlemlenmiştir [Xu ve Deventer, 2000a]. Geopolimerizasyonda oluşan zayıf bağların geopolimer matrisin kimyasal dayanımını düşürdüğü ve yekpare oluşan yapıda serbest halde bulunan metal oksitlerin yıkıcı hasarlar oluşturduğu literatürde belirtilmektedir [Singh, 2004].

Geopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan suyun miktarı geopolimer son ürünün özelliklerini etkilediği gibi kullanılan alkali elementi de önemli ölçüde geopolimer yapının özelliklerini etkilemektedir. Yapılan araştırmalarda potasyum iyonunun geopolimerizasyon reaksiyonlarının kondensasyon derecesini arttırdığı [Phair ve Deventer, 2002] ve sodyum iyonuna kıyasla daha fazla alüminosilikat yapısı çözebildiği saptanmıştır [Chaudhary ve Khale., 2007]. Bu bilgi doğrultusunda yapılan araştırmalarda potasyum iyonunun, sodyum iyonuna kıyasla daha büyük boyuta sahip olması, potasyum iyonunun daha iyi çapraz bağlanma yapabildiğini göstermiştir [Cioffi, 2003].

Geopolimerizasyon kinetiği ve reaksiyonların mekanizmaları üzerine yapılan birçok çalışma sonucunda temel geopolimer yapısı olan polisiyalat geopolimeri için reaksiyon aşamaları aşağıda tanımlanmıştır [Davidovits, 1991]:

$$(Al_2Si_2O_7)_n + nH_2O \xrightarrow{MOH} n(OH)_3 - Si - O - Al - (OH)_3$$

$$n(OH)_3 - Si - O - Al - (OH)_3 \xrightarrow{MOH} M\left(- \underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{|}{Si}}{}} - O - \underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{|}{Al^{(-)}}}{}} - O \right)_n + nH_2O$$

Bu reaksiyonlarda M ifadesini, alüminosilikatı aktive etmek için kullanılan alkali çözeltisinden gelen Na veya K katyonu temsil etmektedir.

Geopolimerizasyon sırasında ortamda fazladan silika bulunması durumunda ise, silika miktarına bağlı olarak polisiyalat – silokso ya da polisiyalat – disilokso geopolimerleri meydana gelmektedir. Silikatça zengin kompozisyonlarda geopolimerizasyon reaksiyonu aşağıdaki aşamalar sonucunda oluşmaktadır.

$$(Al_2Si_2O_7)_n + nSiO_2 + nH_2O \xrightarrow{MOH} n(OH)_3 - Si - O - \underset{\underset{(OH)_2}{|}}{\overset{\overset{(-)}{Al}}{}} - O - Si - (OH)_3$$

$$n(OH)_3 - Si - O - Al - (OH)_3 \xrightarrow{MOH} M\left(- \underset{\underset{O}{|}}{\overset{|}{Si}} - O - \underset{\underset{O}{|}}{\overset{|}{Al^{(-)}}} - O - \underset{\underset{O}{|}}{\overset{|}{Si}} - \right)_n + nH_2O$$

Bu reaksiyonların tamamlanması ile meydana gelen geopolimer için tanımlanan ampirik formül

$$M_n\{ - (SiO_2)_z - (AlO_2)\}_n + H_2O$$

şeklinde literatürde yerini almıştır. Bu formülde M alkali katyonlarını, n polikondensasyon derecesini temsil etmektedir ve z ifadesi 1, 2 ve 3 değerlerini alarak sırasıyla polisiyalat, polisiyalat – silokso ve polisiyalat – disilokso yapılarını tanımlamaktadır [Davidovits, 1991].

2.2 ADSORPSİYON

2.2.1 Giriş

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Örneğin; havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır [Sawyer,1978].

Burada gaz veya çözünen madde “adsorplanan” ya da “adsorbat”, bunları adsorplayan katı da “adsorban” olarak adlandırılır. Adsorbat ve adsorbandan oluşan karışıma da “adsorpsiyon sistemi” denir [Treybal, 1968]

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyonda absorplanan madde, absorplayıcı maddenin içine doğru yayılı, adsorpsiyonda ise sınır yüzeyinde bir birikme olur. Absorpsiyon ve adsorpsiyon olaylarını her ikisi de oluşuyorsa süreç “sorpsiyon” olarak adlandırılır [Berkem, 1984].

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve değişim olmak üzere üç farklı gruba ayrılır. **Tablode 2.3**' te fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması verilmiştir [Yıldız, 2004]

Tablo 2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [Yıldız, 2004].

Özellik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda	Genellikle yüksek sıcaklıklarda
Adsorplayan-adsorplanan ilişkisi	Herhangi bir adsorplayan - adsorplanan ikilisi arasında yürüyebilir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerekir.
Etkin kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı

Fiziksel adsorpsiyon da adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşim zayıftır. Bu zayıf etkileşim gücü Van der Walls kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmaz ve yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve serbest bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir.

Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal tepkimeye benzer ve daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur. Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorblama kapasitesi adsorban yüzeyin tamamı tek tabaka kaplandığında biter. Kimyasal adsorpsiyon

genel olarak tersinmez, çok nadir durumlarda tersinebilir. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gerekebilir.

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. Bu tür adsorpsiyonlara iyon değişimi örnek verilebilir. Adsorbat ve adsorban zıt elektrik yüklerine sahip olduklarından dolayı birbirlerini çekerler. Elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

Adsorpsiyon olayları açıklanırken tek bir adsorpsiyon çeşidi etkisinden bahsetmek zordur. Genellikle farklı tipte adsorpsiyonların etkileri genel adsorpsiyon işlemini açıklar.

Adsorbentler gözenekli materyalerdir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Genişliği 2nm den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50nm den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilir. Katının 1 gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzel alanı da artacaktır[Yıldız, 2004].

2.2.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Literatürde adsorpsiyona etki eden birçok faktörden bahsedilmektedir. Bu faktörler literatür araştırmasıyla belirlenip kısaca bahsedilmiştir [Rounquerol, F ve ark., 1990].

Adsorbentin yüzey alanı; adsorbetin yüzey alanı arttıkça adsorbat ile temas edecekleri yüzeyde artmış olur. Böylelikle artan yüzey alanı ile adsorpsiyon da artar.

Adsorbentin gözenek büyüklüğü; adsorpsiyondaki temel mantığın adsorbatı, adsorbent üzerine almak olduğunu daha önce söylemiştik. Burada adsorbentin gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir.

Adsorbatın çözünürlüğü; bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur; çünkü bu durumda adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorbatın çözünürlüğü arttıkça adsorpsiyonun azalması anlamına gelir.

Adsorbantın molekül büyüklüğü; eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbantın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir.

Adsorbatın iyon yükü; yüklü moleküller için adsorpsiyon oranı nötr moleküllere göre daha azdır. Aynı iyon yüküne sahip olan adsorbent yüzeyi ve adsorbat yüzeyi elektrostatik etkileşimin sonucu birbirlerini iterler. Bu durum adsorbatın adsorbent üzerine bağlanmasını ve adsorpsiyonu zorlaştırır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözeltiden adsorpsiyonundan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalır.

Çözeltinin pH değeri; parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar içerir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötr olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda bulunan fazla hidrojen ve hidroksit iyonları adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanmak ister. Bu durum yüzeyin adsorbat molekülleri ile tamamen kaplama imkanının önüne geçer ve nötr duruma göre daha az adsorpsiyon meydana gelir.

Ortam sıcaklığı; adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.

Çözelti karışımları; birden fazla bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

Yüzey gerilimi; adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Bu kuvvetlerin etkileri azaltılarak yüzey gerilimleri azaltılabilir ve adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey gerilimleri ve sıvı yüzeyleri birbirleri ile ilişkilendirilebilir. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır. Böylelikle yüzey gerilimleri azaltılarak sıvı yüzeyi arttırılmış olur.

Adsorbentin diğer özellikleri; adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik olmasıda adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Zeolit, gözenekoz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar gibi polar adsorbatlar hidrofiliktirler. Karbon esaslı adsorbatlar, polimer adsorbatlar ve silikalit gibi polar olmayan adsorbatlar ise genelde hidrofobiktirler. Ayrıca, çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler.

2.2.3 Adsorpsiyon İzotermleri

Araştırmacılar adsorpsiyon işleminin maliyetini azaltmak ve işlemi daha etkin bir hale getirmek için ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Araştırmacılara göre adsorpsiyonun doğasının anlaşılması maliyeti azaltmak ve etkinliğin arttırmak için gerekli olan bir yoldur [Seader, 1988].

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/L, ppm, vb.).

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermleri ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Freundlich ve Langmuir denklemleri en genel kullanılan izotermlerdir [Ng, 2003; Wong, 2003; Aksu, 2001-a; Aksu, 2001-b; Aksu 1999].

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \qquad (2.1)$$

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F: Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesini.

n: Adsorpsiyon yoğunluğu.

Denklem 2.1' de eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (2.2)$$

$\log q_e$'nin $\log C_e$'ye karşı değişimini gösteren grafikken K_F ve n sabitleri bulunur. 1/n heterojenlik faktörüdür ve 0 – 1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, 1/n değeri o kadar sıfıra yakın olmaktadır.

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayarak, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu izotermi açıklayan birçok kaynak vardır, kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır. Bu nedenle daha iyi karşılaştırma yapılabilmesi için, izotermin iki farklı kaynağa göre ifadesi açıklanmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) C_e \qquad (2.3)$$

$$q_e = \frac{Q_{max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \qquad (2.4)$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \qquad (2.5)$$

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L: Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g).

a_L: Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg).

Q_{max} (K_L/a_L) tek tabakalı adsorban kapasitesini göstermektedir. Burada Q_{max} değeri adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder [Aksu, 2001; Başıbüyük, 2003; Ho, 2003; Bayat, 2002]:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \qquad (2.6)$$

b (a_L): Langmuir sabiti

C_0: Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi

Deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülerek adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığı bulunur. Korelasyon katsayısını bulabilmek için verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm adsorpsiyon için en uygun olandır. Adsorpsiyon işleminden elde edilen verilere göre birden fazla izoterm çeşidi adsorpsiyon için uygun olabilir.

2.2.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması önemlidir [Ho, 1999]. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır [Sawyer, 1978; Chu, 2002; Keskinkan 2003]

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transgözenekt). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).

3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).

4. Son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basmak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir [Başıbüyük, 2003; Chu, 2002; Keskinkan 2003]. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz [Başıbüyük, 2003].

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır [Aksu, 2001-b; Başıbüyük, 2003; Keskinkan, 2003; Benguella, 2002; Raji, 1998; Zhang, 1998; Kapoor, 1999]

Birinci derece Lagergren eşitliği:

Genel olarak;

$$\frac{dq}{dt} = k_{l,ad}(q_e - q) \qquad (2.7)$$

şeklindedir. Eşitliğin integrali alındığında ise aşağıdaki eşitliğe dönüşür;

$$\log\frac{(q_e - q)}{q_e} = -\frac{k_{l,ad}t}{2.303} \qquad (2.8)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{q} = \left[\frac{1}{k_{2,ad}q_{eq}^2}\right] + \frac{1}{q_{eq}}t \qquad (2.9)$$

$k_{1,ad}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika^{-1})

$k_{2,ad}$: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e: Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t: Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e-q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e-q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

2.2.4.1 Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon hız eşitliği, kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak maksadı ile ileri sürülen bir hız eşitliğidir [Weber, 1963]. Genel olarak başlangıç hızı aşağıdaki eşitlik ile gösterilir.

$$q_t = f(t^{1/2}) \qquad (2.10)$$

Bu eşitlik bir hız sabiti yardımı ile partikül içi difüzyon modeline uyumlu hale getirildiğinde ise eşitlik aşağıdaki gibi elde edilir.

$$q_t = k_i t^{1/2} \qquad (2.11)$$

Bu eşitlikteki k_{int}; partikül içi difüzyon hız sabitini ifade etmektedir (mg/g.dak$^{1/2}$).

3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1 GİRİŞ

Çalışmalara uygun adsorpsiyon davranışı gösterecek sodyumlu ve potasyumlu geopolimer kompozisyon sistemleri geliştirilmesiyle başlanılmıştır. Ön çalışmalar sonucunda belirli sayıdaki kompozisyonlara karar verilerek üretimi gerçekleştirilmiş ve özellikleri karakterize edilmiştir. Çalışmalarda izlenen deneysel teknikler ve yöntemler; hammadde, sodyumlu geopolimer ve potasyumlu geopolimer arasındaki farklılıkların ortaya konulmasıyla, adsorpsiyon davranışında meydana gelen değişimler incelemiştir.

Bu bölümde uygun geopolimer kompozisyonlarının üretmek, uygulamaya yönelik adsorpsiyon çalışmaları yapmak ve adsorpsiyon değerlerindeki farklılıklarının hangi parametrelere bağlı olduğunu incelemek amacıyla kullanılan teknikler ve yöntemler üç ayrı başlık altında toplanarak, deneysel aşamalardan ayrıntılı olarak bahsedilmiştir.

3.2 GEOPOLİMER ÜRETİMİ

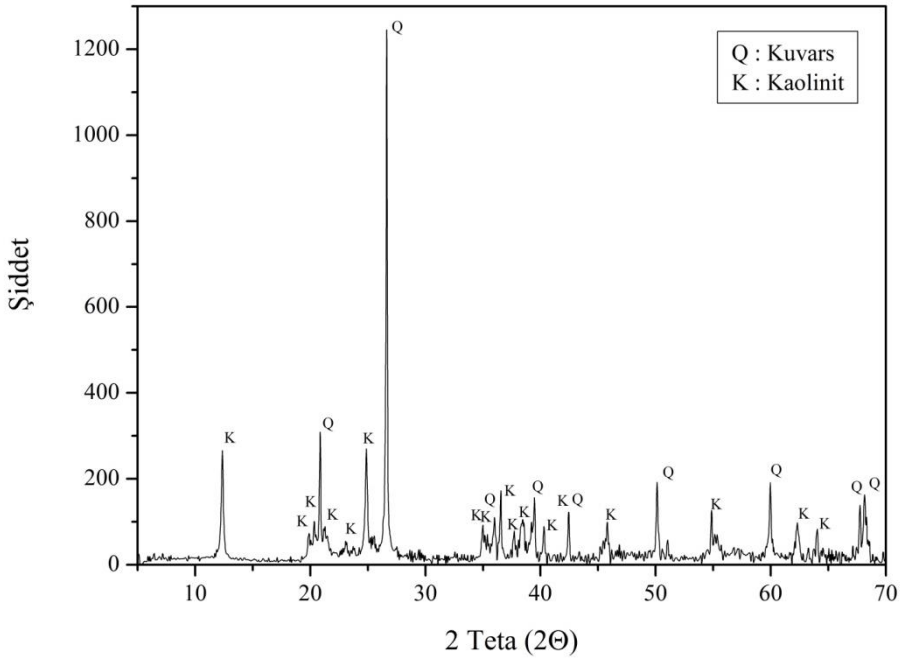
3.2.1 Malzemeler

Bu bölümde kullanılan hammaddeler, kimyasallar ve döküm için kullanılan kalıplar hakkında bilgi verilecektir. Hammaddeleri tanımlamak ve geopolimer üretimine uygun hale getirmek amacıyla yapılan analizler de bu bölüme dahil edilmiştir.

3.2.1.1 Hammaddeler ve Kimyasallar

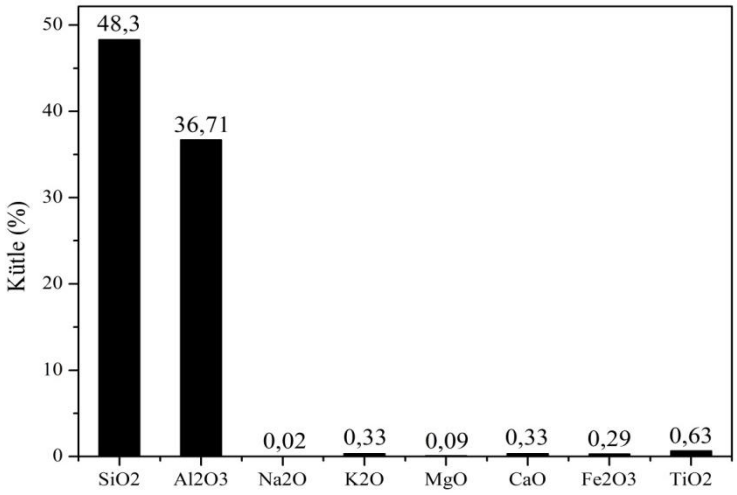
$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot xM_2O \cdot 11H_2O$ sistemi geopolimer kompozisyonu üretmek için seçilerek, SiO_2 ve Al_2O_3 kaynağı için kaolen hammaddesi kullanılmıştır. Kullanılan

Kaolen kili Çanakkale Seramik firmasından temin edilen Kaolen – 185 kodlu kildir. **Şekil 3.1**' de deneyler sırasında kullanılan kaolen kilinin indis deseni verilmektedir.



Şekil 3.1. Kaolen kili X - ışınları kırınım analizi.

Kaolen indis desenin de kaolinit ve kuvars fazları saptanmıştır. **Şekil 3.2**' de ise kaolin kilinin XRF analizi sonucu verilmektedir.

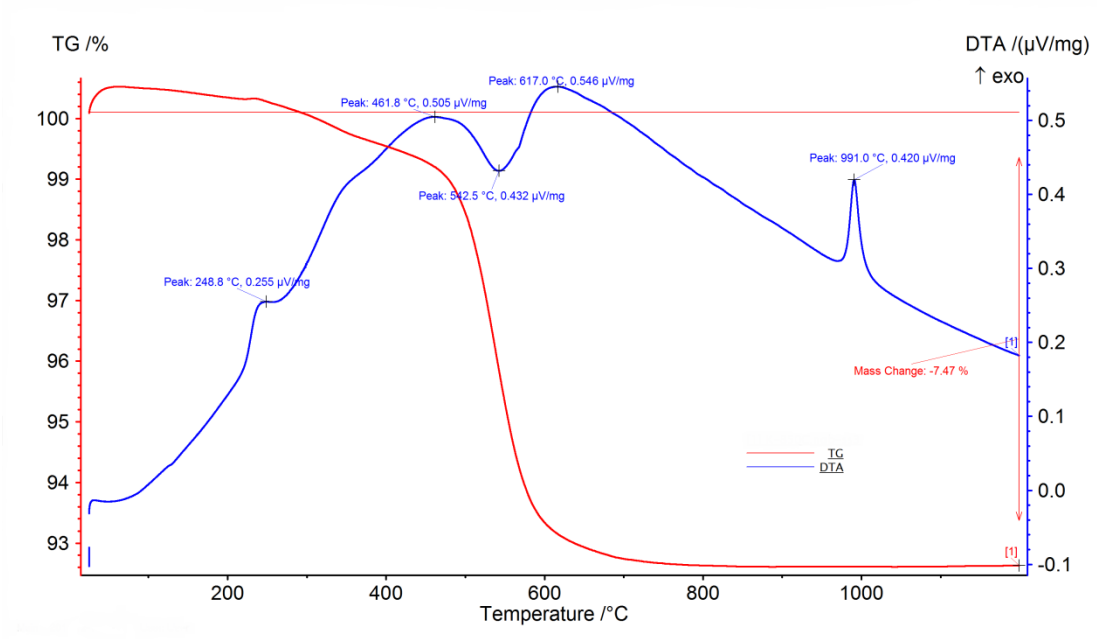


Şekil 3.2. Kaolen kili kimyasal kompozisyonu

Analiz sonucunda göre SiO_2:Al_2O_3 molce oranının 2,30 olduğu hesaplanmıştır. Literatürde geopolimerizasyon sonunda bir miktar kaoliniti mineralinin geopolimer yapıda reaksiyona girmeden kaldığı belirtilmektedir [Xu ve Deventer, 2002a; Santoro ve ark., 2003]. Bu nedenle geopolimerizasyon önce kaolen kilindeki kaolinit minerali kalsinasyon işleme tabi tutulmuştur.

Kalsinasyon öncesi kaolen kiline, bilyeli değirmende 48 saat boyunca su ortamında öğütme işlemi yapılmıştır. Öğütme işlemini takiben kaolin karışımı WTC Binder marka etüvde kurutulduktan sonra toz haline getirilmiş ve 37 µm elek açıklığına sahip elekten geçirilmiştir.

Kalsinasyon işlemi öncesinde diferansiyel ısıl analiz (DTA) ve ısıl ağırlık kaybı analizi (TGA) yapılarak kaolen kilinde meydana gelen ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar incelenmiştir. Elde edilen kaolen tozunun DTA ve TGA verileri **Şekil 3.3**' te verilmiştir.



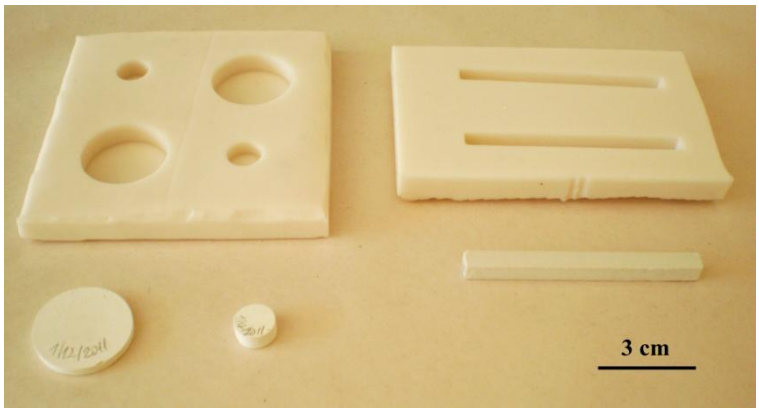
Şekil 3.3. Kaolenin diferansiyel ısıl analizi

Kalsinasyon sıcaklığı olarak yapıda zeolitik suyun tamamen uzaklaştığı ve kararsız müllit fazının oluştuğu 990 ^{0}C' dan önceki sıcaklık 800 ^{0}C uygun görülmüştür. Kalsinasyon 800 ^{0}C' de 4 saat yapılmıştır ve kalsinasyon sonrasında yapılan X – ışınları analizinde kaolinit yapısının bozunarak korundum ve kuvars fazlarına dönüştüğü saptanmıştır.

Geopolimerizasyon reaksiyonunu gerçekleştirmek için kullanılan sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit kimyasalları analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2.1.2 Kalıplar

Deneyler sırasında 13 mm ve 30 mm çapında disk şeklinde numuneler, 80 x 6 mm boyutların çubuk numune üretmek için silikon kauçuktan üretilmiş kalıplar kullanılmaktadır. Silikon kauçuğun kimyasal dayanıklılığı yüksek olması nedeniyle bu malzemeden yapılan kalıplar tercih edilmiştir. **Şekil 3.4**' te kullanılan silikon kalıplar ve üretilen geopolimer numuneler görülmektedir.



Şekil 3.4 Silikon kalıplar ve geopolimer numuneler

3.2.2 Geopolimerizasyon

$2{,}3SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot xNa_2O \cdot 11H_2O$ ve $2{,}3SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot xK_2O \cdot 11H_2O$ kompozisyonları, farklı potasyum hidroksit (KOH) ve sodyum hidroksit (NaOH)

miktarları kullanılarak geopolimer üretimi yapılmıştır. **Tablo 3.1** ’de incelenen numunelerin kompozisyonları molce oran cinsinde verilmektedir.

Tablo 3.1. Geopolimerizasyon için kullanılan kompozisyonlar

Oksit Mol Oranı	Kompozisyonlar					
	GK5	GK6	GK7	GN5	GN6	GN7
SiO2/Al2O3	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30
SiO2/M2O	0,50	1,00	1,50	0,50	1,00	1,50
SiO2/H2O	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21

Geopolimerizasyon öncesinde her kompozisyon için hazırlanan NaOH ve KOH çözeltileri hacimce ikiye bölünmüş ve toz halindeki kalsine kaolenin ağırlıkça yarısı çözeltiye eklenerek 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu aşama sonrasında kalan kalsine edilmiş kaolin tozu, kalan NaOH ve KOH çözeltileri içine eklenerek homojen bir karışım oluşturmak amacıyla 30 dakika karıştırılmış ve hazır olan karışım vakuma alınarak karışma esnasında oluşan hava kabarcıkları karışımdan uzaklaştırılmıştır. Uygun şekiller verme amacıyla karışım, silikon kalıplara dökülerek 1 saat oda sıcaklığında dinlendirilmiştir. Dinleme işlemini takiben kürlenme işlemi için WTC Binder marka etüvde 50 ^{0}C’de 2 saat bekleyen karışım, sonrasında 28 gün boyunca oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

3.3 ADSORPSİYON

3.3.1 Kimyasallar

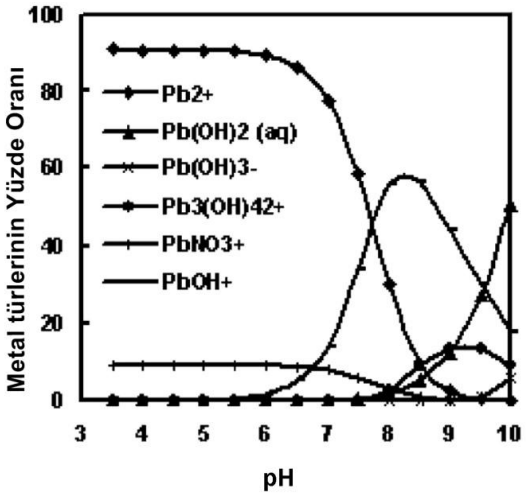
Çalışmada adsorpsiyon deneylerinde Pb^{+2} iyonları için $Pb(NO_3)_2$ tuzu ve çözeltilerin pH değerini ayarlamak için ise NaOH, KOH, hidroklorik asit ve asetik asit kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup, Merck

firmasından temin edilmiştir. Deneylerin tümünde 18,2 µS/cm iletkenliğine sahip ultra saf su kullanılmıştır.

3.3.2 Adsorpsiyon Deneyleri

3.3.2.1 Giriş

Adsorpsiyon çalışmalarında sodyumlu ve potasyumlu geopolimer malzemelerin Pb^{+2} iyonlarını adsorbe etme davranışları karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda Pb^{+2} iyonlarının hidroksit olarak çökmesi ihtimaline karşın **Şekil 3.5**' te verilen pH değerine göre metal tür dağılımı üzerine yapılan çalışmadan faydalanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir [Srivastava, 2005].



Şekil 3.5. pH değerine göre kurşun (II) iyonlarının tür dağılımı [Srivastava, 2005]

Şekil 3.5' teki grafikte $Pb(NO_3)_2$ tuzu kullanılarak farklı pH değerlerinde Pb iyonun çözeltide oluşturduğu bileşik tipleri gösterilmektedir. Bu araştırmada pH 6 değerinden sonra Pb^{+2} iyonlarının çözelti içindeki miktarı azalmaya başlamaktadır ve kurşun hidroksit türlerini oluşmaktadır. Geopolimer malzemenin suya teması sonrasında pH artışına neden olduğu deneyler sonucunda saptanmıştır. Bu nedenle pH 6 sınırının geopolimer eklenmesiyle aşılacağı ve hidroksit oluşumuna engel

olunamayacağı düşünülmüştür. Tüm bu şartlar göz önünde bulundurularak ortamın pH değerinin 5 olması gerektiğine karar verilmiştir.

3.3.2.2 Geopolimerik Adsorban Hazırlama

13 mm çapındaki disk şeklindeki geopolimer numuneler 7. gün sonunda havanda ezilerek toz haline getirildikten sonra toz geopolimerde reaksiyona girmemiş NaOH veya KOH olma ihtimaline karşı 10 kez ultra saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemini takiben 48 saat bilyeli değirmende öğütülmüştür. Öğütme sonrası geopolimer numuneleri 200 ^{0}C'de WTC Binder marka etüvde kurutulmuştur. Geopolimer numuneler kurutma işlemi sonrası, içinde silika jel ve susuz $CaCl_2$ bulunan desikatörde kullanım esnasına kadar bekletilmiştir.

3.3.2.3 Kinetik Çalışmaları

Kinetik deneylerinde karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı 25 ^{0}C' de sabit tutularak, 250 rpm hızında çalışabilen çalkalayıcı yardımı (NÜVE ST 402 marka) ile yapılmıştır. Daha öncesinde pH değeri 5 olan tampon çözelti ile hazırlanan stok 200 ppm kurşun (II) çözeltisinden 50'şer ml'lik erlenlere konmuş ve üzerine 50 mg geopolimer eklenmiştir. Deney süresince 1, 2, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120 ve 2880 dakika olarak belirtilen aralıklarla numuneler alınıp, santrifüj ile berraklaştırılıp, çözeltide kalan kurşun iyonlarının miktarı, Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Laboratuarında Voltalab 80 PGZ-402 marka cihaz ile anodik sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Veriler, standart olarak hazırlanan çözeltilerin ölçüm değerleri ile kıyaslanarak, çözeltide kalan Pb^{+2} iyonlarının konsantrasyonu hesaplanmıştır.

3.3.2.4 İzoterm Çalışmaları

Deneyler sabit sıcaklıkta, 25 ^{0}C'de yapılmıştır. Stok pH 5' lik kurşun (II) çözeltisi, $Pb(NO_3)_2$ kullanılarak 1000 mg Pb^{+2}/L konsantrasyonuna sahip çözelti hazırlanmış ve tampon çözelti ile uygun seyreltmeler yapılarak 50, 70, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250 ppm'lik kurşun çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilere 50 mg

geopolimer eklenmiş ve numuneler 30 dakika boyunca 250 rpm sabit hızla çalkalayıcı da çalkalanmıştır. Deneylerden sonra alınan numuneler santrifüj ile berraklaştırılıp, çözeltide kalan kurşun iyonlarının miktarı, Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Fizikokimya Laboratuarında Voltalab 80 PGZ-402 marka cihaz ile anodik sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Veriler, standart olarak hazırlanan çözeltilerin ölçüm değerleri ile kıyaslanarak, çözeltide kalan Pb^{+2} iyonlarının konsantrasyonu şeklinde hesaplanmıştır.

3.3.2.5 İyon Değişimi Çalışmaları

Deneyler sabit sıcaklıkta, 25 ^{0}C yapılmıştır. Stok kurşun çözeltisi $Pb(NO_3)_2$ kullanılarak 1000 mg Pb^{+2}/L konsantrasyonuna sahip çözelti hazırlanmış ve buna uygun seyreltmeler yapılarak 50 ppm (0,24 mmol/L), 70 ppm (0,34 mmol/L) ve 100 ppm (0,48 mmol/L) kurşun çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler geopolimer eklenmeden önce hidroklorik asit kullanılarak pH 5 değerine sabitlenmiştir. Hazırlanan çözeltilere 50 mg geopolimer eklenmiş ve pH artışını engellemek için yeterli miktarda %37'lik HCl, pH değeri 5'e sabitlenene kadar ilave edilmiştir. Karışımın pH'ının sabitlenmesi ile numuneler 30 dakika 250 rpm sabit hızla çalkalayıcı da çalkalanmıştır. Deneylerden sonra alınan numuneler santrifüj ile berraklaştırılıp, çözeltide kalan kurşun iyonlarının miktarı, İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Laboratuarında Varian 280 FS marka hava asetilen alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Veriler, standart olarak hazırlanan çözeltilerin ölçüm değerleri ile kıyaslanarak, çözeltide bulunan sodyum ve potasyum iyonlarının konsantrasyonu şeklinde hesaplanmıştır.

3.4 KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

3.4.1 Geopolimerlerin Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi

3.4.1.1 Kütle Kaybının Belirlenmesi

Geopolimer yapılarındaki reaksiyonların tamamlanmaması sonucunda üretimi yapılan yekpare parça halindeki numunenin su gibi polar çözücüler içerisinde şeklini koruyamamasına ve çözücülerin yapıda yıkıcı etkiler oluşturmasına neden olmaktadır. Bu nedenle geopolimerizasyon ve kurutma sonrasında, su ortamında adsorpsiyon incelemesinin yapılması nedeniyle, su ortamında sodyumlu ve potasyumlu geopolimerlerin ağırlıklarındaki değişimi incelenmiştir. Zamana bağlı kütle kaybı grafiksel olarak karşılaştırılarak, değişim miktarlarına göre uygun geopolimer kompozisyonları seçilmiştir. Deneyler sırasında yaklaşık 5 g ağırlığa sahip her kompozisyon için 5'şer disk şeklinde geopolimer su içerisinde tutularak zaman bağlı madde kayıpları; etüvde kurutma işlemeni takiben 0,0001 hassasiyete değerine sahip terazi ile ölçülmüştür.

3.4.1.2 pH Değişiminin Belirlenmesi

Üretilen geopolimerlerde dikkat edilen diğer bir önemli parametre ise; çoğu geopolimer üretiminde yapıdaki reaksiyonlar sonucu geopolimer bünyesinde reaksiyona girmeden kalan alkali oksitlerin ve/veya alkali hidroksitlerin suya geçişleri nedeniyle suyun pH değerinde artışa neden olmasıdır. Bu nedenle minimum pH artışına sahip geopolimer kompozisyonları, kurşun (II) iyonlarının kurşun hidroksit oluşturarak çökmesini engellemek için pH 5'te altında yapılması hedeflenen adsorpsiyon deneylerinde daha az asit harcanarak sonuç elde edilmesini sağlayacaktır. Bu durum gözününe bulundurularak geopolimer numuneleri toz halinde 50 mg kadar 50 ml ultra saf suya eklenerek pH değişimleri zamana bağlı olarak karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.

3.4.2 X – Işınları Kırınım Analizi

Geopolimer numunelere yapı içersindeki amorf ve kristal fazları belirlemek amacı ile X – ışınları kırınımı analizi yapılmıştır. Bruker Advaced D8 X – ışınları kırınımı cihazı kullanılarak yapılan analizlerde tutucuya 0,5 – 1,0 g arası numune konulmuştur. Bu tezde tartışılan geopolimer numuneler CuK^{α} ışınımı ile analiz edildi ve 0,02° 2θ/s hızı ile 5 – 70° arasında tarama yapılmıştır. Elde edilen veriler MDI JADE 7 programı kullanılarak karakterize edilmiştir ve indis desenleri toz difraksiyonu standart dataları ile karşılaştırma yapılarak tanımlanmıştır.

3.4.3 Üç Nokta Eğme Testi

Geopolimerler kimyasal reaksiyonla bağlanma meydana getirdikleri için reaksiyonun tamamlanmasının ve kompozisyonun uygunluğunun bir ölçütü de mukavemet değeridir. Böylece geopolimer numunelerin, kürlenme sonrası 1. gün, 7. gün ve 28. gün sonrası mukavemet ölçümleri neticesinde geopolimerleşme mukavemet ile zamana bağlı olarak incelenmiştir. Çubuk numune için hazırlanan kalıplar kullanılarak üretilen her ölçüm için beşer tane üretilen geopolimer numune bu test için kullanılmıştır. Sodyumlu ve potasyumlu geopolimer numunelerin eğme mukavemeti ölçümleri Instron 5569 Model Universial Test cihazında üç nokta eğme düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm sırasında destekler arası mesafe 50 mm olarak hazırlanmış ve yükün uygulanma hızı da 1 mm/dakika olarak belirlenmiştir. Numunenin kırıldığı maksimum yük, kırılma yükü olarak kabul edilmiş ve numunenin eğme mukavemeti bu yük değeri kullanılarak hesaplanmıştır.

3.4.4 Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi

Geopolimer numunelerinin üretimi öncesinde kalsinasyon işlemi ile birlikte hammaddelerde meydana gelen değişimlerin ve geopolimerizasyon sonrasında meydana gelen gelişmelerin bağ oluşumlarını incelemek amacıyla kızılötesi spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 ATR – FTIR spektrofotometresi ile kalitatif olarak incelenmiştir. Spektrumlar 1 cm^{-1} çözünürlükte, 400 – 4000 cm^{-1} dalga boyu

aralığında kaydedilmiştir. Geopolimer yapıları için önemli olan FT – IR spektrumlarındaki 420 – 1250 cm^{-1} bölgesi bağ oluşumu yorumlanmıştır.

3.4.5 Diferansiyel Isıl Analiz ve Isıl Ağırlık Kaybı Analizi

Kaolen ve geopolimer kompozisyonlarına diferansiyel ısıl analiz ve ısıl ağırlık kaybı analizi Netzsch STA 449F3 marka cihaz ile yapılmıştır. Her numunenin analizinde alümina kroze içerisine yaklaşık 54 mg toz konularak, 10 K/dk hız ile 1200 ^{0}C kadar ısıtılarak analiz gerçekleştirilmiştir.

3.4.6 Parçacık Boyut Dağılımı Analizi

Üretilen sodyumlu ve potasyumlu geopolimer numuneler toz haline getirildikten 24 saat boyunca bilyeli değirmende etanol ortamında öğütülmüştür. Öğütme sonrasında değirmenden alınan yeteri kadar numune ile ölçümde toz numune kırılma indisi standart olarak ayarlanarak, parçacık boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Tane boyutu dağılımı analizi için Malvern Zetasizer Nano ZS model cihaz kullanılmıştır.

3.4.7 Yüzey Alanı Ölçümü

Kaolen, sodyumlu ve potasyumlu geopolimer toz numunelerindeki yüzey alanı değişimini incelemek amacıyla yapılan Brunauer – Emmett – Teller (BET) yüzey alanı analizi için Quantochrome Monosorb cihazı kullanılmıştır. Adsorplanan gaz olarak N_2 gazı seçilmiş ve adsorpsiyon izotermi tip 1 olarak kabul edilerek ölçüm alınmıştır. Toz numuneler cam tüp içerisine yerleştirilerek 200 ^{0}C' de 14 – 18 saat arası vakum yapılarak gözeneklerde biriken gazların çıkarılması sağlanmıştır. Veriler Autosorb 1 programı kullanılarak incelenmiş ve BET izotermi adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri kullanılarak yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve ortalama gözenek boyutu hesaplanmıştır. Ayrıca numunelerin, gözenek çapına göre gözenek hacim dağılımı BET adsorpsiyon verilerinden türetilerek çizilmiştir.

3.4.8 Geçirimli Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X ışınları Analizi

Geopolimer kompozisyonlarının yapılarındaki farklılıkları, oluşan amorf ve semi – kristal yapıları gözlemlemek amacıyla Tecnai G^2 F20 S – TWIN marka geçirimli elektron mikroskobuyla numunelerden çeşitli görüntü ve görüntülerden kırınım desenleri alınmıştır. Amorf ve semi – kristal bölgelerin kimyasal bileşimlernin incelenmesi için enerji dağılımlı X ışınları analizi yapılarak oluşan geopolimerlerin kimyasal bileşimleri hakkında bilgi edinilmiştir.

Geçirimli elektron mikroskobu numunelerinin hazırlanması için, geopolimer tozları saf etanol (absolute ethanol) ortamında çeşitli boyutlara sahip zirkonya bilyeler ile polietilen şişede 24 saat öğütülerek homojen karışım haline getirilmiştir. Öğütme işlemini takiben karışımdaki koloidal geopolimer parçacıklar, karbon kaplı bakır grid üzerine biriktirilmiştir. Görüntüler ve ölçümler bu bakır grid üzerinden alınmıştır.

3.4.9 Atomik Absorpsiyon Spektrokopisi

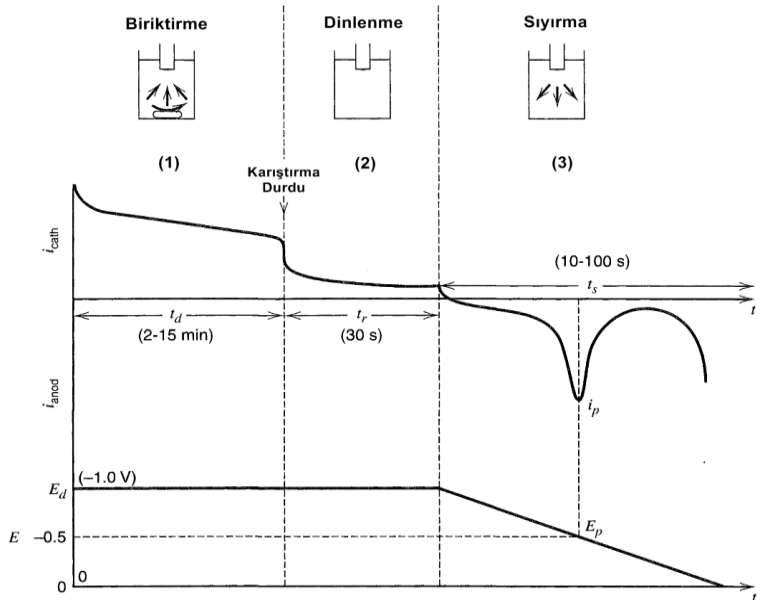
Geopolimer adsorbanların yapısından su ortamına geçen sodyum ve potasyum iyonlarını kantitatif olarak incelemek amacıyla Varian 280 FS hava asetilen alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır.

50, 70 ve 100 ppm kurşun (II) iyonu içeren çözeltiler, adsorpsiyon deneyi sonrası çözelti içerisinde kalan sodyum ve potasyum miktarının hesaplaması için 10 kat seyreltilerek cihazda ölçüm yapılmıştır. Ayrıca %37'lik HCl ve saf su ile pH değeri 5 olan çözelti hazırlanarak, potasyumlu ve sodyumlu geopolimer tozları bu çözeltiye eklenerek 30 dakika karıştırma yapılmıştır. Deney sonrası santrifüj ile berraklaştırılan çözeltilerden alınan sonuçlar ile karşılaştırma yapılarak veriler değerlendirilmiştir.

3.4.10 Anodik Sıyırma Voltametrisi

Çözelti içerisinde kalan metal iyonlarını saptamak için kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden biri de anodik sıyırma voltametrisidir. Bu teknik özellikle çok seyreltik çözeltiler için (10^{-10} M ve 10^{-11} M) faydalıdır.

Yöntemin uygulanmasında birinci aşamada sabit potansiyel ve sabit karşılaştırma hızında ön denemelerle gerçekleştirilmiştir ve sabit zaman aralığında analiz yapılacak iyon, çalışma elektrodu üzerine biriktirilmiştir. İkinci aşamada çözeltinin belli bir süre dinlenmesi sağlanmıştır. Bu süre zarfında çözelti içindeki iyonlar mevcut şartlardaki kinetik hareketlerini yaptıkları seviyeye ulaşması sağlanmaktadır. Üçüncü aşamada ise birinci aşamada biriktirme potansiyeli değerinden başlayarak anodik sıyırma yapılmaktadır. Bu aşamada tarama için uygun olan metotlardan biri seçilerek ölçüm yapılmaktadır. Örneğin; diferansiyel puls, kare dalga, doğrusal tarama voltametrisi gibi metotlardan biri olabilir. Bu aşamada elde edilen pik boyu çözeltideki aktif türün konsantrasyonu ile orantılıdır. **Şekil 3.6**' da bu işlemin şematik olarak uygulamasını gösterilmektedir [Bard, 1980].

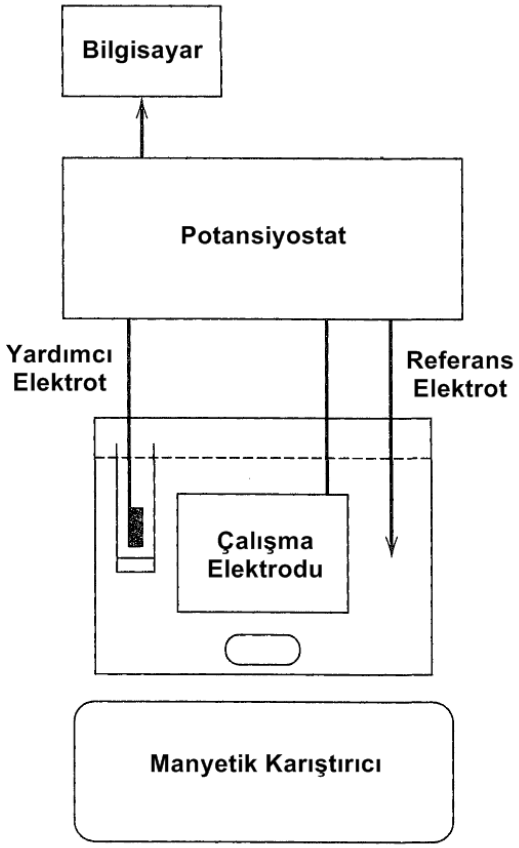


Şekil 3.6. Anodik sıyırma voltametrisi ölçümünün şematik gösterimi [Bard, 1980]

Analizler üç elektrot sistemi kullanıldı ve kullanılan elektrotlar

1. *Referans elektrot = Ag/AgCl (Doymuş KCl) elektrot*
2. *Yardımcı elektrot = Platin elektrot*
3. *Çalışma elektrodu = Camsı karbon elektrot*

olarak seçildi. Sistem **Şekil 3.7**' de görüldüğü gibi düzenlenip ölçümler alındı. Sonuçlar, standart olarak hazırlanarak çözeltilerin ölçüm değerleri ile kıyaslanarak, çözeltide kalan Pb^{+2} iyonlarının konsantrasyonu hesaplanmıştır.



Şekil 3.7. Üçlü elekrot ölçüm düzeneği

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1 GİRİŞ

Sodyumlu ve potasyumlu geopolimer üretimi amacıyla belirlenen kompozisyonlar doğrultusunda hazırlanan karışımlarda, kürlenme ve kurutma sonrasında elde edilen yekpare parçaların karakterizasyonu yapılmıştır. Geopolimer numunelerin toz halinde adsorban olarak kullanılabilirliğinin incelemesi için ağır metallerden biri olan kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon davranışı karakterize edilmiştir. Bu bölümde belirtilen aşamalarda, daha önce bahsedilen analiz ve deneysel yöntemler kullanılarak elde edilen sonuçlar verilmiştir.

4.2 GEOPOLİMERLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ

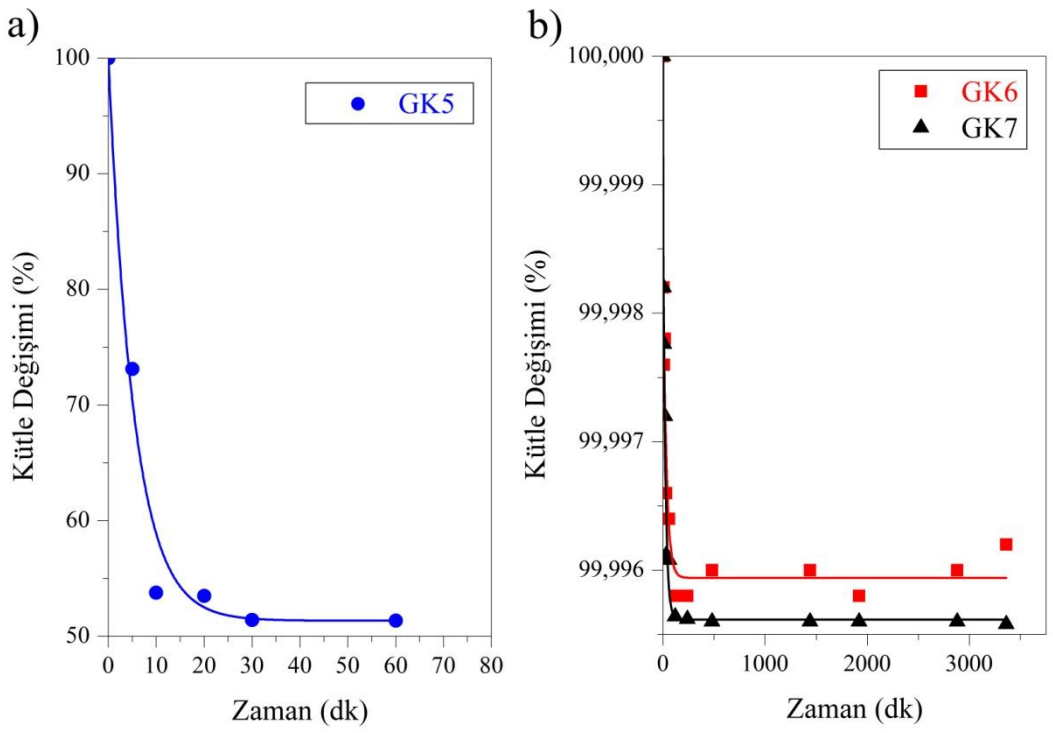
Geopolimerizasyon sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonların tamamlanması ve kimyasal bileşimin geopolimer üretimi için uygunluğu, üretilen geopolimer malzemenin su içerisindeki çözünme hızını büyük ölçüde etkilemektedir. Bu çalışma da uygun kompozisyonların seçilmesi için belirlenen kriterler;

1. *suya karşı direnç*
2. *suyun pH değerinin minimum düzeyde değişmesi*

olarak belirlenmiştir.

4.2.1 Kütle Kaybının Belirlenmesi

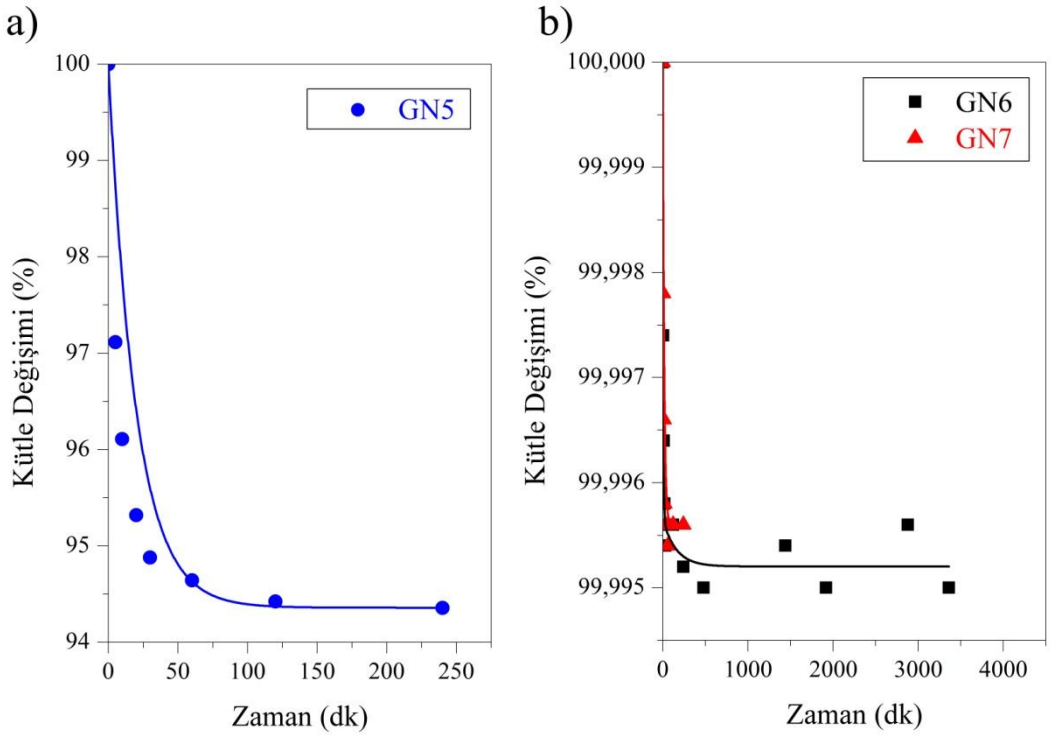
Şekil 4.1a ve **b'** de sentezinde farklı miktarlarda potasyum kullanılan geopolimer kompozisyonlarının su içerisindeki zamana bağlı olarak kütle kaybı değişimi verilmiştir.



Şekil 4.1. Geopolimer kompozisyonlarının zamana bağlı kütle değişimler a) GK5, b) GK6 ve GK7

Şekil 4.1 a' da zamana bağlı kütle değişimi verilen GK5 geopolimerinin, artan zamanla yekpare formunu koruyamadığı ve 1 saat sonunda toz halinde su ortamına dağılması nedeniyle ölçüm alınamadığından veriler grafiğe yansıtılamamıştır. **Şekil 4.1 b**' de GK6 ve GK7 geopolimerlerinin ise formunu koruduğu ve 56 saat sonra alınan ölçümlerde iki kompozisyonda da yaklaşık % 0,01 gibi bir kütle kaybı oluştuğu gözlemlenmektedir. GK5 kompozisyonun geopolimerizasyon için uygun kompozisyon olmadığı, GK6 ve GK7 geopolimerlerinin suya karşı gösterdikleri direnç ile karşılaştırılınca anlaşılmıştır.

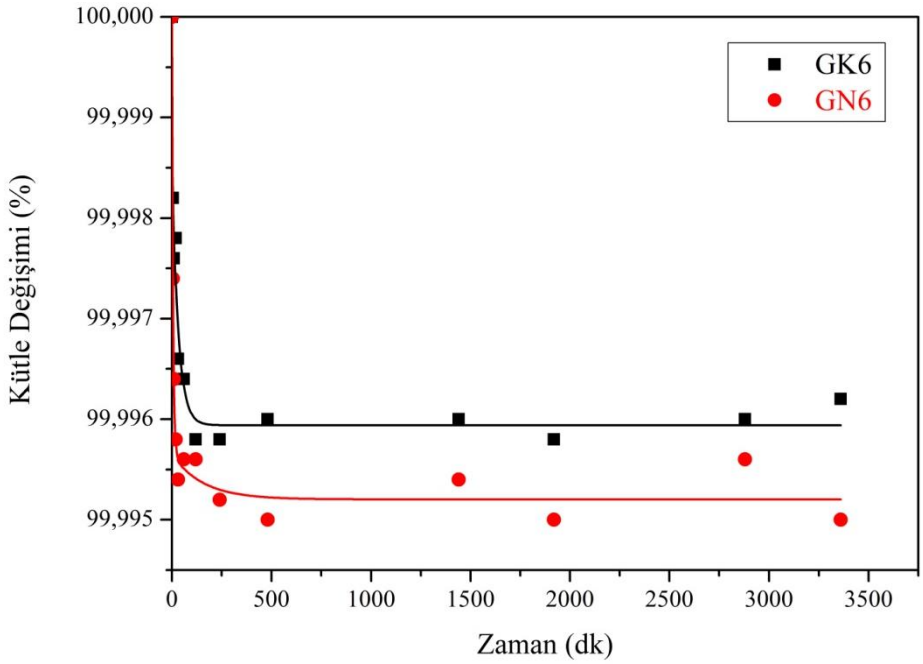
Şekil 4.2a ve **b**' de ise sentezinde farklı miktarlarda sodyum kullanılan geopolimer kompozisyonlarının su içerisindeki zamana bağlı olarak kütle kaybı değişimi verilmiştir.



Şekil 4.2. Geopolimer kompozisyonlarının zamana bağlı kütle değişimler a) GN5, b) GN6 ve GN7

Şekil 4.2 a' da zamana bağlı kütle değişimi verilen GN5 geopolimerinin, artan zamanla yekpare formunu koruyamadığı ve 4 saat sonunda toz halinde su ortamına dağılması nedeniyle ölçüm alınamadığından veriler grafiğe yansıtılamamıştır. **Şekil 4.2 b**' de zaman bağlı kütle değişimi verilen GN7 geopolimerinde ise 4 saat sonra kısmi parçalanmaların oluştuğu gözlemlenmiş, bu nedeniyle 4. saat sonrasında GN7 geopolimeri için yapılan deney sonlandırılmıştır. **Şekil 4.2 b**' deki grafikte GN6 kompozisyonun ise formunu koruduğu ve alınan ölçümlerde GN6 kompozisyonunda yaklaşık % 0,01 gibi bir kütle değişimi meydana geldiği gözlemlenmiştir. GN5 ve GN7 kompozisyonlarının geopolimerizasyon için uygun kompozisyonlar olmadığı, GN6 geopolimerinin suya karşı gösterdiği direnç ile karşılaştırılınca anlaşılmıştır.

Şekil 4.3' te GK6 ve GN6 geopolimerleri için zaman bağlı kütle değişim grafiği verilmiştir.

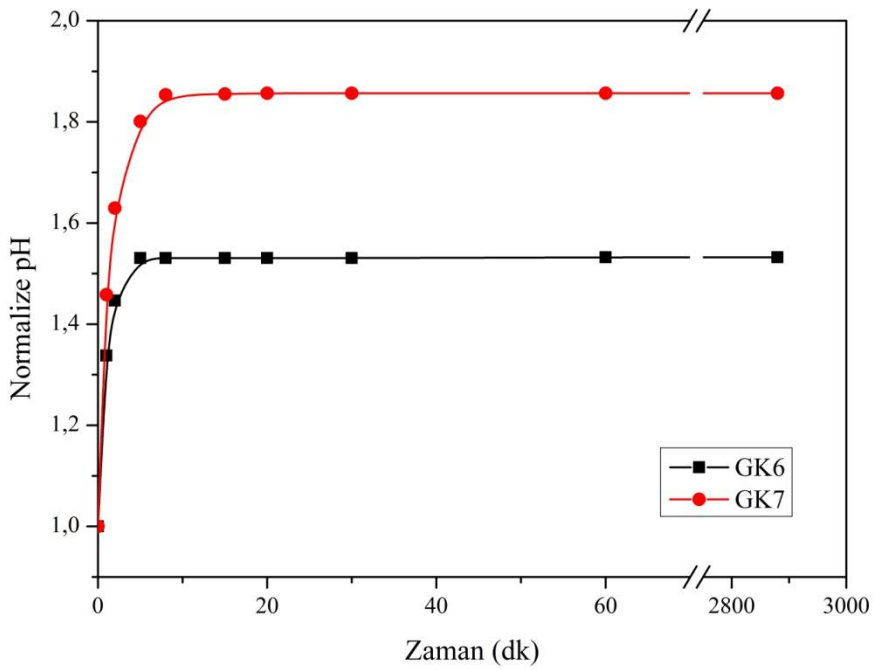


Şekil 4.3. GK6 ve GN6 kodlu geopolimerlerin zaman bağlı kütle değişimi

56 saat sonunca yekpare formunu koruyan GK6 ve GN6 geopolimerleri aralarında çok az bir fark bulunmasına rağmen GK6 geopolimeri su içerisinde daha az çözünmektedir. Bu fark literatürde de belirtildiği üzere potasyum iyonlarının sodyum iyonlarına kıyasla daha fazla çapraz yapabilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [Cioffi, 2003].

4.2.2 pH Değişiminin Belirlenmesi

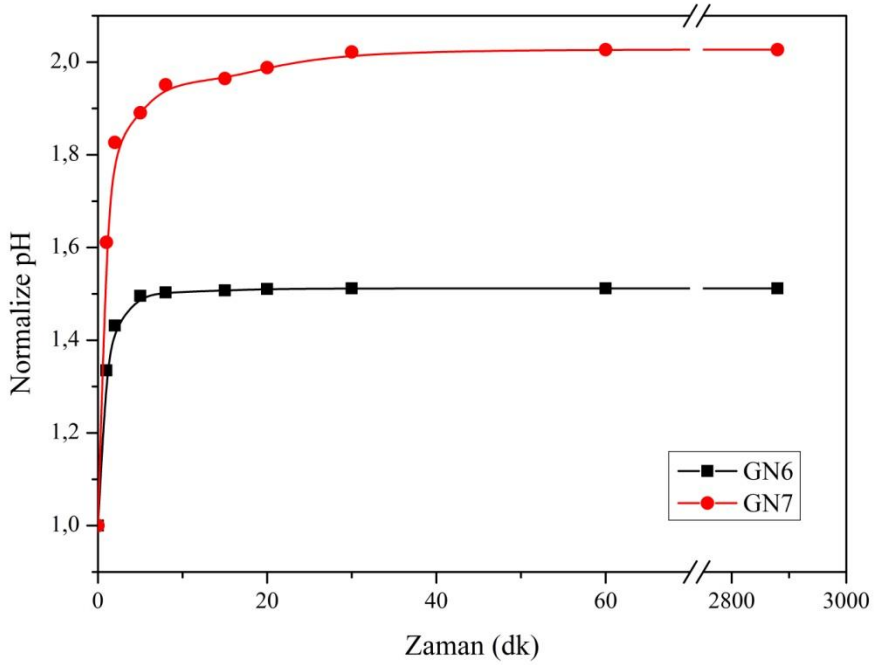
GK6 ve GK7 kompozisyonları su ortamında formunu koruyabilmesine karşın yapısında bulunan reaksiyona girmemiş potasyum hidroksitlerin suda çözünmesi, suyun pH değerinin artmasına neden olmaktadır. **Şekil 4.4'** te GK6 ve GK7 geopolimerlerinin zamana bağlı ölçülen pH değerleri normalize edilerek verilmiştir.



Şekil 4.4. GK6 ve GK7 için zamana bağlı normalize edilmiş pH değerlerinin grafiği

GK7 geopolimerinin suyun pH değerini, GK6 geopolimeriyle karşılaştırıldığında daha fazla arttırdığı grafikten anlaşılmaktadır. Ayrıca GK6 geopolimeri suyun pH'ını, GK7 geopolimeri ile kıyaslandığında daha kısa bir sürede dengeye getirmiştir.

Şekil 4.5' te GN6 ve GN7 geopolimerlerinin zamana bağlı ölçülen pH değerlerinin normalize edilerek verilmiştir.



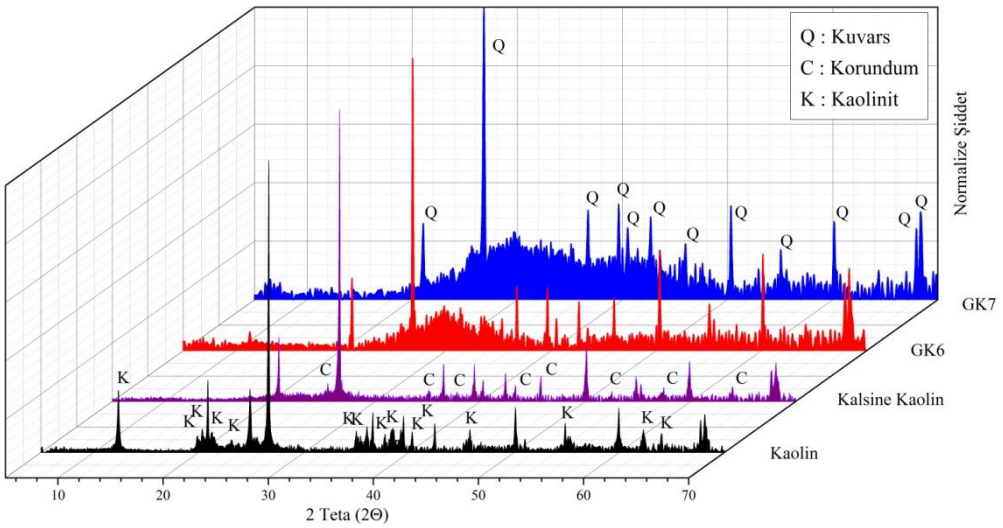
Şekil 4.5. GN6 ve GN7 için zamana bağlı normalize edilmiş pH değerlerinin grafiği

GN7 geopolimerinin suyun pH değerini, GN6 geopolimeriyle karşılaştırıldığında daha fazla arttırdığı grafikten anlaşılmaktadır. Sodyumlu geopolimer kompozisyonlarında GN6 kompozisyonu içindeki sodyum değerinin optimum değer olduğu ve sodyum miktarının artmasının geopolimerizasyon başarısını azalttığı görülmektedir.

4.3 X – IŞINLARI KIRINIM ANALİZİ

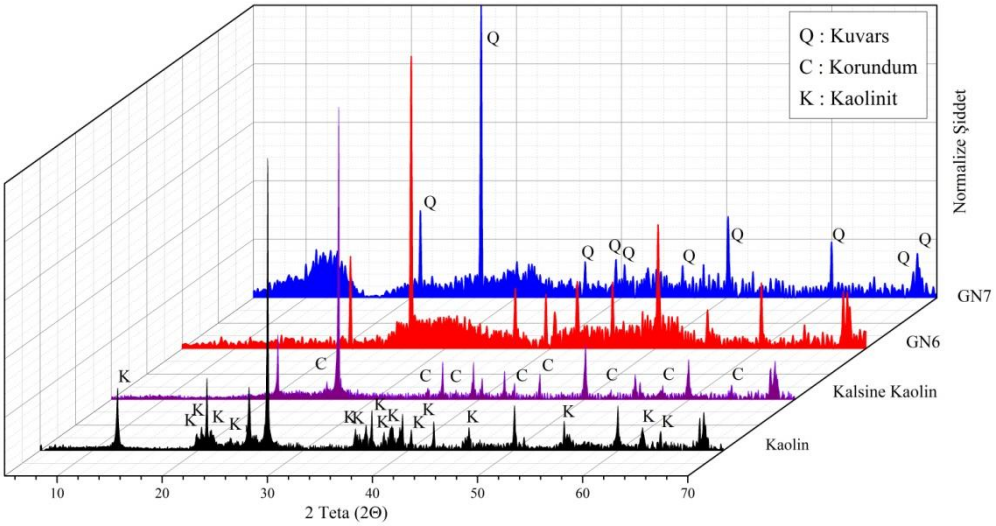
Geopolimerizasyon öncesinde hammaddelerdeki fazların ve geopolimerizasyon sonrasında oluşan fazların potasyumlu ve sodyumlu geopolimer kompozisyonları için X – ışınları kırınım indis desenleri sırasıyla **Şekil 4.6**' da ve **Şekil 4.7**' de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. X - ışınları kırınım indis desenlerinde saptanan kuvars, korundum ve kaolinit pikleri sırasıyla Q, C ve K harfleriyle gösterilmektedir.

Grafiklerde verilen kırınım indis desenlerinde kaolen kiline uygulanan kalsinasyon işleminin etkisiyle kil içeriğinde bulanan kaolinit mineralinin parçalanarak korundum ve kuvars fazlarını meydana getirdiği görülmektedir.



Şekil 4.6. Kaolin, kalsine kaolin, GK6 ve GK7 numunelerine ait X - ışınları analizi

Şekil 4.6'da verilen GK6 ve GK7 geopolimerlerinin indis deseni incelendiğinde kuvars fazının bir kısmının reaksiyona girmeden kristal halde geopolimerde bulunduğu gözlemlenmiştir. Aynı ölçekte kıyaslandığında X – ışınları indis desenlerinde 20^0 – 45^0 arasında grafik altında kalan alanın arttığı görülmektedir ve bu bölge, geopolimer yapısını temsil eden amorf yapının miktarı ile orantılıdır. Bu amorf bölgenin GK7 geopolimerinde, GK6 geopolimerine göre daha fazla olduğu grafikten anlaşılmaktadır. Bu durumda bu bölgenin alanındaki artışın kullanılan artan potasyum hidroksit miktarı ile meydana gelen geopolimerizasyon miktarı ile bağlantılı olduğu düşünülmektedir.



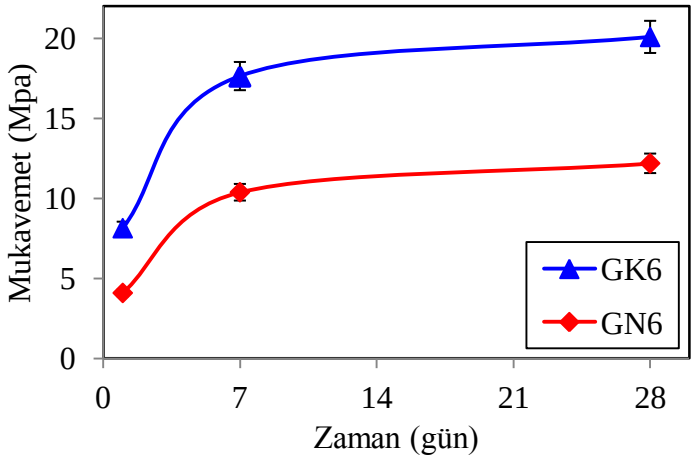
Şekil 4.7. Kaolin, kalsine kaolin, GN6 ve GN7 numunelerine ait X - ışınları analizi

Şekil 4.7'de verilen GN6 ve GN7 geopolimerlerinin indis deseni incelendiğinde kuvars fazının bir kısmının reaksiyona girmeden kristal halde geopolimer yapısında bulunduğu gözlemlenmektedir. Aynı ölçekte kıyaslandığında X – ışınları indis desenlerinde 20^0 – 55^0 arasında grafik altında kalan alanın azaldığı görülmektedir ve bu bölge, geopolimer yapısını temsil eden amorf yapının miktarı ile orantılıdır. Bu amorf bölgenin GN7 geopolimerinde, GN6 geopolimerine göre daha az olduğu grafikten anlaşılmaktadır. Ayrıca GN7 geopolimerinin kırınım indis deseninde 5^0 – 15^0 arasında GN6 geopolimerinin kırınım indis deseninde olmayan bir bölge meydana gelmiştir. Söz konusu bu bölgenin artan sodyum hidroksit miktarı ile GN7 geopolimerinde GN6 geopolimerinden farklı bir yapı oluşturduğu düşünülmektedir.

Bu aşamadan sonra yapılan analizlerde elde edilen X - ışınları kırınım sonuçları yapılan pH ölçümleri ile birlikte değerlendirildiğinde optimum şartların sağlandığı ve bu noktadan sonra çalışmalara GK6 ve GN6 geopolimerleri üzerine yoğunlaşılarak devam edilmiştir.

4.4 ÜÇ NOKTA EĞME TESTİ

Şekil 4.8' de GK6 geopolimeri ile GN6 geopolimerinin zamana bağlı mukavemet değerlerinin grafiği verilmiştir.

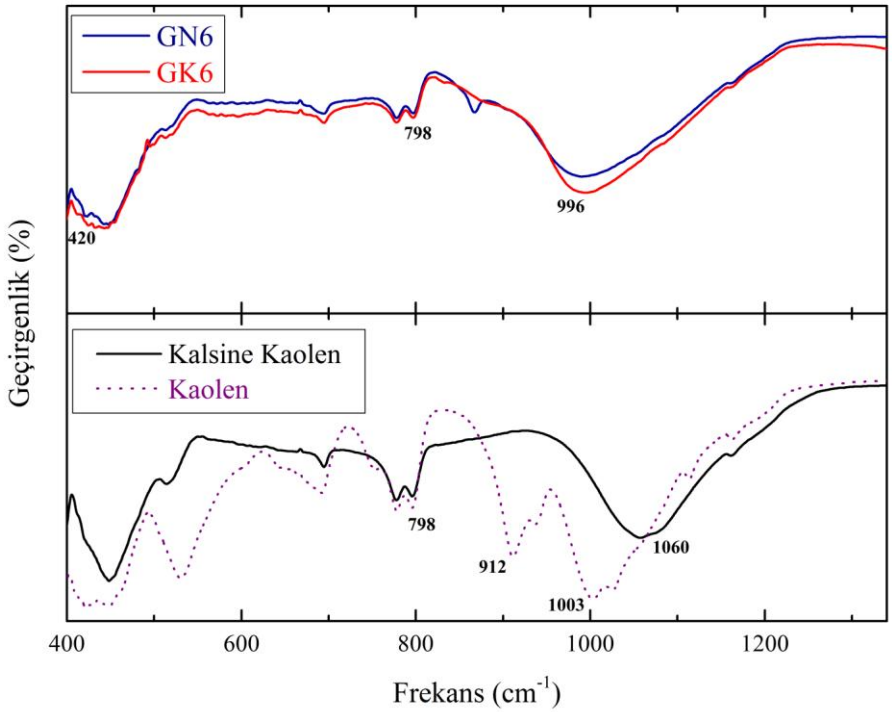


Şekil 4.8. GK6 ve GN6 geopolimerlerinin zamana bağlı eğme mukavemeti değişimleri

Geopolimer numunelerde kürlenme sonrasında sertleşmenin artan kurutma süresiyle reaksiyonların tamamlanması ile mukavemet değerinin arttığı grafikte görülmektedir. Kürlenme sonrası 1. ile 7. gün arasındaki mukavemet artışının fazla olduğu; 7. gün ile 28. gün arasında artışının ise azalarak arttığı görülmektedir. 28. günde sonlanan deneyde GK6 geopolimeri için 20,07±0,9 MPa, GN6 geopolimeri için 12,18±0,72 MPa mukavemet değerlerine ulaşılmaktadır.

4.5 FOURİER DÖNÜŞÜM KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ

Üretilen geopolimerlerin literatürdeki geopolimer bağ oluşumuna benzerliğinin incelenmesi amacıyla yapılan FT – IR spektroskopi analizi sonuçları kaolen, kalsine kaolen, GK6 ve GN6 numuneleri için karşılaştırmalı olarak **Şekil 4.9**' da verilmiştir.



Şekil 4.9. Kaolen, kalsine kaolen, GK6 ve GN6 numunelerinin FT - IR spektrumları (420 - 1350 cm^{-1})

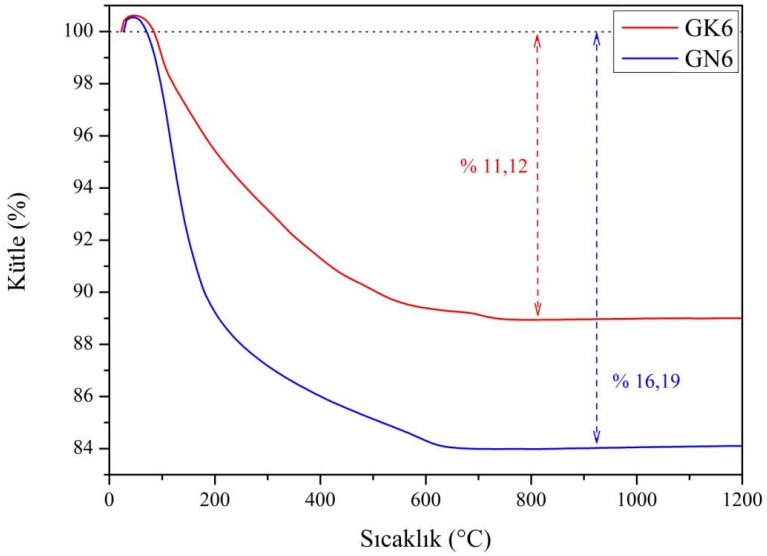
Şekil 4.9' da kalsinasyon sonrası kaolen bant yapısında değişmeler meydana geldiği görülmektedir. Al(VI) - O - H bağını temsil eden 798 cm^{-1} bandının kalsinasyon sonrası numune de bozulmadan kaldığı, Al(IV) - O bağını temsil eden 912 cm^{-1} bandının ise kaybolduğu görülmektedir. Bu durumda kaolen içeriğinde bulunan kaolinit mineralindeki alüminyum koordinasyon değiştirmiş ve tetrahedral koordinasyona geçmiştir. Si - O – Si bağının pikinin bulunduğu 1003 cm^{-1} bandından, 1060 cm^{-1} bandına doğru kayma meydana geldiği görülmektedir. Bu pikin kalsinasyon sonucunda Saf SiO_2 temsil eden 1100 cm^{-1} bandına doğru ilerlemesi ortamda ısıl reaksiyonlar birlikte bir miktar SiO_2 yapısının oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 4.9' da GK6 ve GN6 geopolimerleri için FT – IR sonuçları birbirine benzerlik gösterilmektedir. Üretim için kullanılan kalsine kaolenin FT – IR spektrumu GK6 ve GN6 geopolimerleri ile karşılaştırılında, geopolimerizasyon

sonucunda 1060 cm^{-1} bandından Si - O - Si bağının oluşumundan kaynaklanan 996 cm^{-1} bandına doğru kaymanın meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca Si – O – Al bağını temsil eden 420 cm^{-1} bandının oluştuğu da görülmektedir. Geopolimer oluşumuyla yakından alakalı olan Si – O – Si ve Si – O – Al bağlarının bant oluşumları geopolimerizasyon reaksiyonlarının meydana geldiğini doğrulamaktadır. Kalsinasyon ve geopolimerizasyon sonucunda Al(IV) - O bağını temsil eden 798 cm^{-1} bandının frekansında ise değişim olmadığı FT – IR spektrumlarında görülmektedir.

4.6 DİFERANSİYEL ISIL ANALİZ VE ISIL AĞIRLIK KAYBI ANALİZİ

Potasyumlu ve sodyumlu geopolimer numunelerin ısıl ağırlık kaybı analizleri (TGA) **Şekil 4.10**' da verilmiştir.



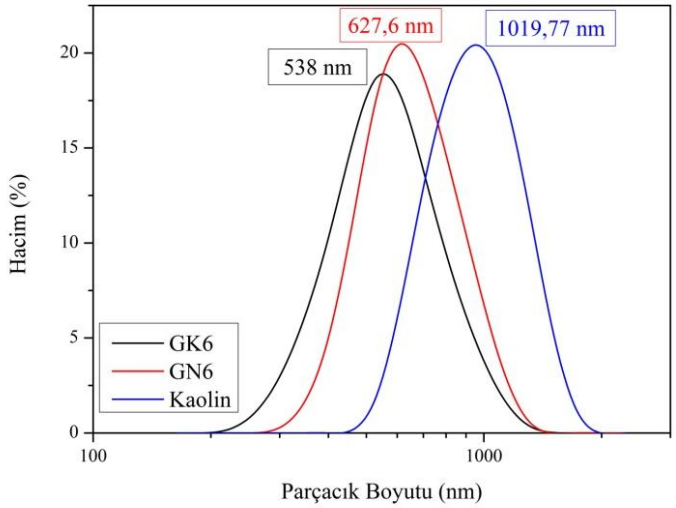
Şekil 4.10. GK6 ve GN6 geopolimerlerinin ısıl ağırlık kaybı analizleri

GK6 ve GN6 kompozisyonlarına yapılan ısıl ağırlık kaybı analizinde ise yaklaşık 600 ^{0}C civarında iki geopolimerinde içerisinde bulunan nem ve zeolitik suyun uzaklaştığı **Şekil 4.10**'daki grafikte görülmektedir. GK6 ve GN6

geopolimerlerinin ağırlık kayıp miktarları karşılaştırıldığında GN6 geopolimerinin GK6 geopolimerine göre bünyesinde daha fazla su tuttuğu gözlemlenmektedir.

4.7 PARÇACIK BOYUT DAĞILIMI ANALİZİ

Öğütme işlemi sonrasında ölçülen hammaddenin ve geopolimer numunelerinin parçacık boyut dağılımı analizi grafikleri **Şekil 4.11**' de verilmiştir.



Şekil 4.11. Kaolen, GK6 gepolimeri ve GN6 geopolimeri için öğütme sonrası tane boyut dağılımı analizi

Analiz sonuçlarında geopolimerlerin ortalama tane boyutlarının, kaolenin ortama tane boyutundan daha küçük olduğu görülmektedir. Tane boyut dağılımı grafiği kullanılan aktivatör çözeltilerin etkisiyle grafiğin soluna doğru kaymaktadır. Ortalama tane boyut değerleri kaolen için 1019,77 nm iken; GK6 geopolimeri için 538 nm ve GN6 geopolimeri için 627,6 nm olarak ölçülmüştür.

4.8 YÜZEY ALANI ÖLÇÜMÜ

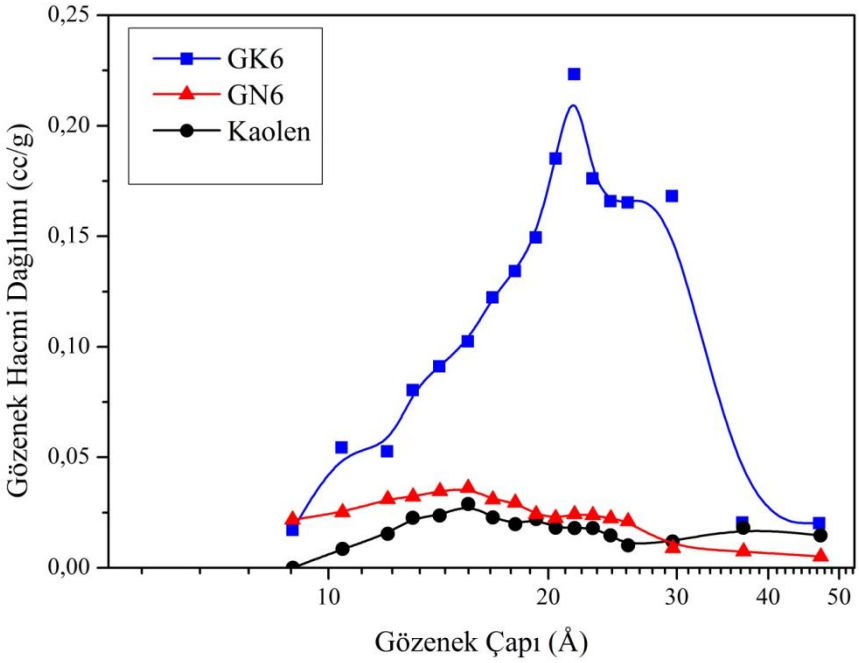
Adsorpsiyon davranışını etkileyen parametrelerden biri olan yüzey alanı değerleri kaolen, GK6 geopolimeri ve GN6 geopolimeri için ölçülerek, tüm değerler **Tablo 4.1**' de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kaolen, GK6 geopolimeri ve GN6 geopolimeri için yüzey alanı değerleri

Numune Adı	Yüzey Alanı m^2/g	
	25 ^{0}C	200 ^{0}C
Kaolen	-	14,03
GN6	3,97	21,29
GK6	55,39	152,04

Geopolimerizasyonla birlikte yüzey alanın, ortalama gözenek çapının ve toplam gözenek hacminin arttığı görülmektedir. GK6 ve GN6 geopolimerlerinin ısıl işlem sonucunda yüzey alanlarının arttığı da BET ölçümlerinden elde edilen sonuçlarla görülmektedir. Ayrıca **Tablo 4.1** incelendiğinde geopolimerizasyonda kullanılan alkali iyon kaynağının oluşan geopolimerin yüzey alanına etkisi gözlemlenmektedir. Farklı alkali iyonlarına sahip GK6 ve GN6 geopolimerleri karşılaştırıldığında; GK6 geopolimerinde elde edilen toz numunenin yüzey alanı 152,04 m^2/g iken, GN6 geopolimerinin yüzey alanı 21,29 m^2/g olarak bulunmuştur.

BET adsorpsiyon değerleri kullanılarak oluşturulan gözenek hacmi dağılımı grafiği **Şekil 4.12**'de kaolen, GK6 ve GN6 geopolimeri için karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.12. Kaolen, GK6 geopolimeri ve GN6 geopolimeri için gözenek çapına göre hacim dağılımı

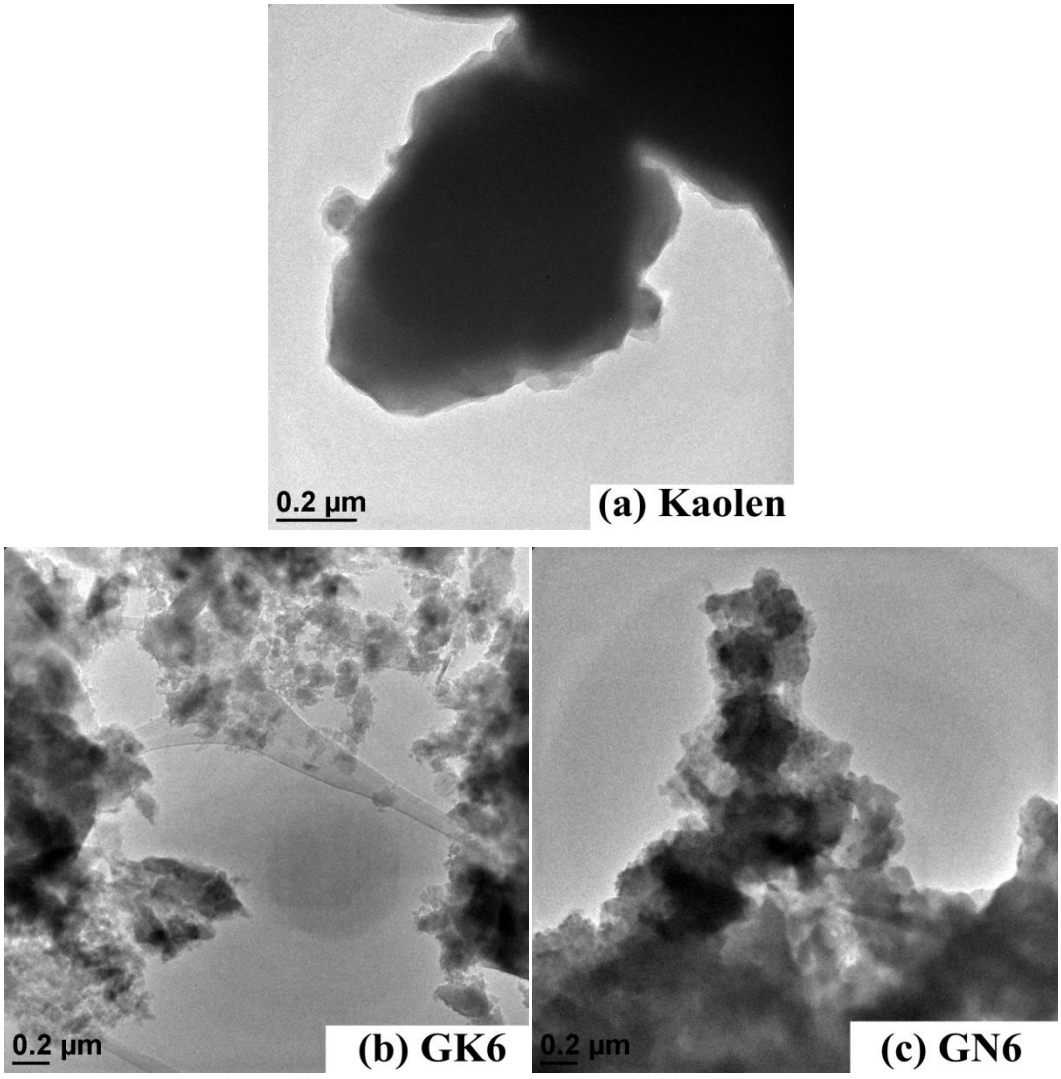
Analiz sonucunda tüm numunelerin çok doruklu (multi modal) dağılım gösterdiği görülmektedir. Dağılım incelendiğinde potasyum hidroksit ortamında gerçekleşen geopolimerizasyonun dağılımına etkisinin sodyum hidroksit ortamında gerçekleşen geopolimerizasyonun dağılıma etkisinden oldukça fazla olduğu görülmektedir.

4.9 GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOBU VE ENERJİ DAĞILIMLI X IŞINLARI ANALİZİ

Farklı alkali içeren ortamlarda kalsine kaolen ile üretilen geopolimer malzemelerin mikroyapısal doku oluşumları Geçirimli Elektron Mikroskobu (GEM) yardımıyla incelenmiş ve geopolimerizasyonun mikroyapısal etkisi araştırılmıştır. Çalışmada tüm GEM mikroyapı görüntülerinde koyu renkli bölgeler daha yoğun alanları belirtmektedir. Ayrıca görüntü alınan bölgelere yapılan enerji dağılımlı X - ışınları (EDX) analiz sonuçları yardımıyla oluşan geopolimer dokunun kimyasal

bileşimi hakkında da bilgi elde edinilmiş ve mevcut bölgenin kırınım indisinin çıkarılması bölgenin kristalinite durumu incelenmiştir. GEM görüntülerininde bulunan bölgelerden alınan tüm EDX analizlerinde bakır impüritelerine rastlanmaktadır. Bu impüritelerin analiz için kullanılan bakır grid yapılarından kaynaklandığı gözlemlenmiştir.

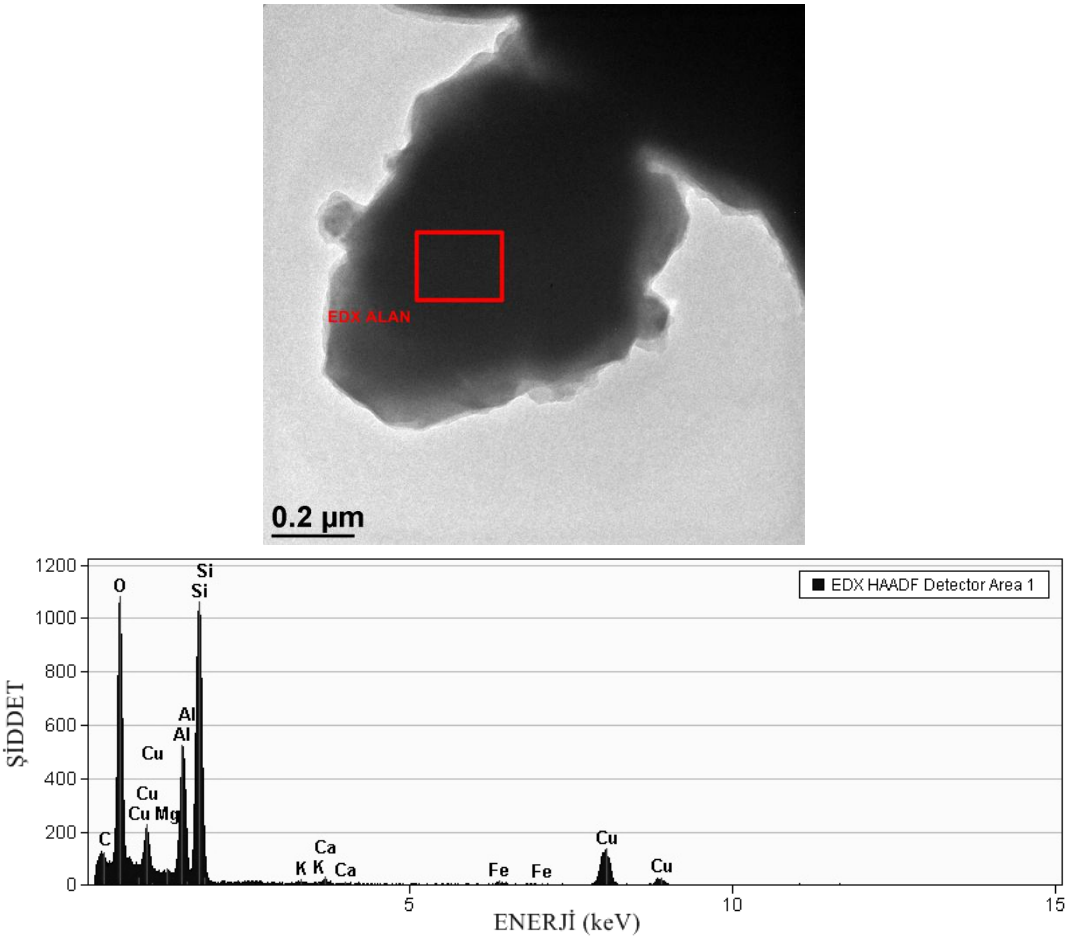
Şekil 4.13' te kaolen ile GK6 ve GN6 geopolimerlerinin mikroyapı görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.13. GEM görüntüleri a) Kaolen, b) GK6 geopolimeri, c) GN6 geopolimeri

Şekil 4.13 b ve c' de geopolimerizasyonla birlikte alüminosilikat tanelerini saran nano ölçekli çökeltilerin oluştuğu gözlenmektedir. Nano çökeltilerin 10 – 20 nm arasında değişen tane boyutuna sahip olduğu görüntülerden anlaşılmaktadır.

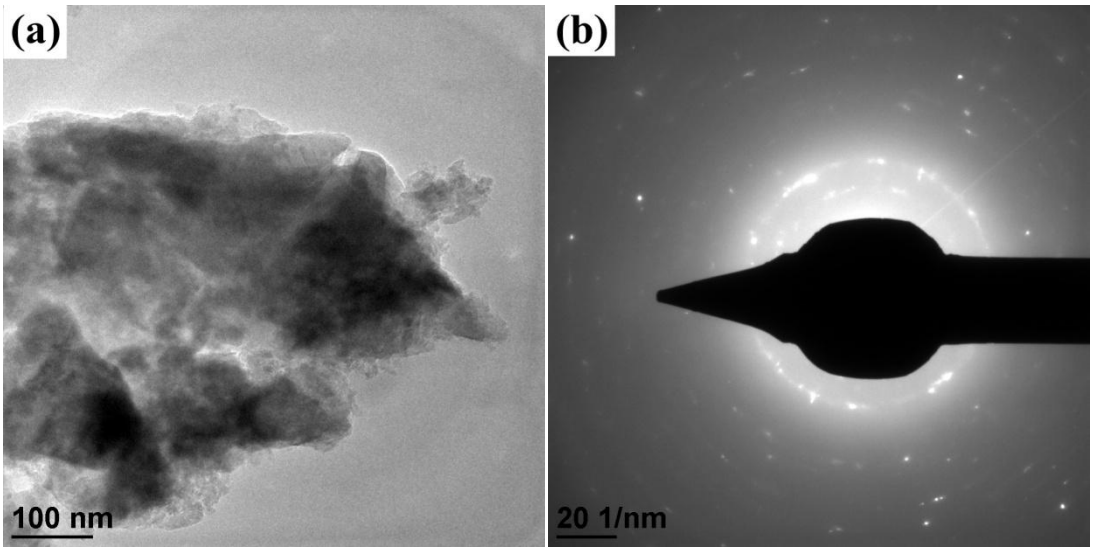
Şekil 4.14' te kaolen kilinden alınan GEM görüntüsüne yapılan alansal enerji dağılımlı X – ışınları analizi ile kimyasal bileşimi verilmektedir.



Şekil 4.14. Kaolen kiline yapılan alansal EDX analizi sonucu ve analizin yapıldığı alanın GEM görüntüsündeki yeri

Şekil 4.14' te verilen kaolenin kırmızı dikdörtgen ile işaretlenmiş bölgesine yapılan EDX analizi sonucunda hammaddenin XRF analizi ile uygunluk gösteren elementlere rastlanılmıştır. Alüminyum ve silisyum piklerinin şiddeti neticicesinde kaolinit fazının yoğunlukta bulunduğu görülmektedir.

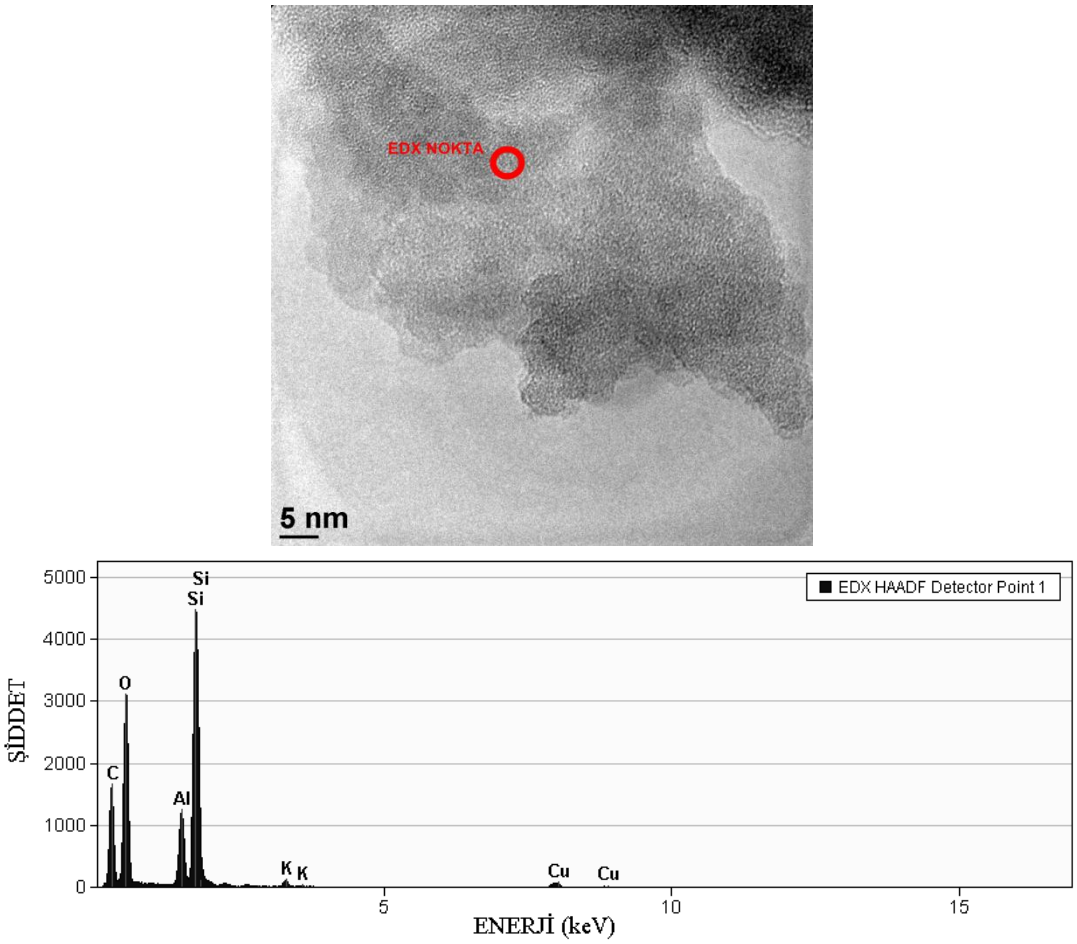
GK6 geopolimerinin GEM görüntüsü ve bu bölgeden elde edilen kırınım deseni **Şekil 4.15**' te verilmiştir.



Şekil 4.15. GK6 geopolimeri için alınan GEM mikroyapı görüntüsü (a) ve (a)' daki görülen bölgenin kırınım deseni (b)

Geopolimerizasyonla birlikte açık renkli bölgelerin arttığı **Şekil 4.15 a**' da verilen GEM görüntüsünde görülmektedir. **Şekil 4.15 b**' de verilen görüntüdeki bölgeye ait kırınım deseni incelendiğinde halkalar ve noktaların oluştuğu görülmektedir. Kırınım desenine göre bu bölgede polikristal yapı ile amorf yapı bir arada bulunmaktadır; yani semi-kristal bir bölge olduğu anlaşılmaktadır.

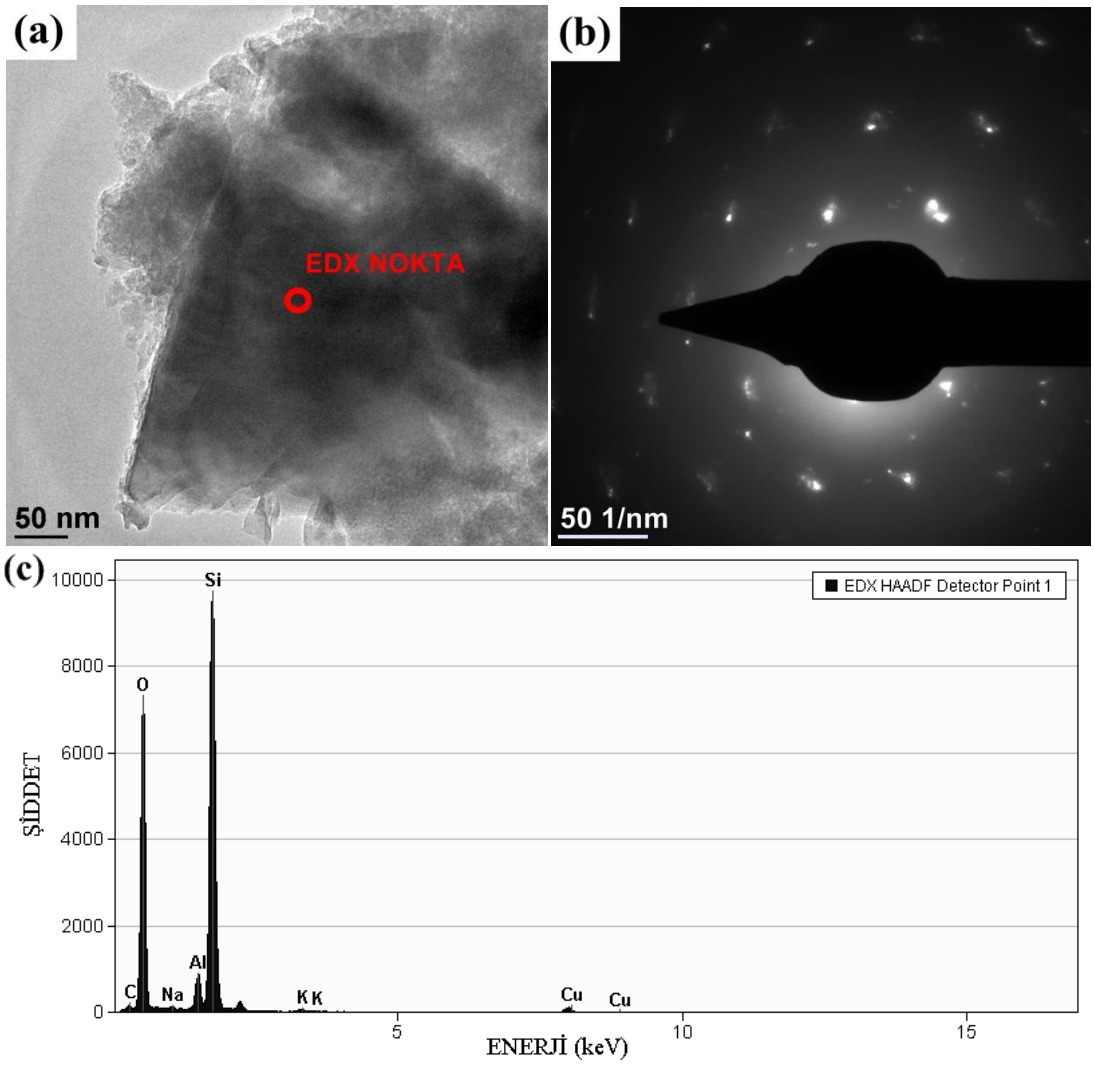
Şekil 4.15 a' daki GEM görüntüsünün uç kısımlarından alınan bu görüntüye noktasal enerji dağılımlı X – ışınları analizi yapılmıştır ve GK6 kompozisyona ait bu GEM görüntüsü **Şekil 4.16**' da verilmiştir.



Şekil 4.16. GK6 geopolimerine yapılan noktasal EDX analizi sonucu ve analizin yapıldığı alanın GEM görüntüsündeki yeri

Şekil 4.16' daki EDX analizi sonucunda bu bölgede potasyumlu geopolimer yapısına rastlanılmaktadır. Potasyum elementine kıyasla alüminyum ve silisyum elementlerindeki şiddetin yüksekliği bu bölgenin yakınlarında bulunan alüminosilikat yapılarının varlığını işaret etmektedir. EDX analizinde saptanan karbon elementinin, görüntü alınan bölgedeki numunenin yoğunluğunun az olması nedeniyle grid yapısında bulunan camsı karbon kaplamadan geldiği düşünülmektedir.

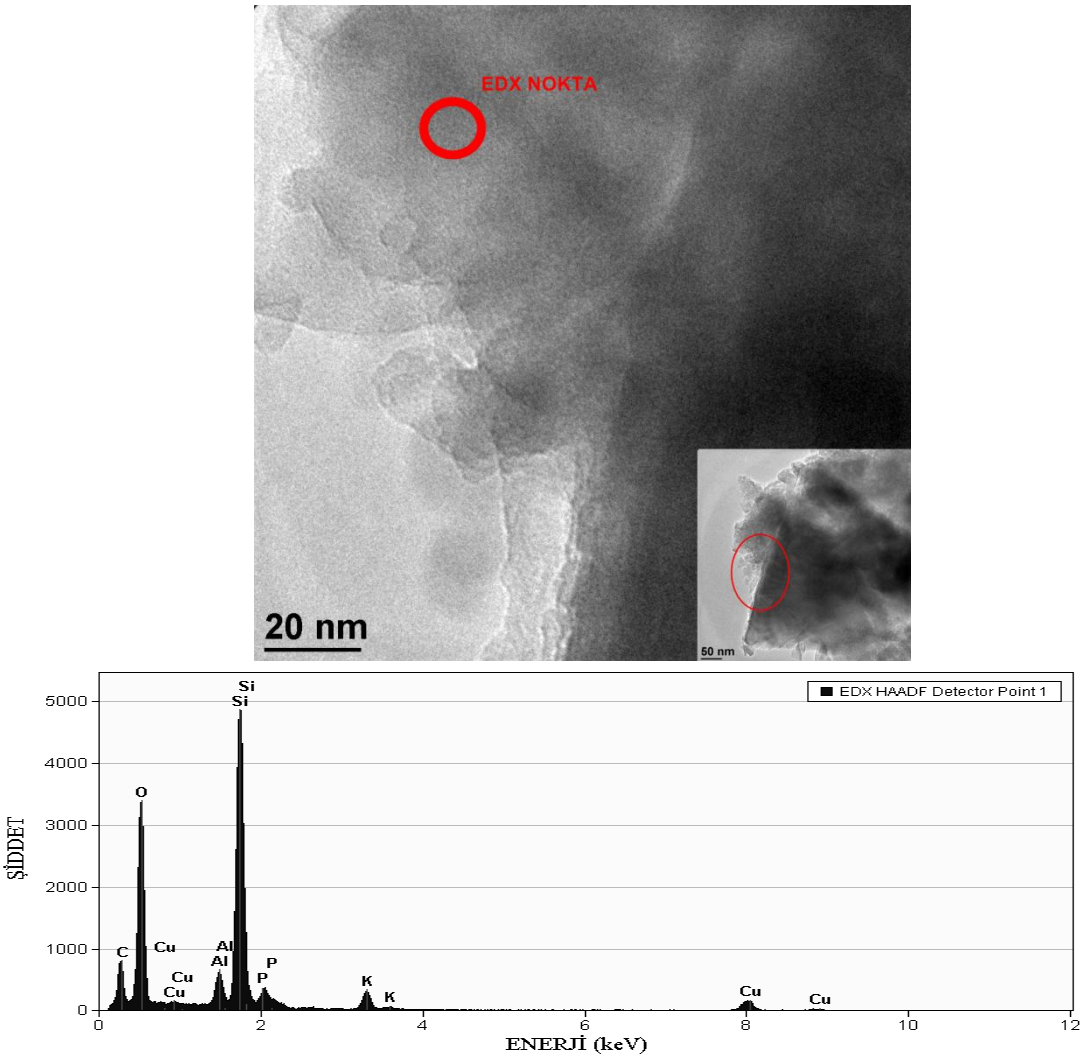
GK6 geopolimerinden alınan başka bir GEM görüntüsünde ise geopolimerizasyonun izlerinin olduğu bölge saptanmış, bu bölgenin kırınım deseni ve noktasal EDX analizleri ile birlikte **Şekil 4.17**' de verilmiştir.



Şekil 4.17. GK6 geopolimerinin a) GEM görüntüsü, b) GEM görüntüsünden elde edilen kırınım deseni görüntüsü ve c) yapılan EDX analizi sonucu

Şekil 4.17 c' de verilen noktasal enerji dağılımlı X – ışınları analizinde silisyum şiddetine bakılarak koyu bölgenin kuvarsça zengin olan bölge olduğu görülmektedir. **Şekil 4.17 b**' de verilen kristal yapıyı temsil eden kırınım deseni ise EDX analizi doğrular nitelikte bu bölgede kristal fazının baskın olduğunu göstermiştir.

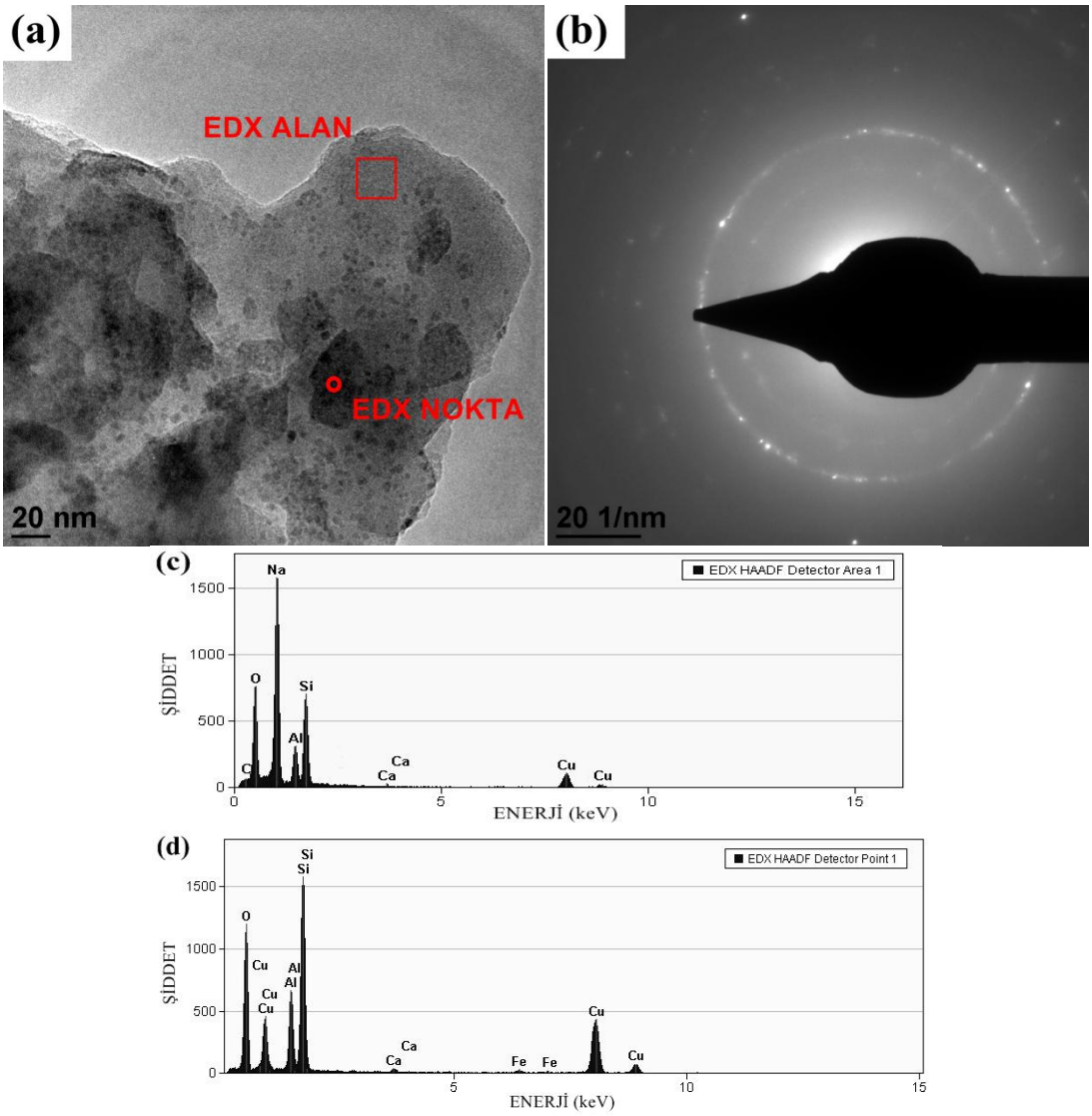
Şekil 4.17 a' daki görüntünde görülen nano çökeltilerin incelenmesi amacıyla daha yakından alınan görüntüsü **Şekil 4.18**' de EDX analizi ile birlikte verilmiştir.



Şekil 4.18. GK6 geopolimerine yapılan noktasal EDX analizi sonucu ve analizin yapıldığı noktanın GEM görüntüsündeki yeri

Kristal yüzeyindeki bölgeye yapılan noktasal enerji dağılımlı X – ışınları analizi sonucunda potasyum, alüminyum ve silisyum pik şiddetleri incelendiğinde bu bölgenin GK6 kompozisyonuna benzer olduğu ve geopolimer yapının oluştuğu saptanmıştır. Kaolen kompozisyonundan geldiği düşünülen, fakat XRF sonuçlarında saptanamayan fosfor empüritesinin bulunduğu da EDX analizde görülmektedir. Ayrıca EDX analizinde saptanan karbon elementinin, görüntü alınan bölgedeki numunenin yoğunluğunun az olması nedeniyle grid yapısında bulunan camsı karbon kaplamadan geldiği düşünülmektedir.

GN6 kompozisyonları için alınan GEM görüntüsü ve bu bölgeye ait kırınım deseni ile EDX analiz sonuçları **Şekil 4.19**' da verilmektedir.

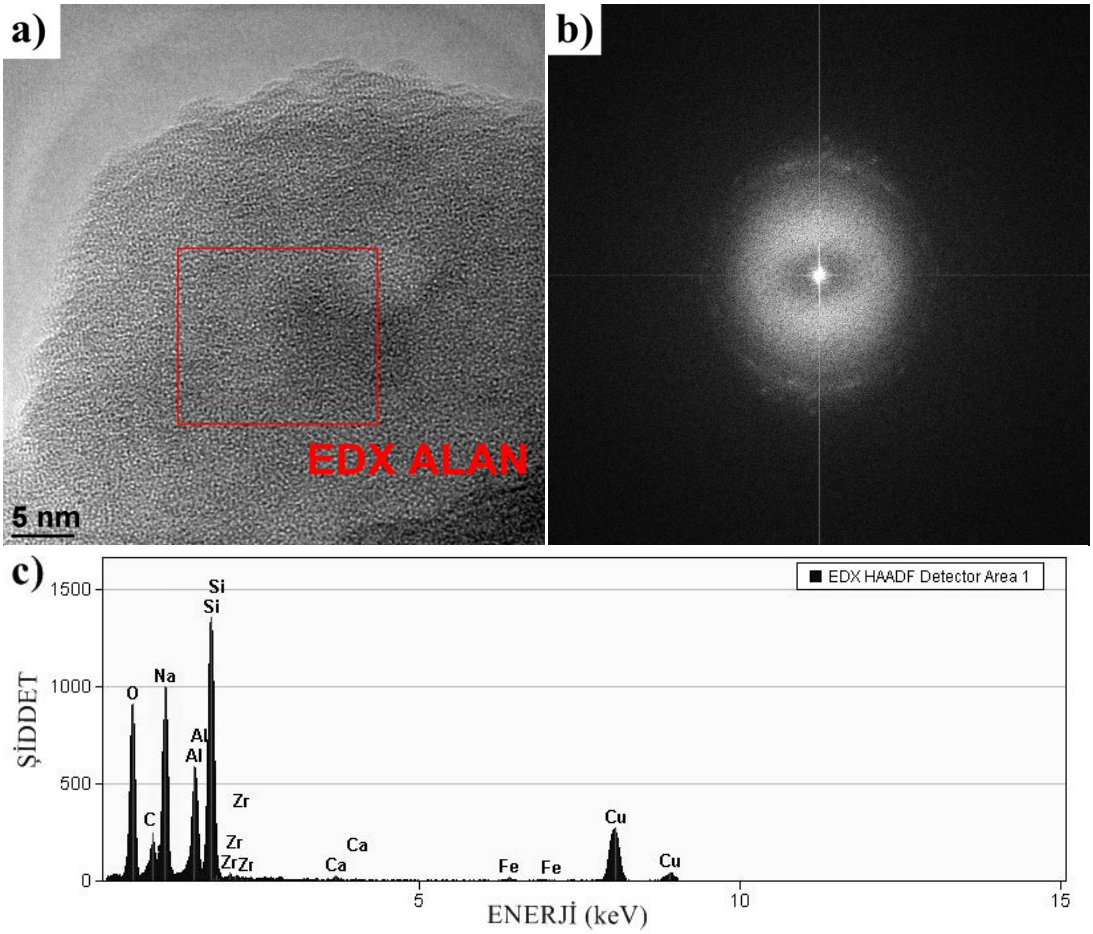


Şekil 4.19. GN6 geopolimerinin a) GEM görüntüsü, b) GEM görüntüsünden elde edilen kırınım deseni görüntüsü, c) yapılan alansal EDX analizi sonucu ve d) yapılan noktasal EDX analizi sonucu

GK6 geopolimerinden farklı olarak GN6 geopolimerinde boyutları 3 – 5 nm arasında değişen noktasal koyu bölgeler görülmektedir. **Şekil 4.19 a**' daki bölgeden alınan ve **Şekil 4.19 b**' de verilen kırınım deseni incelendiğinde oluşan geopolimer dokunun semi – kristal olduğu görülmektedir. Koyu gri bölgenin noktasal EDX

analizi sonucunda bu yapının reaksiyona girmemiş kalsine kaolin yapısı bulunduğu; açık gri bölgeye yapılan alansal EDX analizi sonucunda sodyum(Na), alüminyum (Al) ve silisyum (Si) piklerinin şiddetleri göz önünde bulundurularak bu bölgede sodyumlu geopolimerin oluştuğu tespit edilmektedir. **Şekil 4.19 c**' de verilen alansal EDX analizi sonucunda kalsiyum (Ca) elementi ve **Şekil 4.19 d**' de verilen noktasal EDX analizi sonucunda kalsiyum (Ca) ile birlikte demir (Fe) elementi empüriteleri saptanmıştır. Bu empüritelerin kaolen kompozisyonundan geldiği düşünülmektedir.

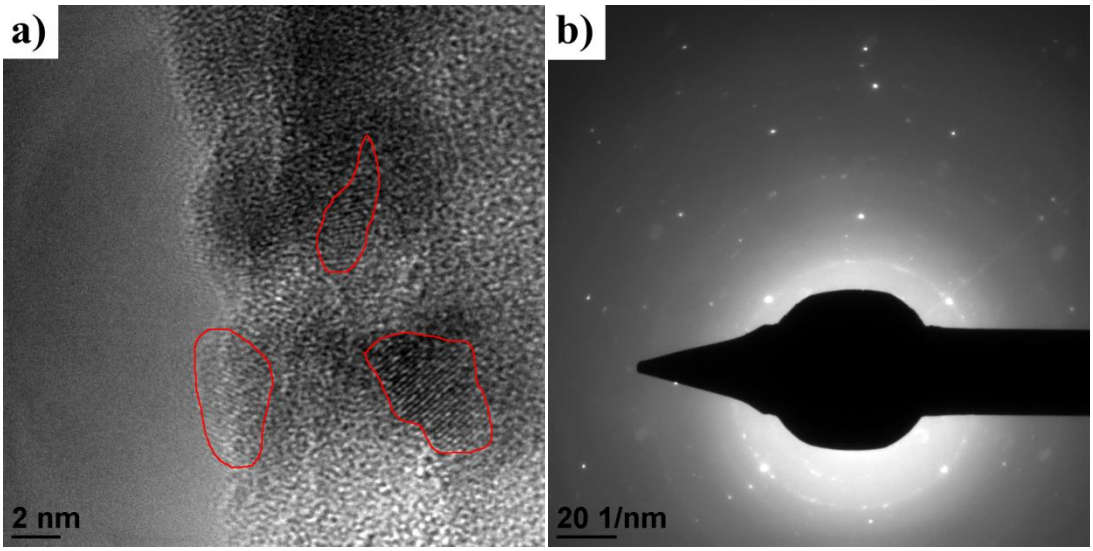
GN6 geopolimerinde amorf bölgeyi incelemek için alınan GEM görüntüsü, bu bölgeden alınan kırınım deseni görüntüsü ve EDX analizi ile birlikte **Şekil 4.20**'de verilmiştir.



Şekil 4.20. GK6 geopolimerinin a) GEM görüntüsü, b) GEM görüntüsünden elde edilen kırınım deseni görüntüsü, c) yapılan alansal EDX analizi sonucu

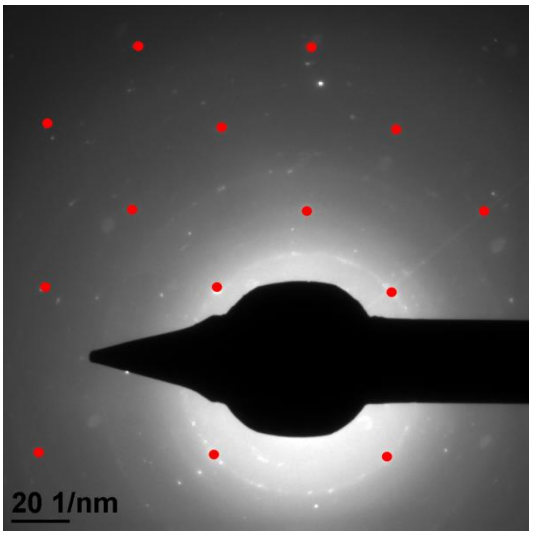
GEM görüntüsünde görünen bölgeye yapılan alansal EDX analizi sonuçlarına sodyumlu geopolimer bölge oluştuğu ve bölgenin kırınım deseninde oluşan belirsiz halka yapısı bu bölgenin amorf olduğunu belirtmektedir. Ayrıca bu bölgede kaolen hammaddesinden gelen zirkonyum (Zr), kalsiyum (Ca) ve demir (Fe) empüritelerine rastlanılmıştır.

GN6 kompozisyonun GEM görüntülerinde görülen 3 – 5 nm arasında değişen bölgelerin görüntüleri bu bölgelerden alınan kırınım desenleri ile birlikte **Şekil 4.21**' de verilmiştir.



Şekil 4.21. GN6 geopolimerinin a) GEM görüntüsü, b) GEM görüntüsünden elde edilen kırınım deseni görüntüsü

Bu bölgelerin belli bir kristal düzende olduğu **Şekil 4.21**'de görülmektedir, fakat GEM analizi için kullanılan numune hazırlama yönteminin sınırlamaları nedeniyle bu bölgelerden EDX analizleri alınamamıştır. Ayrıca **Şekil 4.21 b**' de verilen kırınım indis desenin belirginleştirilmiş hali **Şekil 4.22**' de daha iyi anlaşılması için verilmiştir.



Şekil 4.22. GN6 geopolimerinin GEM görüntüsünden elde edilen kırınım deseni görüntüsünün belirignleştirilmiş hali

4.10 KURŞUN (II) İYONLARININ ADSORPSİYONU

4.10.1 Giriş

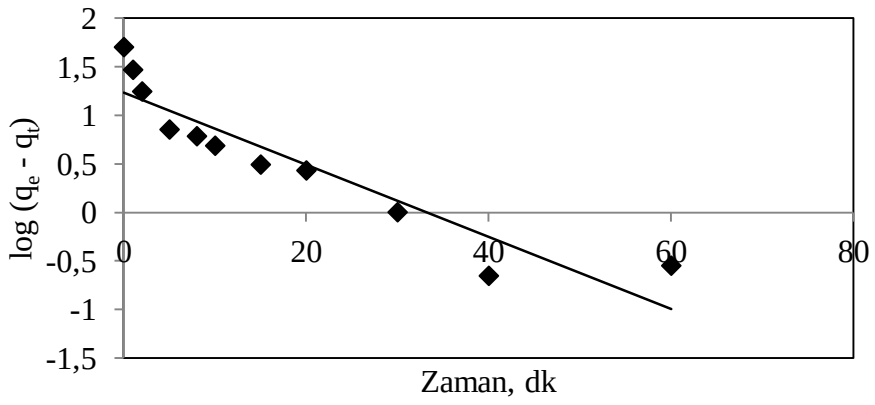
GK6 ve GN6 geopolimerlerinin üretiminde hammadde olarak kullanılan kaolin için, geopolimerizasyonun adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini görmek amacıyla, 25 ^{0}C' de pH 5' te 30 dakika süreyle 50 ml 100 ppm Pb^{+2} konsantrasyonlu çözeltide 50 mg öğütülmüş kaolin kullanılarak adsorpsiyon deneyi yapılmıştır. Kullanılan kaolin bu ortam şartlarında 12 mg Pb^{+2}/g tutulduğu hesaplanmıştır.

4.10.2 Kinetik Çalışmaları

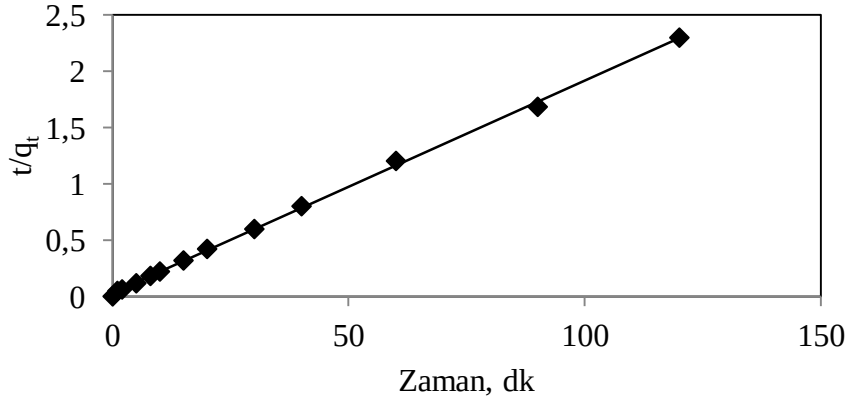
Adsorpsiyon kinetikleri sulu çözelti içerisinde çözünmüş maddenin adsorbent madde tarafından tutunma hızını tanımlayan adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanması için gerekli zamanı açıklamaktadır. Bu çalışmada GK6 ve GN6 kompozisyonları için genel olarak yalancı birinci derece kinetik modeline ve yalancı ikinci derece kinetik modeline göre analiz yapılmıştır. Ayrıca GK6 ve GN6 kompozisyonlarında adsorpsiyon prosesine film veya gözenek difüzyonun etkili

olduğunu bulmak için partikül içi difüzyon modelinden yararlanılmıştır, çünkü adsorpsiyon mekanizmasında baskın proses genellikle bu etkilerin biriyle veya her ikisinin kombinasyonlarıyla etkili olmasıdır.

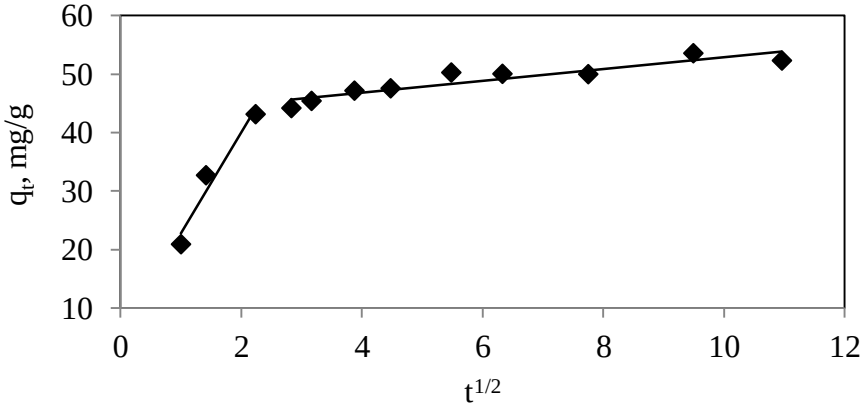
Şekil 4.23, 4.24 ve **4.25**' te GK6 kompozisyonu için sırasıyla kurşun gideriminin yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli, partikül içi difüzyon model eşitliklerine göre analizleri verilmiştir.



Şekil 4.23. GK6 geopolimerinin kurşun gideriminin yalancı birinci derece kinetik modele göre analizi.



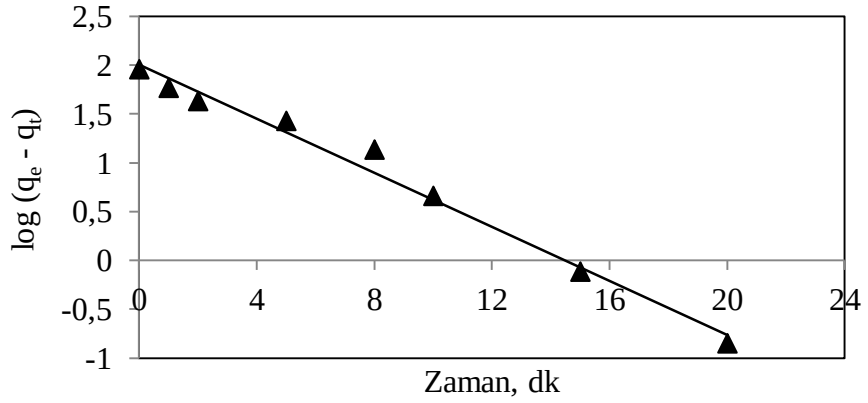
Şekil 4.24. GK6 geopolimerinin kurşun gideriminin yalancı ikinci derece kinetik modele göre analizi.



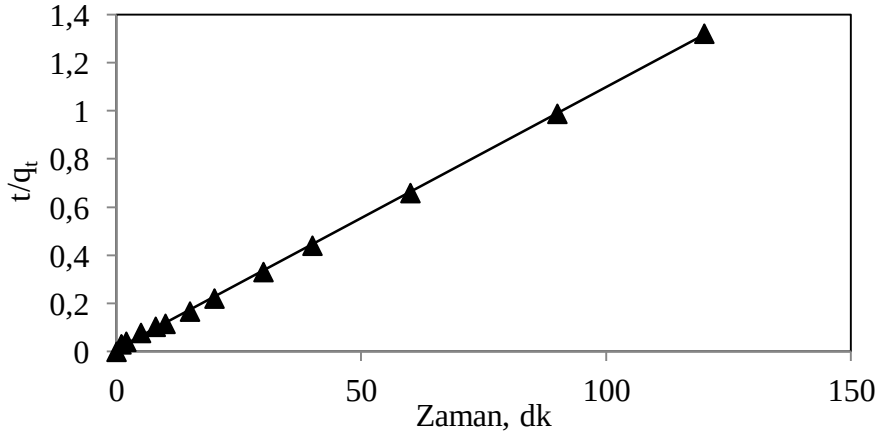
Şekil 4.25. GK6 geopolimerinin kurşun gideriminin partikül içi difüzyon modele göre analizi.

Şekil 4.25' te görüldüğü üzere iki ayrı lineer kısım bulunmaktadır. Bu durum GK6 kompozisyonu için ilk anda film difüzyonundan daha sonra da gözenek difüzyonun etkisini göstermektedir. Eğim ise adsorpsiyonun hızı ile orantılıdır ve düşük eğim adsorpsiyonun yavaş olduğunu gösterir. **Şekil 4.25**' ten anlaşılacağı gibi grafiğin birinci parçası yüksek bir eğime sahiptir ve bu durum adsorpsiyonun hızla gerçekleştiğini göstermektedir. GK6 geopolimeri için adsorpsiyonun ilk aşamasında film difüzyonun etkili olduğu, daha sonrasında gözenek difüzyonun etkili olduğu korelasyon sabit değerlerinden anlaşılmaktadır.

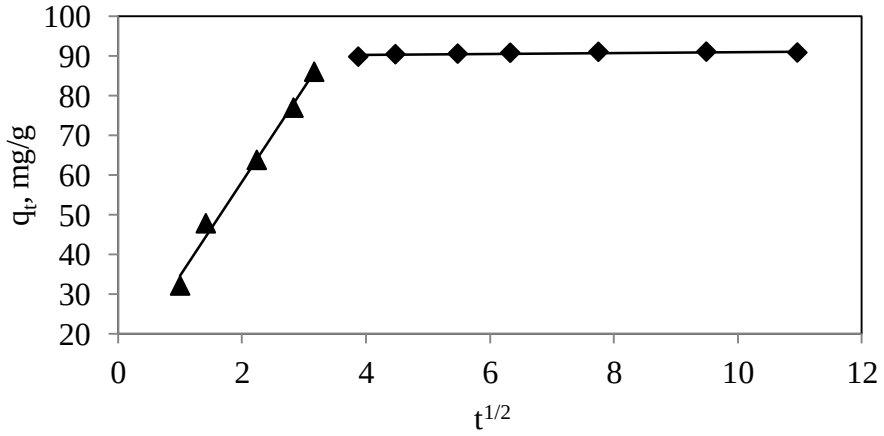
Şekil 4.26, 4.27 ve **4.28**' de GN6 kompozisyonu için sırasıyla kurşun gideriminin yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli, partikül içi difüzyon model eşitliklerine göre analizleri verilmiştir.



Şekil 4.26. GN6 geopolimerinin kurşun gideriminin yalancı birinci derece kinetik modele göre analizi.



Şekil 4.27. GN6 geopolimerinin kurşun gideriminin yalancı ikinci derece kinetik modele göre analizi.



Şekil 4.28. GN6 geopolimerinin kurşun gideriminin partikül içi difüzyon modele göre analizi.

Şekil 4.28' de görüldüğü üzere GK6 geoplimerinin adsropsiyon verilerinden elde dilen partikül içi difüzyon modeline benzer şekilde iki ayrı lineer kısım bulunmaktadır. GN6 geopolimeri için ilk aşamada film difüzyonun etkili olmasına karşın sonrasında gözenek difüzyonun etkisi hesaplanan korelasyon sabitine göre azdır.

Kinetik deneylerde elde edilen grafiklerden kinetik katsayıları ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır ve bu katsayılar **Tablo 4.2**' de verilmiştir.

Tablo 4.2. Kinetik Model Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları.

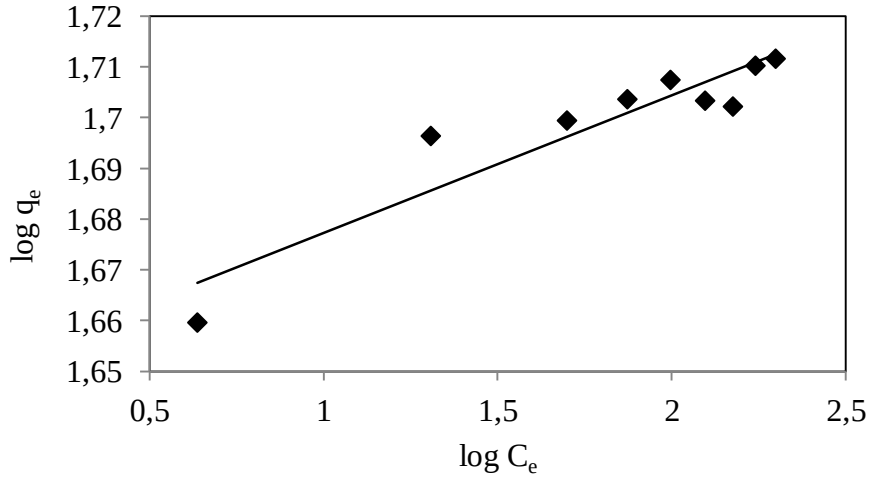
Numune Adı	Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli			Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli				Partikül İçi Difüzyon Modeli			
	k_1	q_e	R^2	k'_2	q_e	h	R^2	ki_1	R_1^2	ki_2	R_2^2
GN6	0,3187	101,32	0,9852	0,011	91,74	90,09	0,9996	23,64	0,9902	0,13	0,6022
GK6	0,0857	17,04	0,8609	0,012	52,910	34,13	0,9992	17,22	0,951	1,00	0,8516

GK6 ve GN6 geopolimerlerinin adsorpsiyon deneyleri verilerinden kinetik modellere uygun regresyon katsayıları hesaplandığında kurşun için deneysel verilerin iki kompozisyon içinde en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modelline uyduğu görülmektedir. GN6 geopolimeri partikül içi difüzyon modeline göre GK6

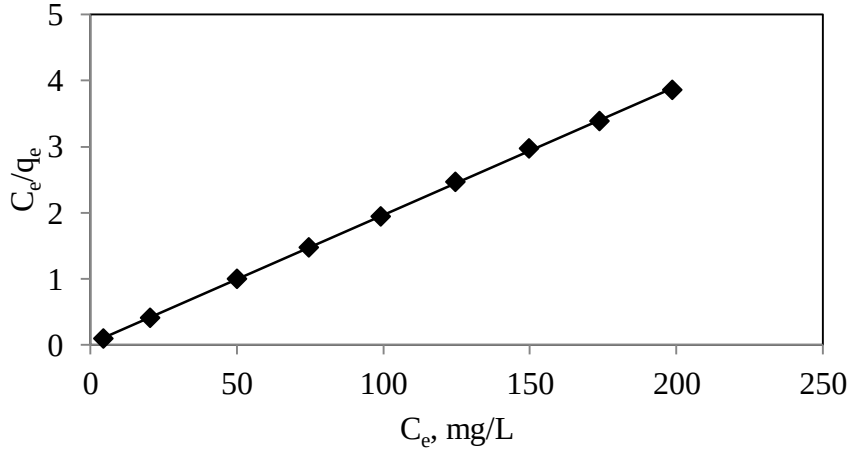
geopolimeriyle karşılaştırıldığında film difüzyonunun hızının daha hızlı olduğu görülmektedir. İkinci eğime bakıldığında ise GN6 kompozisyonu verileri için kolerasyon katsayısının 0,6022 olduğu gözenek difüzyonun etkisinin GK6 kompozisyona göre daha az olduğu görülmektedir.

4.10.3 İzoterm Çalışmaları

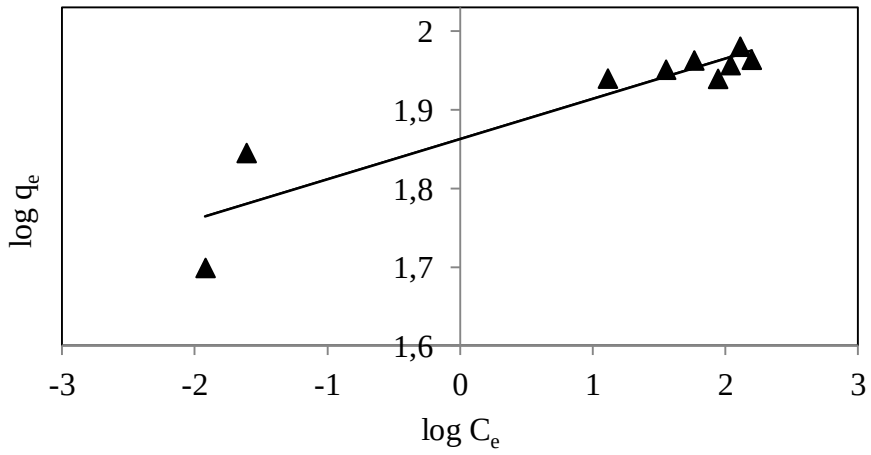
Kurşun (II) iyonlarının potasyumlu ve sodyumlu geopolimerlerinin üzerine adsorpsiyon izotermleri, gram adsorbent üzerine adsorplanan kirletici miktarının oda sıcaklığında dengedeki çözeltide kalan kirletici miktarı ile değişimi elektrokimyasal yöntemle belirlenerek elde edilen izotermler GK6 geopolimeri için **Şekil 4.29** ve **4.30**' da; GN6 geopolimeri için **Şekil 4.31** ve **4.32**' de verilmiştir.



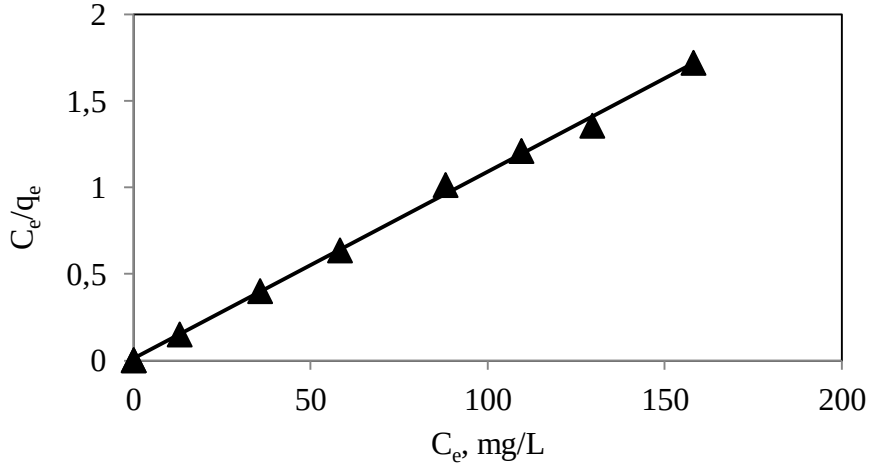
Şekil 4.29. GK6 geopolimeri için kurşun gideriminin Freundlich izotermleri.



Şekil 4.30. GK6 geopolimeri için kurşun gideriminin Langmuir izotermleri.



Şekil 4.31. GK6 geopolimeri için kurşun gideriminin Freundlich izotermleri.



Şekil 4.32. GK6 geopolimeri için kurşun gideriminin Langmuir izotermleri.

GK6 ve GN6 geopolimerleri için Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğu incelenmiştir. Lineer ilişkilerden hesaplanan izoterm sabitleri ile oluşan izoterm eşitlikleri **Tablo4.3**' te verilmiştir.

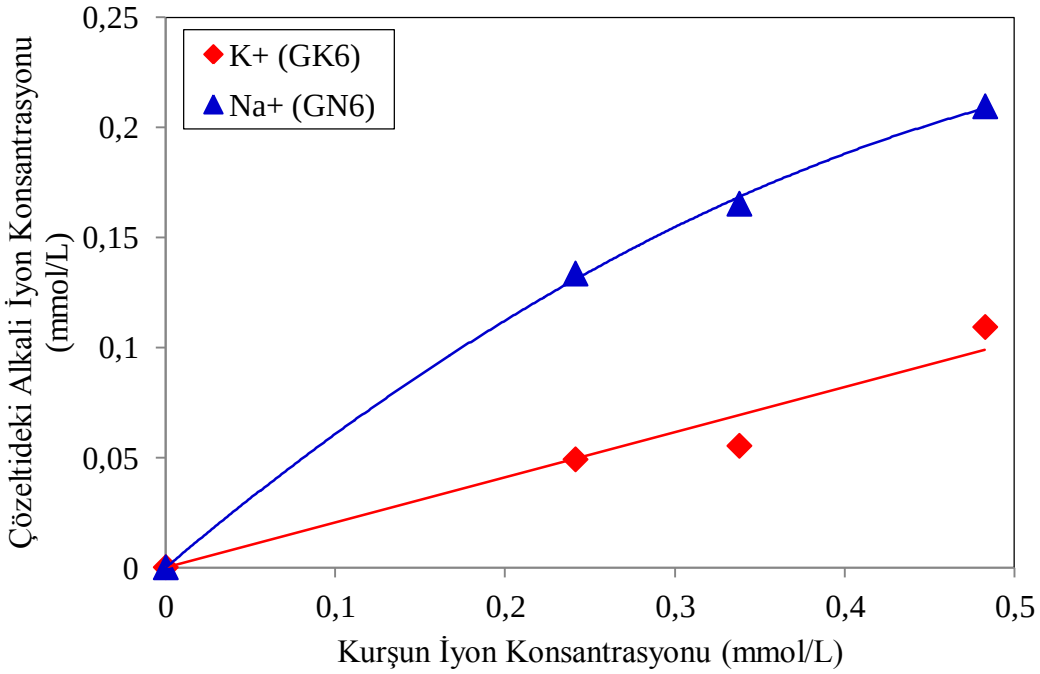
Tablo 4.3. Elde Edilen İzoterm Sabitleri

	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi				Freundlich Adsorpsiyon İzotermi		
	Q^0	b	R^2	R_L	K_F	n	R^2
GK6	51,28	0,9028	0,9998	0,021–0,004	45,69	0,0271	0,8638
GN6	92,59	1,1025	0,9981	0,017 –0,003	72,91	0,0512	0,8469

25 ^{0}C sıcaklıkta kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler ve korelasyon katsayıları incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmektedir. GK6 geopolimeri için adsorpsiyon kapasitesi 51 mg Pb^{+2}/g, GN6 geopolimeri için 92 mg Pb^{+2}/g olduğu gözlemlenmektedir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanmıştır. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. 25ºC' de kurşun ile yapılan çalışmalarda GK6 ve GN6 kompozisyonları için sırasıyla R_L değeri 0,004 – 0,021 ve 0,003 – 0,017 aralığındadır. Buna bağlı olarak adsorpsiyonun elverişli olduğu söylenebilir.

4.10.4 İyon Değişimi Çalışmaları

GK6 ve GN6 geopolimerlerinin analizde kullanılan çözeltideki Pb^{+2} iyonlarının konsantrasyonunun artışına bağlı adsorpsiyon deneyi sonrasında iyon değişimi sonucunda değişen alkali konsantrasyonları **Şekil 4.33**'te verilmiştir.



Şekil 4.33. Kurşun konsantrasyonuna bağlı alkali iyon konsantrasyonu değişimi

Adsorpsiyon deneyi sonrasında GN6 ve GK6 geopolimerlerindeki sırasıyla sodyum ve potasyum iyonlarının çözeltiye geçtiği görülmektedir. Analizde sonucunda GN6 geopolimerindeki sodyum iyonlarının geçiş miktarı ile GK6 geopolimerindeki potasyum iyonlarının çözeltiye geçiş miktarı kıyaslandığında sodyum iyonların daha çok çözeltiye geçtiği görülmektedir.

Tablo 4.4' te GK6 geopolimeri, GN6 geopolimeri ve kaolen kilinin iyon değişimiyle ve yüzey alanın etkisiyle tutulan kurşun miktarlarının hesaplanan değerleri verilmiştir.

Tablo 4.4. Adsorpsiyonda etkili olan mekanizmaların tuttukları kurşun (II) iyonu miktarı

	GK6 geopolimeri ile tutulan Pb^{+2} (mg/g)	GN6 geopolimeri ile tutulan Pb^{+2} (mg/g)	Kaolen kili ile tutulan Pb^{+2} (mg/g)
İyon Değişimiyle	11,5	35,1	-
Yüzey Alanı Etkisiyle	39,7	57,2	-
Toplam Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi	51,2	92,6	12

Her iki geopolimer kompozisyonunda iyon değişimi özelliği gösterdiği gözlemlenmiştir. **Tablo 4.4**' da verilen değerler incelendiğinde kalsine kaolen kiline uygulanan geopolimerizasyon sonucu işlemi sonucunda kaolen kilinin adsorpsiyon kapasitesi arttığı gözlemlenmiştir.

5. YORUMLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında kalsine kaolen esaslı potasyumlu ve sodyumlu geopolimer adsorbanlar üretilmiş ve adsorpsiyon davranışları karakterize edilmiştir. Literatürde henüz incelenmeyen potasyumlu geopolimer kompozisyonları ile benzer kompozisyona sahip sodyumlu geopolimer adsorbanlar arasındaki farklar gözlemlenmiş ve geopolimerlerin adsorpsiyon kapasitelerinde, alkali türünün en az yüzey alanı kadar önemli olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmada kaolen kilinin X – ışınları kırınım indis desenleri incelendiğinde, kalsinasyon işlemi ile kaolen kilindeki kaolinitte meydana gelen bozunma sonucunda korundum ve kuvars oluştuğu görülmüştür. Kalsinasyon sonucunda meydana gelen bu bozunmanın, kaolenin içeriğinde bulunan kaolinitteki alüminyumun oktahedral koordinasyondan tetrahedral koordinasyona geçmesiyle oluşumu FT – IR analizi ile desteklenmektedir. Kalsine kaolende kaolinit yapısındaki oktahedral alüminyum koordinasyonun bozunarak tetrahedral kooardinasyona dönüştüğü FT-IR spektrumdaki Al(VI) – O – H bağını temsil eden 914 cm^{-1} bandının kaybolarak Al(IV) – O bağını temsil eden 798 cm^{-1} bandının daha belirginleşmesiyle anlaşılmaktadır.

Geopolimer üretimi için kullanılan kompozisyonlarda artan alkali hidroksit miktarı ile geopolimerizasyon miktarında görece bir değişiklik görülmediği ve deneylerde sodyum artışının geopolimer reaksiyonlarını engellediği gözlenmiştir. Bu durum, sodyumlu geopolimerin su ortamına dayanımını azaltmıştır. Potasyumlu geopolimerler için su ortamında yapılan deneylerde sodyumlu geopolimerdeki gibi yıkıcı belirtiler gözlemlenmemiştir. Hazırlanan kompozisyonların kütle kaybı ve pH değişim verileri incelendiğinde GK6 ve GN6 geopolimerlerinin adsorban üretimi için uygun olduğu anlaşılmıştır.

Hammadde ile geopolimerlerin X – ışınları kırınım indis desenlerinin karşılaştırılması ile alkali ortamında meydana gelen geopolimerizasyon reaksiyonları sonucunda amorf bölgenin oluştuğu görülmüştür. Geopolimer olarak belirtilen bu

bölge, potasyumlu geopolimerler için geopolimerizasyonda kullanılan potasyum hidroksit artışı ile görece artarken; sodyumlu geopolimerlerde artan sodyum hidroksit miktarı ile amorf olan bu bölge azalmaktadır. Bu sonuçlar; geopolimerlerin fiziksel özelliklerinin incelenmesinden elde edilen sonuçlar ile de paralellik göstermektedir. Böylece GK6 ve GN6 geopolimerlerinin üretiminde kullanılan alkali hidroksit miktarlarının aslında bu alüminosilikat hammaddesi için optimum miktar olduğu ifade edilebilir.

Çalışmada X – ışınları kırınım indis desenlerinde geopolimerizasyon sonucunda korundum piklerinin kaybolması ve son üründe hala kuvars pikinin bulunması göze çarpmaktadır. Bu durum, geopolimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesinin tüm kuvarsı harcamak için yeterli olmadığı X – ışınları kırınım desenlerinde kuvars pikinin bulunmasından anlaşılmaktadır, fakat geopolimerlerin yapısında bulunan bu kalıntı kuvars sistemde dolgu malzemesi görevi görmektedir. Böylece üretilen geopolimerler mekanik dayanımda kazanmıştır. Geopolimerlerin eğme mukavemeti geopolimerizasyon sonucunda meydana gelen bağlanmanın etkisinin görülmesinde önemli rol oynamaktadır. Literatürde belirtilen azami süre olan 28 gün sonrasında potasyumlu geopolimerde; geopolimerleşmenin, sodyumlu geopolimere göre daha fazla olduğu mukavemet değerlerinden anlaşılmaktadır. Bu durum potasyum iyonlarının sodyum iyonlarına göre daha fazla çapraz bağ yapma kabiliyetiyle alakalı olduğu düşünülmektedir.

FT-IR analizi sonucunda bant yapıları incelendiğinde geopolimerlerin aynı bant yapısında olduğu göze çarpmaktadır. Geopolimerizasyon reaksiyonları, spektrumda kalsine kaolende görülen 1060 cm^{-1} bandının 996 cm^{-1} bandına doğru kaymasına neden olmaktadır. Spektrumlar incelendiğinde bu bağ yapısının oluşumu 900 cm^{-1} frekansı civarında gelişen tümseğin oluşan Si – O – M^{+} bağlarını oluşturmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, 420 ile 500 cm^{-1} arasındaki bant genişlemesi Si – O – Al bağlarının varlığını işaret etmektedir. X – ışınları kırınımın indis desenlerinde görülmeyen FT- IR analizi sonucunda 798 cm^{-1} bandının tespit edilmesi ile sistemde bozunmadan bir miktar tetrahedral alüminyumun bulunduğu anlaşılmıştır.

GK6 ve GN6 geopolimerinin analizlerinde, elde edilen sonuçlardaki farkın aslında ısıl ağırlık kaybı analizi sonucunda su miktarlarına bağlı olduğu görülmüştür. Bu analiz ile GN6 kompozisyonundaki su miktarının GK6 kompozisyonuna göre daha fazla olduğu görülmüştür. Böylece, her iki kompozisyon içinde kullanılan su miktarı aynı olsa da geopolimerizasyonda harcanan su miktarının aynı olmadığı, fazla suyun sistemde birikmesiyle geopolimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesini zorlaştırdığı ve geopolimer yapısını zayıflattığı anlaşılmıştır.

GK6 ve GN6 geopolimerlerine öğütme işlemi yapılarak yekpare geopolimer yapılar toz haline getirilmiştir. Geopolimerizasyonda etkili olan bir parametrenin de tane boyut dağılımı olduğu görülmektedir. GK6 geopolimerinde reaksiyon ile oluşan yapının ortalama tane boyutu, GN6 geopolimerinin ortalama tane boyutuna göre daha küçük olduğu anlaşılmaktadır. Tane boyut dağılım sonuçlarındaki farklılıkların; literatürde bahsedilen potasyumun çözme kapasitesinin sodyumun çözme kapasitesine göre daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

GEM görüntüleri incelendiğinde her iki kompozisyonda nano çökeltilerin geopolimer kısımları oluşturduğu görülmüştür. Geopolimerlerin GEM görüntülerindeki bölgelerden alınan hem noktasal hem de alansal EDX analizleri ile geopolimer kısımların tespit edilmesi sağlanmıştır ve üretilen geopolimerlerin alınan kırınım desenleri ile her iki geopolimerinde semi kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür. GK6 geopolimerinin ve GN6 geopolimerinin görüntüleri incelendiğinde geopolimerizasyon ile GK6 geopolimerinde daha küçük taneler halinde oluştuğu gözlemlenmiştir. GN6 geopolimerinde GK6 geopolimerinden farklı olarak çok sayıda nano kristaller görülmüştür. GN6 geopolimerindeki bu bölgelerin belli bir kristal düzende olduğu **Şekil 4.21**'de görülmektedir, fakat GEM analizi için kullanılan numune hazırlama yönteminin sınırlamaları nedeniyle bu bölgelerden EDX analizleri alınamamıştır.

Geopolimer adsorbanların etkin bir biçimde adsorpsiyon yapabilmesi için geopolimerlere 7 gün sonunda 200^0C' de 24 saat boyunca ısıl işlem yapılmıştır. Bu işlem neticesinde BET analizi sonuçlarına bakıldığında oda sıcaklığında kurutulan geopolimere göre ısıl işlem gören geopolimer yüzey alanında artış meydana geldiği

görülmüştür. Böylece ısıl işlemle geopolimer tozunun gözeneklerde birikmiş bir miktar nem ve zeolitik suyun yapıdan uzaklaştırılması sağlanmıştır.

GK6 ve GN6 kompozisyonları adsorpsiyon davranışı karakterize edilirken kullanılan Pb^{+2} iyonlarının bulunduğu sulu ortamda pH, adsorban dozajı ve sıcaklık parametreleri sabit tutularak geopolimerizasyonun ve geopolimerizasyonda kullanılan alkali iyonlarının etkisi araştırılmıştır. Çalışma boyunca Pb^{+2} iyonlarının GK6 ve GN6 ile giderimi üzerine kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmıştır. Yapılan kinetik model çalışmalarında yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli ve partikül içi difüzyon model eşitlikleri kullanılarak analiz yapılmıştır. Her iki geopolimer kompozisyonu için yapılan kinetik çalışmalarda elde edilen verilerden hesaplanan korelasyon katsayılarına bakıldığında deneysel sonuçların yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Bu deneylerde adsorpsiyonun dengeye ulaştığı zaman 30 dakika olarak saptanmıştır. Ayrıca, partikül içi difüzyon modeli için korelasyon değerleri incelendiğinde film difüzyonun iki geopolimer adsorban için etkili olduğu, fakat gözenek difüzyonunun korelasyon değerlerine bakıldığında GK6 geopolimerinde etkili olduğu saptanmıştır. Bu sonuca göre, GK6 kompozisyonunda geopolimerizasyonla gelişen gözenek hacim dağılımının etkili olduğu düşünülmektedir. GN6 geopolimerinden farklı olarak GK6 geopolimeri için geniş bir gözenek hacim dağılımı gözlemlenmektedir ve bu dağılımın gözenek içine Pb^{+2} iyonlarının difüze olabilmelerinde bir etki oluşturacağı düşünülmektedir. İzoterm çalışmalarında ise en iyi sonuç Langmuir izoterm modelinde elde edilmiştir. Langmuir izoterm modeli sonucuna göre GK6 ve GN6 geopolimerlerinin maksimum Pb^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesi sırasıyla 51,3 mg/g ve 92,6 mg/g olarak bulunmuştur. GK6 ve GN6 geopolimerlerinin adsorpsiyon kapasitelerinin farklı olması sadece yüzey alanlarının değerleri ile açıklanamamaktadır. BET yüzey alanı analizinde GK6 geopolimerinin yüzey alanı yaklaşık GN6 geopolimerinin 7 katıdır. Geopolimerlerin adsorpsiyon kapasitesindeki farkın iyon değişimi özelliği göstermeleri ile alakalı olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak, her iki geopolimerin adsorpsiyon sırasında iyon değişimini de gerçekleştirdiği, adsorpsiyon deneyi sonrasında çözeltideki potasyum ve sodyum iyonların miktarının ölçülmesi ile saptanmıştır. GN6 geopolimerinin suya verdiği

sodyumun molce miktarı GK6 geopolimerinin suya verdiği potasyum molce miktarına göre fazladır. Bu durumun GN6 geopolimerinin GK6 geopolimerine göre daha fazla Pb^{+2} iyonunu tutulmasında etkili olan faktör olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, bu geopolimerler için adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalarda 25ºC'de kurşun için sırasıyla R_L değeri GK6 için 0,004 – 0,021; GN6 için 0,0003 – 0,017 aralığındadır. Bu sonuçlar doğrultusunda geopolimerlerin adsorpsiyon için elverişli olduğu ifade edilebilir.

Bu çalışmada geopolimerizasyon sonucu kaolen gibi düşük kurşun adsorplama kapasitesine sahip killerin adsorpsiyon kapasiteleri arttırılabileceği görülmüştür. Sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit ortamında gerçekleştirilen geopolimerizasyon reaksiyonları sonucunda kaolen kilinden daha yüksek kurşun (II) iyonları adsorplayan geopolimer malzemeler üretilmiştir. Üretilen geopolimerlerin kendi aralarında adsorpsiyon kapasiteleri farklı olsa da genel olarak kaolen kilinden daha fazla kurşun adsorpladıkları deneylerde görülmüştür. Bu gelişimin geopolimer yapıların hammaddeye kıyasla yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve iyon değişimi kapasitelerinin artmasıyla oluştuğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Akıncı, Ö., "Seramik Killeri ve Jeolojisi", Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara, 1963.
2. Aksu, Z., "Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling", Biochemical Eng. J., 7:79-84, 2001.
3. Aksu, Z.; Çalık, A.; Dursun, A. Y.; Demircan, Z., "Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to Rhizopus arrhizus: application of adsorption isotherms", Process Biochem., 34:483-491, 1999.
4. Aksu, Z.; Yener, J., "A comperative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents", Waste Management, 21:695-702, 2001.
5. Albayrak. F., "Yöresel Killerin Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2003.
6. Al-Zboon, K.; Al-Harahsheh, M.S.; Hania, F.B., "Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution", Journal of Hazardous Materials, 188, 414–421, 2011.
7. Başıbüyük, M.; Forster, C. F, "An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) And Live Activated Sludge System", Process Biochem., 38:1311-1316, 2003.
8. Bayat, B., "Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II)", Journal of Hazardous Materials, 95(3): 251-273, 2002.
9. Benguella, B.; Benaissa, H., "Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies", Water Res., 36:2463-74, 2002.
10. Berkem A.R.; Baykut S., "Fizikokimya", İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1111s., 1984.
11. Brady, J.E.; Holum J.R, "Chemistry, The Study Of Matter And Its Changes",2nd ed.,1996.
12. Breuer, R. G.; Barsotti, L. R.; Kelly, A. C., "Behavior of silica in sodium aluminate solutions, Extractive metallurgy of aluminium", Interscience, New York, 1963.

13. Çetintaş, E., “Sorkun Çömlekçi Killerinin Döküm Çamurlarında Kullanımının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1999.
14. Chu, H. C.; Chen, K. M., “Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass”, Process Bio., 37 : 1129-1134, 2002.
15. Cioffia,R.; Maffucci, L.; Santoro, L., “Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue”, Resources, Conservation and Recycling, 2003.
16. Ciullo, P. A., “Industrial Minerals and Their Uses: A Handbook and Formulary”, Noyes Pub., New Jersey, 1996.
17. Ciullo, P. A., “Industrial Minerals and Their Uses”, A Handbook and Formulary, 1997.
18. Cox, P. A., “The elements on earth: inorganic chemistry in the environment”, Oxford University Press, New York, 1995.
19. Davidovits J. “Geopolymer chemistry and properties” geopolymer conference proceedings, France, 1988.
20. Davidovits, J., "Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials," Journal of Thermal Analysis, vol. 37, pp.1633-1656, 1991.
21. Davidovits, J., “Geopolymer Chemistry and applications” , Saint Quantin, France, 2008.
22. Davidovits, J., “Geopolymers and geopolymeric materials”, J. Ther. Anal., 35(2), 1989.
23. Davidovits, J., “Geopolymers: man – made rock geosynthesis and resulting development of very early high strength cement”, J. Mater. Educ. 16 (2&3), 1994.
24. Davidovits, J., “The Pyramids: an enigma solved”,Dorset Press, Newyork, 1990.
25. Deer, W. A.; Howie, R.A.; Zussman, J., “An introduction to the rock – forming minerals”, Longman Sci. Tech. Essex, New Yoork, 1992.
26. Dietrich, R. V.; Skinner, B. J., “Rocks and rock minerals”, John Wiley & Son, New York, 1979.

27. Duxson, P.; "Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorgözenekation in Geopolymeric Gels," Industrial Engineering Chemistry Research, vol. 44, no. 4, pp. 832, 2005.
28. El-Eswed, B.; Yousef, R.I.; Alshaaer, M.; Khalili, F.; Khoury, H., “Alkali solid-state conversion of kaolin and zeolite to effective adsorbents for removal of lead from aqueous solution”, Desalination And Water Treatment, 8 (1-3): 124-130, 2009a.
29. El-Eswed, Yousef, R.I; B.; Alshaae, M.; Khalili, F.; Khourye, H., “The influence of using Jordanian natural zeolite on the adsorption, physical, and mechanical properties of geopolymers products”, Journal of Hazardous Materials 165, 379–387, 2009b.
30. El-Eswed, Yousef, R.I; B.; Alshaae, M.; Khalili, F.; Khourye, H., “Low-Cost Solid Geopolymeric Materıial For Water Purification”, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials and Nuclear Industries XII, The American Ceramic Society, 265-271, 2009c
31. Gasteiger, H. A.; Frederick, W. J.; Streisel R. C., “Solubility of aluminosilicates in alakaline solutions ans a thermodynamic equlibrium model”, In. Eng. Chem. Res., 1992.
32. Ho, Y. S.; McKay, G., “Pseudo-second order model for sorption processes”, Process Biochem., 34:451-465, 1999.
33. Ho, Y. S.; Wang, C. C., “Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern”, Process Biochem., In Press, 2003.
34. Iler, R. K., “The chemistry of silica”, John Wiley & Son, New York, 1979.
35. Kapoor, A.; Viraraghavan, T.; Cullimore, D. R., “Removal of heavy metals using the fungus Aspergillus niger”, Bioresource Techno., 70:95-104, 1999.
36. Keskinkan, O.; Goksu, M. Z. L.; Yuceer, A.; Basibuyuk, M.; Forster, C. F., “Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (Myriophyllum spicatum)”, Process Biochem., 39(2):179-183, 2003.
37. Keyte, L. M.; Van Deventer, S.J., “The Effect Of Coal Ash Composition On Properties Of Waste Based Geopolymers”, Advances in geopolymer science and technology Springer Science LLC, 2006.

38. Khale, D.; Chaudhary, R., “ Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review”, J Mater Sci., 42:729–746, 2007.
39. Lee, W. K. W. ; Van Deventer, J.S.J., "The Effects of Inorganic Salt Contamination on the Strength and Durability of Geopolymers," Colloids and Surfaces A: Physichochem. Eng. Aspects vol. 211, no. 2-3, pp. 115-126, 2002.
40. Li, L.; Wang, S.; Zhu, Z., “Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution”, Journal of Colloid and Interface Science, 300, 52–59, 2006.
41. Loewenstein, W., “The distribution of aluminium in the tetrahedral of silicates and aluminates”, Am. Mineralogist. 39, 1954.
42. McCormick, A. V.; Bel, A. T., “The solution Chemistry of Zeolite Precursors”, Catal. Rev. Sci. Eng., 1989.
43. Ng, J.C.Y.; Cheung, W.H.; McKay, G., “Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan”, Chemosphere, 52:1021-1030, 2003.
44. Phair, J.W.; Van Deventer, J.S.J., “Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers”. International Journal of Mineral Processing 66 (1–4), 121–143, 2002.
45. Raji, C.; Anirudhan, T. S., “Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics”, Water Res., 32(12):3772-80, 1998.
46. Rees, C.A.; Provis, J.L.; Lukey,G.C.; Van Deventer,J.S.J, “The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 318, 2008.
47. Rounquerol, F.; Rounquerol, J.; Sing, K.; Adsorption By Powders And Porous Solids, Academic Press, London, 1990.
48. Sawyer, C. N.; McCarty P. L., “Chemistry For Environmental Engineering”, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singagözeneke, 519, 1978.
49. Seader, J.D.; Herley, E.J., Separation Process Principles, John Wiley & Sons. New York, 1988.
50. Singh, P.S., “Outstanding Problems Posed by Nonpolymeric Particulates in the Synthesis of a Well-Structured Geopolymeric Material," Cement and Concrete Research, vol. 34, no. 10, pp. 1943, 2004.

51. Srivastava, P., Singh B., Angove, M., “Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite‘‘‘‘ Journal of Colloid and Interface Science 290, 2005.
52. Tchobanoglous, G.“Wastewater Engineering: Treatment And Reuse”, Metcalf & Eddy Inc., 4. Baskı, 1819 s., 2003.
53. Tossell, J.A., “A Theoretical Study of the Molecular Basis of the Al Avoidance Rule and the Spectral Characteristics of the Al-O-Al Linkages”, American Mieralogist, Vol. 78 pp. 911-920, 1993.
54. Treybal R.E. “Mass – Transfer Operations”, McGraw-Hill International Book Company, Newyork, 767p., 1968.
55. Varela, B. “A Study on the Suitability of Geopolymers for Structural Steel Fire Prevention”, Las Cruces, New Mexico: New Mexico State University, 2002.
56. Wang,H.; Li,H.; Yan,F., “Synthesis and tribological behavior of metakaolinite-based geopolymer composites”, Materials Letters, 2005.
57. Wang,S.; Li,L.; Zhua, Z.H., “Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater”, Journal of Hazardous Materials, B139-254–259, 2007.
58. Weber, W.J.; Morrgs, J.C., “Kinetics of. adsorption on carbon from solution” J Saint Eng Div Am Soc Civ Eng. 89, 1963.
59. Wong, Y. C.; Szeto, Y. S.; Cheung, W. H.; McKay, G., “Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses”, Process Biochem., 2003.
60. Xu, H., Van Deventer, J.S.J., “The geopolymerisation of aluminosilicate minerals”, International Journal of Mineral Processing 59 (3), 247–266, 2000a.
61. Xu, H.; Van Deventer, J.S.J., “Ab initio calculations on the fivemembered alumino-silicate framework rings model: implications for issolution in alkaline solutions”, Computers and Chemistry 24, 391–404, 2000b.
62. Xu,H.; Van Deventer, J.S.J., “The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Volume 216, Issues 1–3, Pages 27–44, 2003.
63. Yıldız, N., “Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu‘‘‘‘ Ankara Üniversitesi, 2004.

64. Zeybek, O., “Uçucu kül esaslı geopolimer tuğla üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Ensititüsü, Eskişehir, 2009.
65. Zhang, L.; Zhao, L.; Yu, Y.; Chen, C., “Removal of lead from aqueous solution by non-living Rhizopus nigricans”, Water Res., 32(5):1437-44, 1998.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İstanbul'da doğdu. 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünü ikincilikle bitirdi. Mezun olduktan sonra aynı üniversitede Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Seramik Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Ayrıca almanca ve ingilizce biliyor.