

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENDÜSTRİYEL ATIKLARIN GEOPOLİMERLER ELDESİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdulkadir BAKIRDÖVEN

36183617032

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR

Şubat 2021

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde yardım, öneri ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR'e;

Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında çalışma imkânı sağlayan İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığına;

Ayrıca bütün hayatım boyunca maddi manevi destekleri ile yanımda olan değerli Ailem'e ve özelde ben bu çalışmayı sürdürürken vefat eden, benden her konuda emeğini esirgemeyen kıymetli Babam, Mahmut BAKIRDÖVEN'e;

Teşekkür ederim.

FYL-2020-1987 No'lu proje kapsamında desteklerinden dolayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Endüstriyel Atıkların Geopolimerler Eldesinde Kullanılabilirliği ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.”

Abdulkadir BAKIRDÖVEN



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	xiii
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Polimerler	4
2.2 Geopolimer	10
2.2.1 Geopolimerin çevresel etkileri.....	12
2.2.2 Geopolimer kimyası (Davidovits'in terminolojisi)	12
2.2.3 Geopolimerizasyon.....	17
2.2.3.1 Monomerlerin türleşmesi.....	18
2.2.3.2 Geopolimerin polikondenzasyonu	19
2.2.3.3 Oligomerlerin ve polimerlerin türleşmesi.....	22
2.2.3.4 Jelleşme ve çökelme	23
2.2.3.5 Reorganizasyon (Yeniden birleşme)	25
2.2.3.6 Sertleşme	25
2.2.4 Geopolimerlerin kullanım alanları.....	26
2.2.5 Geopolimerler oluşumunda kullanılan hammaddeler.....	30
2.2.5.1 Temel hammaddeler	30

2.2.5.1.1 Uçucu kül.....	30
2.2.5.1.2 Yüksek fırın cürufu.....	31
2.2.5.2 Yardımcı hammaddeler	33
2.2.5.2.1 Kırmızı kil (Laterite)	33
2.2.5.2.2 Bentonit	33
2.2.5.2.3 Kayısı çekirdeği kabuğu	34
2.2.5.2.4 Kayısı reçinesi	34
2.3 Adsorpsiyon.....	35
2.3.1 Adsorpsiyon türleri.....	37
2.3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon	37
2.3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon	37
2.3.2 Adsorpsiyona etki eden faktörler.....	38
2.3.2.1 Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi	38
2.3.2.2 Adsorbent yüzey alanı	38
2.3.2.3 Adsorbent gözenek boyutu	39
2.3.2.4 Sıcaklık	39
2.3.2.5 Adsorbatın çözünürlüğü	39
2.3.2.6 Karıştırma hızı	40
2.3.3 Adsorbent maddeler ve özellikleri.....	40
2.3.4 Adsorpsiyon kinetik denklemleri	41
2.3.4.1 Yalancı-birinci dereceden hız denklemi	42
2.3.4.2 Yalancı-ikinci dereceden hız denklemi	42
2.3.4.3 Elovich denklemi.....	43
2.4 İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP).....	44
2.4.1 İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması.....	47

2.4.2 Yarı iletkenler ve özellikleri	48
2.4.2.1 Titanyum dioksitin yapısı ve fotokataliz etkisi.....	49
2.4.2.2 TiO ₂ /UV prosesi	50
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	52
4. MATERYAL VE YÖNTEM	56
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	56
4.2 Kullanılan Alet ve Düzenekler	57
4.3 Kullanılan Ana Madde ve Katkı Maddeleri	57
4.3.1 Uçucu kül.....	58
4.3.2 Kayısı reçinesi	59
4.3.3 Kırmızı kil	59
4.3.4 Bentonit	60
4.3.4 Kayısı çekirdeği kabuğu	60
4.4 Geopolimer Eldesi	60
4.4.1 Alkali çözelti hazırlanması	60
4.4.2 Uçucu kül ve katkı maddelerinin eklenmesi.....	61
4.5 Elde edilen geopolimerin bazı özelliklerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar ...	62
4.5.1 Yoğunluk tayini ve su absorpsiyon miktarı	62
4.5.2 Örneklerin kütleme kinetiği çalışmaları	63
4.5.3 Adsorpsiyon çalışmaları	63
4.5.4 Fotokataliz çalışmaları.....	64
4.5.5 Geopolimer asit ve su dayanım çalışmaları	66
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	70
5.1 FT-IR Analiz Sonuçları	70
5.2 XRD Analiz Sonuçları.....	79

5.3 SEM Analiz Sonuçları.....	88
5.4 Fotokataliz Çalışmaları.....	99
5.5 Adsorpsiyon Çalışmaları	106
5.5.1 Geopolimer numunelerin adsorpsiyon miktarı ve kütleme etkisi.....	106
5.5.2 Geopolimer numunelerin su adsorpsiyon kapasiteleri ve pH değişimi	108
5.5 Geopolimer Kütleme Kinetiği	116
5.6 Asit - Su Dayanım Testi pH Ve Ağırlık Değişimleri	119
5.7 Geopolimer Numunelerin Yoğunlukları.....	122
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	123
6.1 Sonuçlar.....	123
6.2 Öneriler.....	124
KAYNAKLAR.....	126
EKLER	136
ÖZ GEÇMİŞ	137

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Bazı temel oksidantların oksidasyon potansiyelleri [92].	46
Çizelge 2.2	İleri oksidasyon proseslerinin iki ana başlık altında sınıflandırılması [95].	48
Çizelge 4.1	Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.	56
Çizelge 4.2	Katkı maddelerinin elementel analiz sonuçları.	60
Çizelge 4.3	Geopolimer numunelerinin içerikleri ve bu içeriklere göre ismlendirilmesi. ..	67
Çizelge 5.1	Elde edilen örneklerde belirlenen fonksiyonel grupların özet gösterimi.	78
Çizelge 5.2	Elde edilen örneklerde belirlenen amorf ve kristal yapıların özet gösterimi. ..	87
Çizelge 5.3	Laboratuvar koşullarında yapılan çalışmaların sonuçları.	102
Çizelge 5.4	Güneş ışığı etkisinde yapılan çalışmaların sonuçları.	105
Çizelge 5.5	Geopolimer numunelerin iki farklı yaklaşım ile yoğunlukları.....	122

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Etilen monomerinden Polietilen oluşumu.....	4
Şekil 2.2 Polimer silikatın temel yapısı.....	5
Şekil 2.3 Alüminyum ve silisyum bağ yapıları, $Z = 1$ (üst), $Z = 2$ (orta) ve $Z = 3$ (alt) olan sialat sistemlerin şeması [25].....	13
Şekil 2.4 Geopolimerizasyonun son şematik modeli [36].....	14
Şekil 2.5 Hidroksil iyonları (OH^-) içeren suda silika çözünme şeması [37].	16
Şekil 2.6 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ve $\text{Si}(\text{OH})_4$ tetrahedronlar.	18
Şekil 2.7 Monomerler arasındaki kondenzasyon reaksiyonları.	20
Şekil 2.8 Bir monomer (sol üst), dimer (sağ üst), döngüsel trimer (sol alt) ve trimer (sağ alt) örneği.....	21
Şekil 2.9 Bir jelin iki boyutlu şematiği ve sonrasında çökelti oluşumu [37].	24
Şekil 2.10 K-bazlı geopolimerin yapısının şeması [25].	26
Şekil 2.11 Geopolimerden üretilmiş bazı kompozit yapılar [23].	29
Şekil 2.12 Uçucu külün mikro yapısı [57].	31
Şekil 2.13 Puzolanik malzemelerin yapısı, GGBFS(Öğütülmüş yüksek-fırın cürufu), Type F, TYP C (Uçucukül) ,OPC(Portland Çimento) [60].	32
Şekil 2.14 Bir gazın veya sıvının katı bir tanecik tarafından adsorpsiyonunun ilerleyiş mekanizması gösterilmektedir.	35
Şekil 2.15 İleri oksidasyon proseslerin farklı türlere göre sınıflandırılması [94].	47
Şekil 2.16 İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji düzeyleri [94].	49
Şekil 2.17 TiO_2 yarı iletkenine ait kristal formdaki (a) brokit (b) anataz (c) rutil yapıları [99].	50

Şekil 2.18 TiO ₂ fotokatalizörünün fotoaktivasyon mekanizması [94].	51
Şekil 3.1 Geopolimer araştırmalarının ağ yapısının göseli [110].	54
Şekil 4.1 Uçucu külün hazırlanması.	58
Şekil 4.2 Reçinenin hazırlanması.	59
Şekil 4.3 Geopolimerin harcının hazırlanması ve kalıplanması işlemleri.	62
Şekil 4.4 Adsorpsiyon deneysel çalışmaları.	64
Şekil 4.5 Laboratuvar ve açık havada güneş etkisinde yapılan fotokataliz çalışmalar.	65
Şekil 5.1 1(G-1a), 2(G-1b) ve 3(G-1c) nolu geopolimerlerin FTIR spektrumları.	70
Şekil 5.2 G-32, G-33, G-34, G-44 ve G-45 nolu numunelerin FTIR spektrumları.	71
Şekil 5.3 G-4b, G-35, G-55, G-59, G-60 nolu numunelerin FTIR spektrumları.	72
Şekil 5.4 G-46, G-47, G-48, G-53, G-54 nolu numunelerin FTIR spektrumları.	73
Şekil 5.5 G-46, G-46T50, G-46T70 nolu numunelerin FTIR spektrumları.	74
Şekil 5.6 G-47, G-47T50, G-47T70 nolu numunelerin FTIR spektrumları.	74
Şekil 5.7 G-48, G-48T50, G-48T70 nolu numunelerin FTIR spektrumları.	75
Şekil 5.8 G-49, G-49T50, G-49T70 nolu numunelerin FTIR spektrumları.	75
Şekil 5.9 G-50, G-50T50, G-50T70 nolu numunelerin FTIR spektrumları.	76
Şekil 5.10 G-41, G-42, G-43 nolu numunelerin FTIR spektrumları.	76
Şekil 5.11 G-49, G-50 nolu numunelerin FTIR spektrumları.	77
Şekil 5.12 G-1a, G1b, G1c numunelerinin XRD sonuçları.	79
Şekil 5.13 G-1b, G4b numunelerinin XRD sonuçları.	80
Şekil 5.14 G-4b, G-35, G-55, G-59, G-60 numunelerinin XRD sonuçları.	81

Şekil 5.15 G-32, G-33, G-34, G-44, G-45 numunelerinin XRD sonuçları.	82
Şekil 5.16 G-41, G-42, G-43 numunelerinin XRD sonuçları.....	83
Şekil 5.17 G-46, G-47, G-48, G-53, G-54 numunelerinin XRD sonuçları.	83
Şekil 5.18 G-46, G-46T50, G-46T70 numunelerinin XRD sonuçları.	84
Şekil 5.19 G-47, G-47T50, G-47T70 numunelerinin XRD sonuçları.	84
Şekil 5.20 G-48, G-48T50, G-48T70 numunelerinin XRD sonuçları.	85
Şekil 5.21 G-49, G-49T50, G-49T70 numunelerinin XRD sonuçları.	85
Şekil 5.22 G-50, G-50T50, G-50T70 numunelerinin XRD sonuçları.	86
Şekil 5.23 G-1a (a) , G-1b(b), G-1c(c) numunelerinin SEM görüntüleri.....	88
Şekil 5.24 G-1b(a), G-4b(b) numunelerinin SEM görüntüleri.	89
Şekil 5.25 G-32(a), G-33(b), G-34(c), G-44(d), G-45(e) numunelerinin SEM görüntüleri.	90
Şekil 5.26 G-4b(a), G-35(b), G-55(c), G-59(d), G-60(e) numunelerinin SEM görüntüleri.	91
Şekil 5.27 G-41(a), G-42(b), G-43(c) numunelerinin SEM görüntüleri.	92
Şekil 5.28 G46(a), G-47(b), G-48(c), G-53(d), G-54(e) numunelerinin SEM görüntüleri. 93	
Şekil 5.29 G-46(a), G-46T50(b), G-46T70(c) numunelerinin SEM görüntüleri.	94
Şekil 5.30 G-47(a), G-47T50(b), G-47T70(c) numunelerinin SEM görüntüleri.	95
Şekil 5.31 G-48(a), G-48T50(b), G-48T70(c) numunelerinin SEM görüntüleri.	96
Şekil 5.32 G-49(a), G-49T50(b), G-49T70(c) numunelerinin SEM görüntüleri.	97
Şekil 5.33 G-50(a), G-50T50(b), G-50T70(c) numunelerinin SEM görüntüleri	98
Şekil 5.34 Laboratuvar koşullarında G-1b ve G-4b numunelerinin % giderim grafiği.	99

Şekil 5.35 Laboratuvar koşullarında G-1b ve G-4b numunelerinin adsorpsiyon verilerinin Yalancı 1. Mertebe denklemine göre grafiği.	100
Şekil 5.36 Laboratuvar koşullarında G-1b ve G-4b numunelerinin adsorpsiyon verilerinin Yalancı 2. Mertebe denkelemine göre grafiği.	101
Şekil 5.37 Laboratuvar koşullarında G-1b ve G-4b numunelerinin adsorpsiyon verilerinin Elovich denkelemine göre grafiği.....	101
Şekil 5.38 Güneş ışığı etkisinde G-1b ve G-4b numunelerinin % giderim grafiği.	103
Şekil 5.39 Güneş ışığı etkisinde G-1b ve G-4b numunelerinin adsorpsiyon verilerinin Yalancı 1. Mertebe denkelemine göre grafiği.	103
Şekil 5.40 Güneş ışığı etkisinde G-1b ve G-4b numunelerinin adsorpsiyon verilerinin Yalancı 2. Mertebe denkelemine göre grafiği.	104
Şekil 5.41 Güneş ışığı etkisinde G-1b ve G-4b numunelerinin adsorpsiyon verilerinin Elovich denkelemine göre grafiği.....	104
Şekil 5.42 Geopolimer numunelerin % adsorpsiyon miktarları.	106
Şekil 5.43 Adsopsiyona geopolimerlerin kürlenme etkisi.	107
Şekil 5.44 G-32 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük su emme miktarları.	108
Şekil 5.45 G-32 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük pH miktarları.	109
Şekil 5.46 G-33 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük su emme miktarları.	109
Şekil 5.47 G-33 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük pH miktarları.	110
Şekil 5.48 G-34 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük su emme miktarları.	110
Şekil 5.49 G-34 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük pH miktarları.	111
Şekil 5.50 G-41 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük su emme miktarları.	112
Şekil 5.51 G-41 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük pH miktarları.	112

Şekil 5.52 G-42 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük su emme miktarları.	113
Şekil 5.53 G-42 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük pH miktarları.	113
Şekil 5.54 G-43 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük su emme miktarları.	114
Şekil 5.55 G-43 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük pH miktarları.	114
Şekil 5.56 G-59 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük su emme miktarları.	115
Şekil 5.57 G-59 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük pH miktarları.	115
Şekil 5.58 Su içerisinde 35 gün kalan numunelerin 6 saat (70°C) kürlendikten sonraki ağırlık farkları.	116
Şekil 5.59 G-46, G46T50, G46T70 numunelerinin 7, 14 ve 28 günlük kürlenme kinetiği.	117
Şekil 5.60 G-47, G47T50, G47T70 numunelerinin 7, 14 ve 28 günlük kürlenme kinetiği.	117
Şekil 5.61 G-48, G48T50, G48T70 numunelerinin 7, 14 ve 28 günlük kürlenme kinetiği.	118
Şekil 5.62 G-49, G49T50, G49T70 numunelerinin 7, 14 ve 28 günlük kürlenme kinetiği.	118
Şekil 5.63 G-47, G47T50, G47T70 numunelerinin 7, 14 ve 28 günlük kürlenme kinetiği.	119
Şekil 5.64 G-20 numunesinin su ve %1'lik sülfürik asite karşı 7, 14 ve 28 günlük ağırlık değişimleri.	120
Şekil 5.65 G-20 numunesinin su ve %1'lik sülfürik asite karşı 7, 14 ve 28 günlük pH değişimleri.	120
Şekil 5.66 (a) G-20 numunesinin suda 28 gün bekledikten sonraki görseli, (b) G-20 numunesinin başlangıç görseli, (a-c) G-20 numunesinin 14 gün sonundaki (su-asit) görseli, (c) G-20 numunesinin %1'lik sülfürik asitte 28 gün bekledikten sonraki görseli.	121

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

FA	Uçucu Kül
GPC	Geopolimer Çimento
OPC	Portland Çimento
GGBFS	Yüksek Fırın Cürufu
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
C₀	Başlangıç Konsantrasyonu
C_e	Denge Konsantrasyonu
İOP	İleri Oksidasyon Prosesi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Kristalografisi
m	Kütle
V	Hacim
g	Gram
K	Kelvin
L	Litre
h⁺	Boşluk
h_v	Işık Enerjisi
OH[•]	Hidroksil Radikali
OOH[•]	Hidroperoksil Radikali

O₂⁻	Süperoksit Radikali
M	Tek Değerlikli Bir Katyonu (K ⁺ , Na ⁺) İfade Etmektedir
n	Polikondensasyon Derecesi
z	Bağlayıcı İçindeki Si / Al Oranı
w	Mevcut Su Miktarı
ΔG	Serbest Enerji Değişimi
ΔH	Entalpi Değişimi
ΔS	Entropi Değişimi

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Endüstriyel Atıkların Geopolimerler Eldesinde Kullanılabilirliği ve
Karakterizasyonu

Abdulkadir BAKIRDÖVEN

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

137 + xvi Sayfa

2021

Danışman : Prof.Dr.Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR

Bu çalışma ile farklı endüstriyel atıkların geopolimer eldesinde kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla termik santrallerin atığı olan uçucu külden yararlanılarak oluşacak malzemeler için farklı süreler, sıcaklıklarda ve oranlarda deneysel işlemler gerçekleştirilmiştir. Sodyum hidroksit ve sodyum metasilikat alkali çözeltilerinin geopolimer eldesindeki etkinliği farklı oranlar kullanılarak incelenmiştir. Kayısı reçinesi, kayısı kabuğu, bentonit ve kilin geopolimer eldesinde kullanımı ve etkilerine bakılmıştır. Elde edilen farklı özellikteki geopolimerlerin karakterizasyonu XRD, FTIR, SEM analizleri ile yapılmıştır. Bu analizler ile yapıdaki fonksiyonel gruplar amorf ve kristal yapılar belirlenmiştir. TiO_2 'in geopolimer yapı üzerindeki etkisi incelenip, fotokatalitik özelliği araştırılmıştır. Aynı çalışma kapsamında kinetik modeller incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonrasında TiO_2 ile etkin yapıların fotokatalitik etki gösterdiği, yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonrasında % 80 nin üzerinde metilen mavisi giderimi hesaplanmıştır. Elde edilen geopolimerlerin fiziksel dayanımı yüksek olanların yapı malzemesi olarak kullanılabileceği, adsorban karakteri yüksek olan örneklerin ise özellikle atık gideriminde kaplama malzemesi olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Endüstriyel Atık, Geopolimer, Kompozit, Sentez, Karakterizasyon.

ABSTRACT

M.S. Thesis

USABILITY AND CHARACTERIZATION OF INDUSTRIAL WASTES IN GEOPOLYMERS PRODUCTION

Abdulkadir BAKIRDÖVEN

Inonu University

Institute of Science

Department of Chemical Engineering

137 + xvi pages

2021

Supervisor: Prof.Dr. Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR

The purpose of this study, it is aimed to investigate the usability of different industrial wastes in geopolymer production. For this purpose, experimental processes were carried out for materials to be formed by using fly ash, which is the waste of thermal power plants, at different times, temperatures and ratios. The efficiency of sodium hydroxide and sodium metasilicate alkali solutions in obtaining geopolymer was investigated using different ratios. The use and effects of apricot resin, apricot shell, bentonite and clay in obtaining geopolymer were examined. XRD, FTIR and SEM analyzes were used for the characterization of the obtained geopolymers with different properties. After these analyzes, functional groups in the structure, amorphous and crystal structures were determined. The effect of TiO₂ on the geopolymer structure was examined and its photocatalytic property was investigated. Kinetic models were examined within the scope of the same study. After the studies, it was determined that the structures active with TiO₂ exhibited photocatalytic effect and fit the pseudo second order kinetic model. After the adsorption experiments, over 80% methylene blue removal was calculated. It has been determined that the geopolymers obtained can be used as building material with high physical strength, and the samples with high adsorbent character can be used as coating material, especially in waste removal.

KEYWORDS: Industrial waste, Geopolymer, Composite, Synthesis, Characterization.

1. GİRİŞ

Günümüz dünyasının en önemli yapı malzemesi betondur. Yüksek mekanik dayanıma ve stabiliteye sahip olmasından dolayı yıllık 10 milyar tondan fazla beton üretimi olduğu bilinmektedir. Dünya üzerinde çimento endüstrisindeki karbondioksit (CO_2) oranı tüm endüstriyel üretim sonucu oluşan karbondioksitin %9'unu içermektedir, bu yüzden genelde küresel ısınmanın gizli sorumlusu olarak tanımlanır [1,2]. Portland çimentosunun (OPC) üretimi esnasında yalnızca sera gazı salınmaz aynı zamanda büyük miktarda toz açığa çıkarak yoğun bölgesel hava kirliliğine de neden olur. Beton üretiminde kullanılan çimentonun CO_2 salınımı sonucu çevreye olumsuz etkileri görülmektedir. Beton ve benzeri yapı malzemelerinin oluşturduğu çevresel problemlerin azaltılması ve sürdürülebilirlik açısından alternatif yapı malzemelerinin üretilmesi için çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Bu araştırmalarda umut verici sonuçlar elde edilmiştir, standart betonun yani OPC'nin yerini alabilmesi yada birlikte kullanımı için öngörülen ürünlerden birisi Geopolimerdir [3].

Geopolimer, elde edilen inorganik polimeri tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Genellikle alüminosilikatlar veya fosforik asit aktivatörleri ile kullanılır. Geopolimerlerin kullanım yerleri Si/Al oranına göre farklılık gösterir. Ancak Si/Al oranında 3'ün üzeri spesifik çalışmalar için kullanılmaktadır [3].

Geopolimer sıradan portland çimentoya kıyasla çevre dostu bir alternatiftir. OPC'de matris oluşumu ve mukavemeti sağlamak için kalsiyum silikat hidrat yapılar kullanılmaktadır. Geopolimer ise gerekli yapısal gücü alümino silikat polikondenzasyonundan almaktadır [2]. Portland çimentonun sebep olduğu CO_2 salımı geopolimer üretim prosesinde bulunmaz. Ayrıca üretim sırasında yüksek sıcaklıklara çıkmaya ihtiyaç duyulmamaktadır. Ve en önemlisi uçucu kül, cüruf gibi endüstriyel atıkların içerdikleri yüksek oranda alüminosilikat sayesinde ana bileşen olarak kullanılmasıdır. Ayrıca benzer şekilde alüminosilikat içeren metakaolin, cam atıkları, tarım endüstrilerinin yan ürünlerinin külleri(hindistan cevizi,pirinç kabuğu, küspe gibi..), ferrokorom cürufu, kırmızı kil ve beton yıkım atıkları katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. [4].

Geopolimer esaslı yapı bileşenleri son yıllarda başarıyla kullanılmıştır; kolonlar, kirişler, kiriş sütun eklemleri, istinat duvarları, kaldırımlar, prekast köprü güverteleri bunların arasındadır [5].

Klasik beton düşük ısı iletkenliğine sahip yanmaz bir malzemedir. Bu nedenle beton yüzeyler ek bir tedbir alınmasa dahi açık ateş altında yüksek dayanım gösterirler. Geopolimer standart beton yani Portlant çimentoya göre daha yüksek sıcaklıklara dayanabilmektedir, bununla birlikte daha dayanıklı, daha ucuz ve daha düşük enerji gereksinimi içerir [6].

21. yüzyılda artan enerji ihtiyacını karşılamak için nükleer çalışmalar ve nükleer enerji kullanımı hızla gelişmektedir, bununla birlikte radyo aktif nükleer atıkların giderimi büyük bir sorun haline gelmiştir. Uluslararası Atom Enerji Ajansı (IAEA) nükleer atıkların immobilizasyonu için, katılaşma, gömme, kapsülleme, depolama yöntemleriyle radyoaktif etkilerden korunmanın mümkün olduğunu açıklamıştır [7,8]. Yapılan çalışmalar ışığında Na ve K bazlı geopolimerin nükleer ve diğer tehlikeli atıkların immobilizasyonu için portland çimentosundan daha iyi bir stabilizasyon sağladığı bilinmektedir [9,10].

Geopolimer malzemeler kompozit yapılar oluşturabilmektedir. Polivinil alkol lifleri ve nano silika ile geliştirilmiş güvenlik ve sürdürülebilirliğe ek olarak, sentezlenmiş grafenden geopolimer kompozitler oluşturulabilir [11,12].

Bu çalışmada endüstriyel atıklardan, termik santral atığı olan uçucu kül'den geopolimer eldesi amaçlanmıştır. Alkali aktivatör olarak farklı konsantrasyonlarda NaOH ve farklı miktarlarda Na_2SiO_3 çözeltilerinden faydalanılmıştır. Katkı maddesi olarak fotokatalitik etkinin belirlenmesi amacı ile TiO_2 ; daha bağlayıcı bir yapı elde etmek amacı ile kırmızı kil, kayısı çekirdeği kabuğu; geopolimer üzerindeki gözenekliliğe etkisini incelemek amacı ile reçine; katalizör etkisini ve bağlayıcılığını araştırmak amacıyla bentonit, NaAlO_2 , CaO , Al_2O_3 , CaCl_2 , SiO_2 kullanılmıştır.

İlk kademe olarak 1M, 3M, 5M, 7M, 10M, 12M NaOH çözeltileri üzerinde kullanılan uçucu külün, etkisi belirlenmiştir. Denemeler başlangıçta düşük molarite değerlerinden başlatılarak, gözlemlenen etkiler sonucunda elemeler yapıp, bu eleme sonucu kalan malzemelerle yüksek ve optimize edilmiş molarite değerlerinde çalışmalar ilerlemiştir. Sonrasındaki aşamalarda yüksek konsantrasyon değerlerinde ilave edilen katkı maddelerinin etkisi belirlenmiştir. Geopolimer eldesinde karışım hazırlandıktan sonra

farklı kürleme teknikleri kullanılmıştır. Numunelerin bir kısmı laboratuvar koşullarında numune kaplarına dökülerek kurumaları beklenirken bir kısmında etüvde 50 ve 70° C 'de kürleme tekniği ile kurumaları incelenmiştir. Bütün numuneler elde edilip kodlandıktan sonra uygun şartlarda saklanmıştır.

Elde edilen örneklerin mikroyapıları ve yüzey özelliklerinin belirenmesi için farklı yöntemlerden faydalanılmıştır. Mikroyapıların belirlenmesi amacı ile XRD ve SEM analizi, yapı içerisindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR analizleri yapılmıştır. Yüzey zelliklerinin belirlenmesinde fotokatalitik etki ve adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik alışmalarda TiO₂ içeren ve içermeyen iki örnek alınarak karşılaştırılmıştır. Deneyler laboratuvar ortamında ve gün ışığında Temmuz ayı içerisinde metilen mavisi giderimi için yapılmıştır. Elde edilen bütün örneklerin adsorban olarak değerlendirilebilirliğinin belirlenmesi için metilen mavisi ie adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Geopolimerler numunelerin su dayanımını ölçmek için 7,14 ve 28 günlük testler uygulanmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda gerekli grafikler çizilmiş ve fotokatalitik etkinin TiO₂ içerikli örnekte daha fazla olduğu belirlenmiştir. Yalancı birinci mertebe, yalancı ikici mertebe ve Elovich kinetik modeline uyum çalışmaları sonrasında yalancı ikinci kinetik modele 0,999 R² değer ile ulaşılmıştır. Adsorpsiyon alışmaları sonucu elde edilen örneklerin % 85 in üzerinde metilen mavisi giderimi sağlanmaktadır.

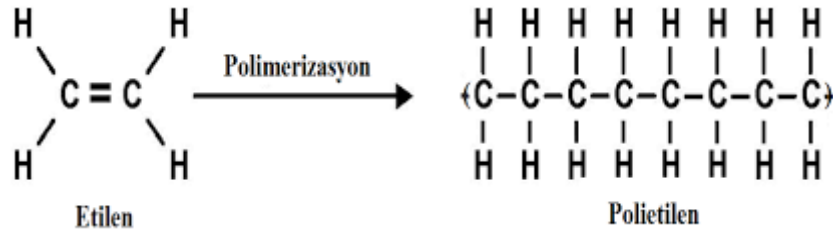
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Polimerler

Polimerler, çok fazla sayıda benzer veya benzer olmayan atomik yapıların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir şekilde bağlanmasıyla oluşan uzun zincirli moleküllerdir, farklı bir ifade ile yüksek molekül ağırlığına sahip bileşiklerdir.

Polimerler yapı olarak doğal veya sentetik olabilmektedir. Doğal polimerlerin yapısal modifikasyonu sonucunda oluşan polimerler yarı sentetik polimer olarak isimlendirilir. Yarı sentetik polimere örnek olarak doğal selüloz yapısından elde edilen rejenere selüloz oluşumu ve benzer selüloz oluşumunun türevleri örnek verilebilir.

Sentetik polimerler genelde, çok fazla sayıda tekrar eden, "mer" veya "monomer" ismi ile adlandırılan basit ve küçük birimlerden oluşmaktadır. "Poli", Latin kökenli bir kelimedir anlamı ise çok sayıda demektir "mer" sözcüğü ile birleşmesiyle, yüksek molekül ağırlığına sahip moleküllerin isimlendirilmesinde kullanılmaktadır. En temel sentetik polimerlerden olan polietilen örneği bu tanımı açıklamak için kullanılabilir.



Şekil 2.1 Etilen monomerinden Polietilen oluşumu.

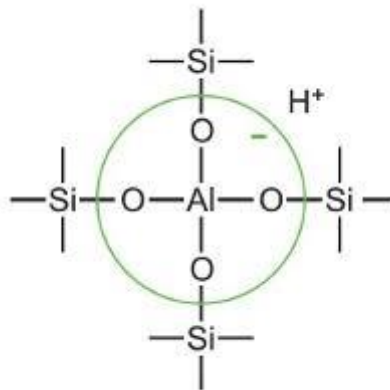
Yukarıda Şekil.2.1'de görülmekte olduğu üzere, etilen monomerinin polimerizasyonu ile içerisinde bu monomerden çok sayıda bulunan polietilen molekülü elde edilmiştir. Polimerizasyon derecesi "n" ile gösterilir ve polimer zincirdeki monomer sayısını ifade etmektedir. Polimerizasyon derecesi, n , 10.000 ve üzeri değerlere çıkabilir. Molekül ağırlıkları yaklaşık 500-600 bandında olan polimerler "oligomer" olarak ifade edilir.

Bir polimerin fiziksel özelliklerinin yeterli seviyede olabilmesi için molekül ağırlıklarının 10^4 'ün üzerinde olması gerekmektedir, Molekül ağırlığı 10^6 ve daha büyük olan polimerler için "yüksek polimer" ifadesi de kullanılmıştır.

Organik polimerler yapı olarak temelde karbon atomu başta olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içermektedir. Polimer zincir üzerindeki dizilmiş atomların hepsi birbiri ile aynı yapıda ise bu tür polimerler "homozincir", farklı tür atomlar içerir ise "heterozincir" polimerler olarak isimlendirilir. Her atom polimer ana zinciri üzerinde yer alıp kararlı yapılar oluşturamaz, atomların ana zincir üzerinde yer alabilmesi için en az iki değeriğe sahip olması gerekmektedir. Hidrojen ve halojenler polimer ana zincir üzerinde yer alamazlar sebebi ise değerlikleridir.

Polimer zincir üzerinde kararlı yapılar oluşturmanın değeriği dışında diğeri bir koşulu ise ana zincir atomlarının arasındaki bağ enerjisinin yeterli düzeyde olmasıdır. Örnek olarak, organik polimerlerin birçoğunda ana zincir olarak karbon homozincir görülmektedir. Karbon-Karbon bağ enerjisine bakıldığında 80 kcal/mol olup yeterli kararlılığı sağlamıştır. Bu durum ile birlikte Oksijen-Oksijen 34 kcal/mol iken Azot-Azot 37 kcal/mol bağ enerji değeriğine sahiptir, enerji değeriği düşük olduğu için bu tip atomlardan homozincir polimer oluşturulamaz.

İnorganik olan polimerlerde, ana polimer zincirde karbon atomunun yerine, periyodik tablodaki IV-VI grup elementleri yer almaktadır. Si, Ge, B, P ve diğeri elementler homozincir ya da heterozincir yapılar oluşturmaktadır. Doğal ve sentetik zeolitlere tipik bir örnek olarak Şekil 2.2'deki inorganik polimer gösterilebilir.



Şekil 2.2 Polimer silikatın temel yapısı.

Genelde ana zincir üzerindeki bağ enerjileri, inorganik polimerlerde organik polimerlere göre daha yüksek olduğu görülür. Bu duruma örnek olarak Bor-Oksijen bağ enerjisinin 119,3 kcal/mol olduğu, aynı şekilde Silisyum-Oksijen bağı için de bu değerin 89,3 kcal/mol olduğu görülür. Yüksek bağ enerjisine sahip olduğundan bu tür polimerler, yüksek ısıya ve yüksek mekanik dayanıma sahip olmaktadır.

Polimerler yapısına göre de sınıflandırılabilir. Tek bir monomer biriminin ardı ardına tekrarlanması ile oluşan polimerlere "homopolimer" adı verilir. Eğer bir polimer iki monomerin karışmasından meydana geliyorsa "kopolimer" adı verilir ve aşağıda örnekleri verildiği gibi 3 farklı , (a) ardışık ; (b) blok ve (c) gelişigüzel(düzensiz) şekil de olabilmektedir.

(a) Ardışık:

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A- (Örnek: Stiren-Maleikanhidrit)

(b) Blok:

-A-B-B-B-A-B-B-B-A-B-B-B-A- (Örnek: Stiren-İzopren)

(c) Gelişigüzel(düzensiz) :

-A-A-B-A-B-B-B-A-A-B-A-A-B- (Örnek: Stiren-Metilmetakrilat)

"Graft" kopolimer ise, ana zincire farklı tek tür bir monomerlerin yan grup olarak tekrarlı bir şekilde bağlanması sonucunda oluşur.

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-

|

|

B

B

(Örnek: Stiren -Metilmetakrilat)

|

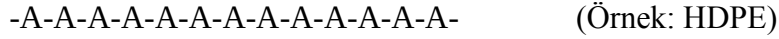
|

B

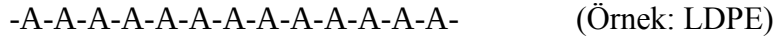
B

Polimerler bağlanma şekillerine göre aşağıdaki gibi olabilirler ; (a) doğrusal ; (b) dallanmış; (c) çapraz bağlı .

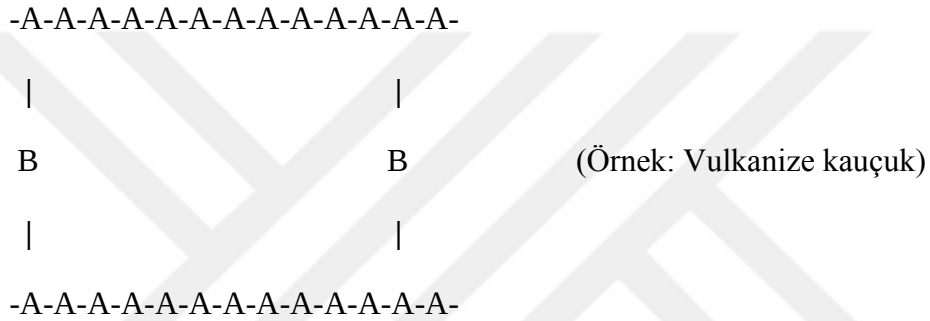
(a) Doğrusal :



(b) Dallanmış:



(c) Çapraz bağlı:



Sentez yöntemlerine göre de polimerler sınıflandırılabilir. Örnek olarak, ester oluşumunda olduğu gibi kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenen polimerlere "kondenzasyon polimerleri" denir. Gerçekleşen bu sentez reaksiyonu monomerdeki çift bağın açılması ve monomerlerin birbirlerine zincir halkarı benzeri katılması sonucu oluşan polimere "zincir" veya "halka" polimeri denir.

Bir kimyasal reaksiyonun sıcaklık ve basınç sabitken kendiliğinden gerçekleşebilmesi için, Gibbs serbest enerjisinin azalmasına ihtiyaç duymaktadır. Serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) ile gösterilmektedir. Bunlar arasındaki bağıntı şu şekilde ifade edilir;

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.1.1)$$

ΔG	Serbest Enerji Değişimi
ΔH	Entalpi Değişimi
ΔS	Entropi Değişimi
T	Sıcaklık

Formülden de görüleceği gibi ΔG 'nin negatif olacağı üç farklı durum vardır:

- * İç enerji azalırken (ΔH negatif, ekzotermik), entropi artmalıdır (ΔS pozitif).
- * İç enerjinin arttığı bir durum varsa (ΔH pozitif, endotermik), entropi $T \cdot \Delta S > \Delta H$ olacak biçimde artmalıdır (ΔS pozitif).
- * Entropinin azaldığı durumda (ΔS negatif) iç enerjide de $\Delta H > T \cdot \Delta S$ olacak biçimde azalması gerekir (ΔH negatif, ekzotermik).

Bu üç mekanizma dikkate alındığında, makromoleküllerin oluşabilmesi için üçüncü mekanizma dikkate alınmalıdır. Uzun polimer zincirlerin makromolekül oluşturma olasılığı düşüktür, buna karşın gelişi güzel dağılmış monomerlerinki daha yüksektir. Bundan dolayı monomerden polimere geçiş sırasında entropide bir artış (ΔS , negatif) olmaktadır. Polimerizasyonun gerçekleşebilmesi için sistem yüksek enerjili durumu terk edip alçak enerjili duruma geçmektedir. Yani tüm polimerizasyon reaksiyonlarının ekzotermik olduğu ifade edilebilir.

Kondenzasyon polimerleri birbirlerine benzer ya da farklı yapıya sahip polifonksiyonel monomerlerin, genelde küçük bir molekül çıkararak reaksiyon vermesi sonucu oluşur. Monomerlerin polifonksiyonel olması buradaki en önemli koşuldur. "OH", "COOH", "NH₂", vb. benzeri fonksiyonel gruptan iki ve fazlasını bulunduran monomerler amidleşme, esterleşme vb. reaksiyonlara girerek, genelde H₂O, NH₃, CO₂, N₂, vb. küçük moleküller ortaya çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluşturmuş olurlar.

Poliüretanların elde edildiği ve kaprolaktam halka açılması gibi, küçük moleküllerin çıkışı olmaksızın, monomerlerin doğrudan katılması şeklinde ilerleyen polimerizasyon reaksiyonları da genelde polikondenzasyon sınıfına girer. Örnek olarak, doğrusal poliester oluşumu, doğrusal poliamid oluşumu, poliüretan oluşumu, kaprolaktam halka açılması, vb.

Doğrusal polimerlerin sentezlenmesi için iki fonksiyonel grup taşıyan monomerlerin polikondenzasyon reaksiyonu vermesi gerekir.

Polikondenzasyon polimerizasyonu reaksiyonlarına "basamaklı reaksiyon" da denmektedir. Bu polimerizasyon temelde şöyle gerçekleşir, monomerler birleşerek, dimerleri oluşturur, monomerler tekrar dimerlerle birleşerek trimerleri oluşturur bu şekilde zincir boyu gitgide uzar.

Zincir polimerizasyonu ile kondenzasyon polimerizasyonu arasındaki en önemli fark budur.

Bu türde farklı uzunluktaki polimer zincirlerinin boyunu uzatma ve büyüme olasılıkları aynıdır. Polimerizasyon başlatıldıktan belirli bir süre sonra molekül ağırlığı yaklaşık olarak 10.000 'e ulaşınca, ortamda bulunan monomerlerin tamamına yakın bir bölümü reaksiyon vermiştir.

Polikondenzasyon reaksiyonlarının farklı bir özelliğide reaksiyonların tersinir durumda olmasıdır. Reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin ortamdan uzaklaştırılmasından sonra reaksiyon polimer yönüne kayarak ürünün molekül ağırlığını yükseltir. Benzer şekilde reaksiyona girecek olan fonksiyonel grupların, oluşacak ürüne göre eşdeğer miktarlarda kullanılmaz ise ürünün molekül ağırlığı düşük olacaktır. Polikondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin molekül ağırlığı yaklaşık olarak 20.000 - 50.000 arasındadır. Fakat özel koşullarda daha yüksek molekül ağırlıkları elde edilebilir. Bu özel duruma örnek olarak Arayüzey Polikondenzasyonu (500.000) örnek verilebilir.

Burada birbiri ile karışmayan çözücülerde (örnek olarak biri su diğeri ise organik bir çözücü) çözülmüş monomer ara yüzeyde polimerleşir. Oluşan bu polimer ara yüzeyden, sürekli bir şekilde çekilerek uzaklaştırılır ve böylelikle yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilmektedir [13,14].

2.2 Geopolimer

V.D. Glukhovsky tarafından, alkali aktive edilmiş malzemelerin yani bugünkü ismi ile geopolimerlerin üzerine temel yapısal araştırmalar 1940'lı yıllardan beri birçok üniversitenin fen bilimleri enstitüsünde gerçekleştirilmiştir ve gerçekleştirilmeye devam etmektedir. Bu alanda birçok çalışma farklı bölgelerde ve farklı bilimsel kollarda yapılmıştır, Doğu Avrupa, Fransa, Finlandiya, Ukrayna, Avusturalya, Yeni Zelanda ve Eski Sovyetler Birliği çalışma yapılan bölgelerden bazılarıdır. Fakat ilk defa geniş kapsamlı bir çalışma 1970'de, İngiltere'deki Yapı Araştırma Kuruluşunda başlatılmıştır.

Davidovits geopolimer ismini 1978'de ilk olarak açıklamış ve sınıflandırmıştır, o günden itibaren geopolimer alanında birçok çalışma yapılmıştır. Davidovits'in geopolimer ismini uygun görmesinin en önemli nedeni ise geopolimer oluşumu sırasında meydana gelen reaksiyonun termoset polimerlerin kondanzasyonu yani polikondenzasyon reaksiyonuna yüksek benzerlik göstermesidir [15].

Geopolimer doğal kayaç yapısı benzeri özellik göstermektedir. İçerik olarak alüminyum oksit ve silisyum oksit bileşiklerini bulunduran doğal mineraller kullanılmasıyla, alkali bir ortam oluşturularak jeolojik olarak oluşmuş kayaç benzeri yapısal malzemeler üretilmiştir. Geopolimer üretimi için, temelde amorf kil ve benzeri malzemelerin kullanılması ile polimerize silikat veya alüminosilikat içerikli bileşiklerin yüksek alkali ortamda sentezlenmesine dayalı bir sistem kullanılmaktadır.

Davidovits ise, geopolimeri üç boyutlu alümina-silikat temelli bir bağlayıcı olarak da tanımlamıştır. Geopolimerler katı formdaki alümina-silikat ile yüksek konsantrasyondaki sıvı alkali hidroksit veya silikat çözeltisinin birlikte reaksiyonu sonucu oluşmaktadır, aynı tip geopolimer malzemeler için farklı farklı isimler kullanmışlardır [16].

Düşük sıcaklıklı alüminosilikatlar [17], alkali aktive edilmiş betonlar [18] , inorganik polimer beton [19], alkali bağlı seramikler [20], ve hidroseramikler [21] gibi birçok isim kullanılmaktadır [22].

Geopolimerlerin kullanımı ve özelliklerinin çoğu bilimsel alanlarda araştırılmaktadır, mühendislik, mineroloji, organik kimya, fizikokimya benzeri alanlar bunlara örnek gösterilebilir. Geopolimerlerin çok geniş bir uygulama alanı vardır.

Bunlar özellikle, yangına karşı dayanıklı malzeme üretimi, dekoratif eserler, seramik çeşitleri, çimento ve beton üretimi, altyapı ve tamir bakım için kompozit yapılar, radyoaktif ve zehirli atık maddelerin bertarafı ve değerlendirilmesi gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır [23].

Geopolimerler yapısal olarak kristal veya amorf yapılı olabilmektedirler. Amorf alüminosilikatlardan oluşan, yüksek seviyelerde mekanik dayanım özelliği gösteren, düşük oranda rötire değerleri(büzülme-çatlak), yüksek sıcaklara ve yangına dayanımı ve düşük enerji maliyeti benzeri özellikler göstermektedir.

Alternatif ürün üretmek ve "Green chemistry" kapsamında ürün arayışı birçok araştırmada; uçucu kül, yüksek fırın cürufu benzeri yapay puzolanların aktive edilmesi sonucunda ortam sıcaklıklarında veya yüksek sıcaklıklarda geopolimer üretmiş oldukları çalışmalar bulunmaktadır.

Davidovits (OPC)'yi alkali aktive edilmiş kalsiyum silikatlar olarak adlandırmıştır. Bu nedenle bazı araştırmacılar geopolimer için alkali aktive edilmiş bağlayıcılar isminin kullanılmasının daha uygun olduğunu düşünmektedir. Geopolimer ifadesi ise gerçek geopolimer için yani zeolit ile birlikte yarı kristal karakteristik yapı oluştuğunda kullanılmalıdır, diğer bir ifade ile doğal oluşmuş yapılar için kullanılmalıdır görüşüne sahiptirler.

Geopolimer prosesi yapı olarak bir füzyon sinterleme veya eritme işlemi benzeri bir proses değildir, tam bir polimerleşme sürecidir. Bu duruma bağlı olarak yakıt tüketimi ve CO₂ salımı olarak benzerlerinden çok daha avantajlı konumdadır. Yüksek alkali ortamda Si-O-Al ve Si-O-Si kovalent bağ oluşumları ile birlikte polimerizasyon süreci ilerler.[16]

"Çevre dostu, düşük maliyetli alkali çimentolar, portland çimentolarla benzer ve hatta daha iyi tutunma özellikleri göstermesi, portland çimentosuna karşın umut verici bir alternatiftir" (Fernández-Jiménez ve diğerleri 2006) [24].

2.2.1 Geopolimerin çevresel etkileri

Geopolimer betonların son birkaç on yılda bu kadar hızlı popülerlik kazanmasının önde gelen nedenlerinden biri, üretimiyle ilişkili düşük karbon ayak izidir. Kalsiyum karbonat karbonatlaşma ihtiyacının ortadan kaldırılması ve fırın yakma, döner fırın gereksinimlerinin azaltılması, OPC'ye kıyasla üretilen ton başına (Geopolimer çimento) GPC üretiminde yaklaşık % 80'lik CO₂ emisyon azalması sağlar [25-28].

Uçucu kül endüstriyel bir atık ürün olduğundan, kullanımı ile ilişkili karbon emisyonlarını azaltmıştır. Metakaolin bazlı geopolimerler için hesaplanan CO₂ emisyonları, kaolinden metakaoline geçiş sırasında salınan CO₂'ye dayanmaktadır.

Saf kaolin kilinden metakaolin yapmak için gerekli ısı işleminden ve aktivatör çözeltisinin üretimi ile ilişkili emisyonlardan, hem NaOH hem de sodyum silikat çözeltisinin üretiminde CO₂ emisyonlarının çok yüksek olduğu tahmin edilmektedir.

1: 1 oranında, bir ton üründe, bir ton CO₂ salımı ile sonuçlanır. Ancak klor-alkali işleminde NaOH, HCl ile birlikte üretildiği için, belki de bu durum dikkate alınarak toplam CO₂ salınımının NaOH için azaltılması gerektiği öne sürülmektedir [26].

2.2.2 Geopolimer kimyası (Davidovits'in terminolojisi)

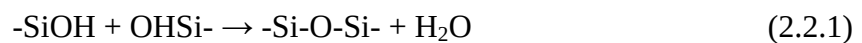
"Geopolimer" terimini icat eden Davidovits de kendi geopolimer terminolojisini oluşturmuştur. Başlangıçta sadece bazı araştırmalarda kullanılsa da, daha sonra literatürde oldukça yaygın olarak bahsedilmektedir. Davidovits, çeşitli bileşimlerdeki alkali silikatlar için aşağıdaki terminolojiyi kullanır: [23]

siloxo : -Si-O- birimi bir poli (siloxo) (-Si-O-Si-O-) makromolekülünde yer alır.

siloksonat : alkali-silokso birimi, alkali Na, K, Li, Ca içerir.

silanol : poli (siloxo) makromoleküllerinde bulunan -Si-OH yan veya uç gruplarından meydana gelir.

İki silanol grubunun (-SiOH + OHSi-) kondenzasyonu, aşağıdaki kondenzasyon reaksiyonu yoluyla bir siloksan grubu olan Si-O-Si oluşumu ile sonuçlanır: [23]



Aşağıdaki ampirik formül, alkali aktivasyon yoluyla oluşan alüminosilikat bağlayıcıyı temsil etmek için kullanılır [23,29,30,31]:



M, tek değerlikli bir katyonu (K^+ , Na^+) ifade etmektedir,

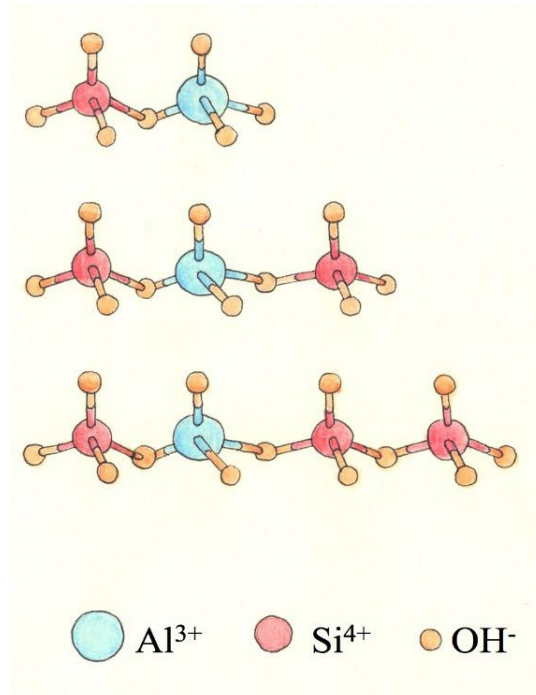
n, polikondensasyon derecesidir,

z, bağlayıcı içindeki Si / Al oranına bağlı olarak 1, 2, 3 veya daha yüksektir ve

w, mevcut su miktarını tanımlar.

Davidovits, poli (sialat) terimini kullanarak hem Si hem de Al içeren amorf ve yarı kristalin 3D yapılarını adlandırdı; sialate, alkali silikon-okso-alüminatın kısaltmasıdır.

Oksijenlerin köprülenmesiyle birbirine bağlanan alternatif olarak bağlı SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral yapıdaki sialate ağını ifade eder. "Poli (sialatlar), oksijen ile IV-fold(katman) koordinasyonunda Si_4^+ ve Al_3^+ içeren halka ve zincir polimerlerinden oluşur" [29]. Elde edilen her Si / Al oranı ($z = 1, 2, 3, > 3$) için isimlendirme geliştirilmiştir [19,23].



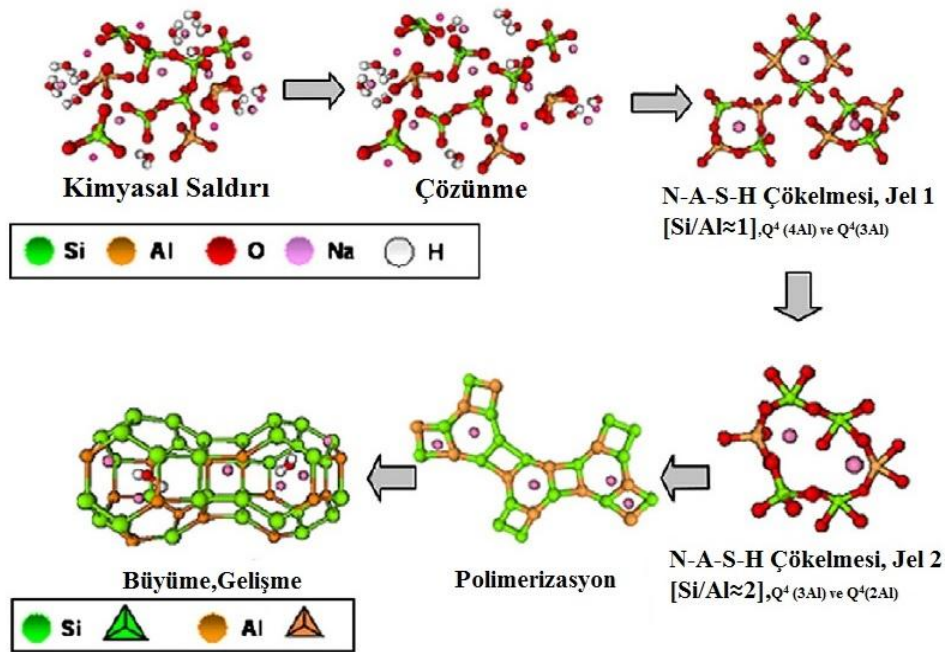
Şekil 2.3 Alüminyum ve silisyum bağ yapıları, $Z = 1$ (üst), $Z = 2$ (orta) ve $Z = 3$ (alt) olan sialat sistemlerin şeması [25].

$z = \text{Si}:\text{Al} = 1$	sialate, poly(sialate)	$(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-)$
$z = \text{Si}:\text{Al} = 2$	sialate-siloxo, poly(sialate-siloxo)	$(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)$
$z = \text{Si}:\text{Al} = 3$	sialate-disiloxo, poly(sialate-disiloxo)	$(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)$
$z = \text{Si}:\text{Al} > 3$	sialate link, poly(sialate-multisiloxo)	

Davidovits'in terminolojisi, gerçekte olduğundan farklı olarak, tek boyutlu bir yapıyı göstermesi nedeniyle genel olarak kabul edilmemektedir; yapı üç boyutludur [8,32,33]. Ayrıca tartışmaya neden olan, yalnızca tamsayı Si / Al oranlarını ($z = 1, 2, 3$) hesaba katmasıdır [34].

Glukhovsky'nin erken geopolimerizasyon modelinden bu yana, dünyanın dört bir yanından gelen yoğun araştırmalar ve teknolojik gelişmeler sayesinde reaksiyon mekanizmalarının birçok ayrıntısı ortaya çıkmıştır. Zeolit sentezi bilgisi, Magic Angle Spinning (NMR'nin farklı bir türü)'den yapısal veriler - Nükleer Manyetik Rezonans (MAS-NMR) ve Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopundan (SEM) mikroyapısal veriler ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisinden (EDS) bir çok veri elde edilmiştir.

Geopolimer çimentoların reaksiyon mekanizmaları, yapısı ve bileşimi ile ilgili yeni bilgiler ortaya çıktıkça, yapı modeli de gelişmiştir [35-37]. Şekil 2.4'de Geopolimerizasyon sürecinin yeni modellerinden biri gösterilmektedir.

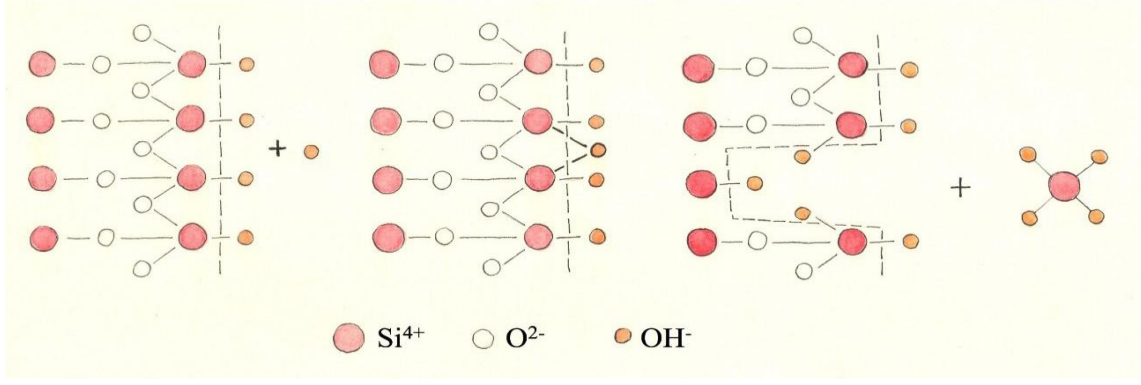


Geopolimerizasyon modellerinin çoğu bir dizi doğrusal süreci tasvir ederken, gerçekte durumun böyle olmadığını belirtmek önemlidir. İlk karıştırmanın ardından, geopolimerizasyon boyunca belirli parametreler altında farklı reaksiyonlar gerçekleşebilir. Bazı reaksiyonlar o kadar hızlı gerçekleşir ki kendiliğinden olduğu kabul edilir. Pek çok kişi, NMR ve SEM verilerini kanıt olarak göstererek, geopolimerizasyon mekanizmalarının yanı sıra farklı hammaddelerden üretilen geopolimer yapının temelde aynı olduğuna ve sentez koşullarının esas olarak reaksiyonların kinetiğini etkilediğine inanılmaktadır [35,26]. Geopolimerizasyonda kaynak malzemenin ve aktive edici çözeltilerin bileşimsel özellikleri, karışım oranları, su içeriği, kürlenme koşulları, vb., reaksiyon ürünleri, kinetikler üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir [35].

Geopolimerizasyonun ilk adımı çözülmedir. Bir alkali hidroksitin sudaki ayrışması son derece ekzotermiktir ve sulu çözelti içinde alkali metal katyonları (M^+) ve hidroksit anyonlarının (OH^-) ayrışması ile sonuçlanır. Toz haline getirilmiş bir alüminosilikat kaynağı eklendiğinde, negatif yüklü hidroksil anyonlar, Si-O ve Al-O kovalent bağları ile yerinde tutuldukları partikül yüzeyinde pozitif yüklü Si^{+4} veya Al^{+3} katyonlarına hızla adsorbe olur [26].

Amorf silika tipik olarak yüzeyde, hidroksil iyonlarının sığması için yeterince büyük olan oksijen iyonları arasındaki boşlukların bulunduğu "açık bir yapıya" sahiptir [38]. Adsorbe edilmiş OH^- iyonlarının varlığı, Si^{+4} e varana kadar kaynak materyaldeki kovalent bağları zayıflatır veya Al^{+3} iyonu çözelti içine çekilir. Daha sonra OH^- iyonları ile hızla hidrolize edilerek Si-OH ve Al-OH grupları oluşturulur ve bunlar daha sonra $[Si(OH)_4]$ ve $[Al(OH)_4]$ - monomerler dahil olmak üzere çeşitli türlere yol açar. [38]

Bir Si veya Al katyonunun çıkarılması, daha sonra daha fazla hidroksil iyonu tarafından saldırıya uğrayan diğer bağlı katyonların açığa çıkmasına neden olur. Şekil 2.5'de, silika çözünmesinin şematik bir temsili göstermektedir.



Şekil 2.5 Hidroksil iyonları (OH^-) içeren suda silika çözünme şeması [37].

Silika çözelti içinde çözülürken, kristal veya amorf formda herhangi bir yüzey üzerinde çok ince bir şekilsiz çözülebilir silika tabakasının biriktiği yerde bir eşzamanlı çökeltme reaksiyonu meydana gelir. Bununla birlikte, yüksek pH'ta çözünme, biriktirme ve çözelti, arzu edilen Si monomerleriyle (ve varsa Al monomerleri) hızla aşırı doymun hale gelir.

Geopolimerizasyon söz konusu olduğunda çözünmenin meydana gelme hızı ve derecesi çok önemlidir. Çünkü daha sonraki reaksiyonların tonunu belirler, daha hızlı çözünme tipik olarak daha hızlı bir ayar süresine ve bazı durumlarda daha yüksek bir basınç dayanımına yol açar [39]. Oluşan reaksiyon derecesi (α) ne kadar yüksekse, reaksiyon ürünleri oluşturmak için o kadar fazla Si ve Al kullanılabilir ve bu da daha yoğun bir matrisle sonuçlanır.

Alüminosilikat partiküllerinin çözünme oranlarını, Si ve Al'nin çözünürlüğünü etkileyen faktörler arasında [37,40,16,38,41,131];

- Çözünen çözeltinin pH'ı,
- Partikül boyutu ve yüzey alanı,
- Katının kristallik derecesi,
- Na^+ , Ca^{++} iyonları vb. gibi ağ değiştiricilerin varlığı,
- Çözünmüş Si varlığı ve solüsyonda yetersiz doymunluk derecesi,
- Katı parçacığın önceki mekanik, ısı veya su işlemi,
- Sıcaklık ve basınç,
- Karıştırma süresi yer almaktadır.

2.2.3 Geopolimerizasyon

Geopolimerizasyon, amorf alüminosilikatların bir alkali hidroksit veya silikat çözeltisi ile, amorf ile yarı kristal arasında üç boyutlu tetrahedral koordineli alümina ve silika matrisi oluşturmak için yeniden düzenlenmesi ve yeni bir form oluşturması işlemidir.

Geopolimer çimentolar tipik olarak, uçucu kül veya metakaolin gibi toz haline getirilmiş katı bir alüminosilikat kaynağının bir karışımından ve genellikle çözünmüş silis içeren bir alkali hidroksitten (burada alkali genellikle sodyum veya potasyumdur) oluşan bir "aktive edici" çözeltiden üretilir. Geopolimerizasyon, çözünme ile başlar, bunu daha sonra üç boyutlu bir tetrahedral alüminosilikat matrisine sertleşen bir alüminosilikat jelin çökmesi ve çekirdeklenmesi izler [26].

Esasen, hidrasyon OPC için ne ise geopolimerizasyon GPC için odur. Geopolimerizasyonu anlamak, OPC ve GPC sistemleri arasındaki aşırı farklılıkları göstermeye yardımcı olması açısından önemlidir. Ek olarak, sistem parametrelerinin nasıl değiştirilebileceğini anlamak için temel bir geopolimerizasyon anlayışı gereklidir.

Geopolimerizasyon kinetik, mikro yapı, taze ve sertleşmiş özellikleri etkiler. Geopolimer çimentolar, silika bazlı bir çerçevenin çözünmesine ve polikondensasyonuna dayandığından, aşağıdaki bölümlerde tartışılacak olan silikanın davranışını anlamak önemlidir. Ralph K. Iler, silikat kimyası dünyasında bir öncüdür ve alkali ile aktive edilmiş simanlarla (diş dolgularında yapıştırıcı) ilgili makalelerde yaygın olarak atıfta bulunulan Silika Kimyası, Silika ve Silikatların Kolloid Kimyasının yazarıdır. [37], [42]

"Su eşsiz bir sıvı olduğu için amorf silika da eşsiz bir katıdır " (Iler, K. R. 1979) [37].

Iler, silikanın polimerizasyonunda üç ana aşamayı listeler; [37]

1. polimerizasyon
2. büyüme
3. jelleşme / çökme

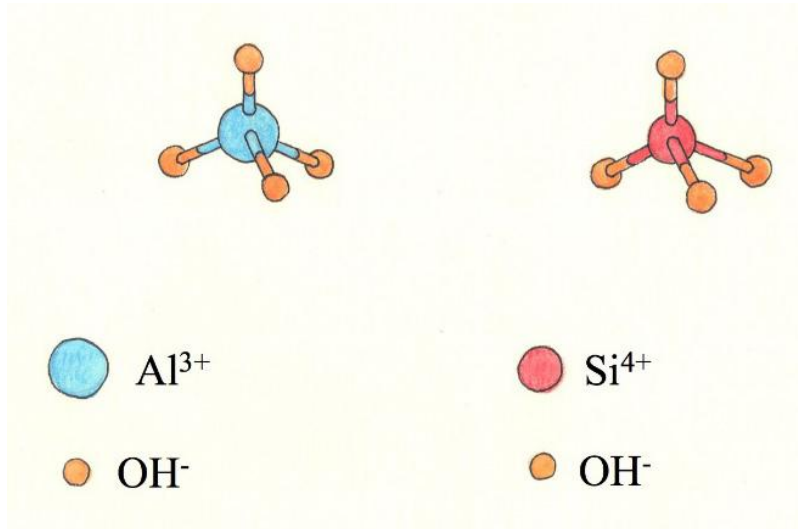
Bununla birlikte, "[silisin] polimerizasyon mekanizmasının herhangi bir organik sisteminkinden tamamen farklı olduğuna" dikkat etmek önemlidir. [28] Bir "silikon" un, organik grupları (örneğin CH_3 , C_2H_6 , C_6H_5) bağlayan Si-O-Si bağlarından yapılan inorganik-organik bir polimer olduğu da not edilmelidir. Bunlar, geopolimerleri oluşturan inorganik polimer bağlarından (örneğin, Si-O-Si, Si-O-Al) büyük ölçüde farklıdır.

Geopolimerizasyonun ilerleyiş süreçleri 6 ayrı başlık altında incelenir bunlar;

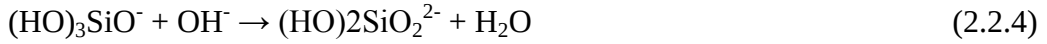
1. Monomerlerin Türleşmesi
2. Polikondenzasyon
3. Oligomerin ve Polimerlerin Türleşmesi
4. Jelleşme ve Çökelme
5. Reorganizasyon (Yeniden birleşme)
6. Sertleşme

2.2.3.1 Monomerlerin türleşmesi

Si ve Al katyonları çözündükten sonra, sistemin dengeye ulaşmasına bağlı olarak farklı sorunlar ortaya çıkar. Çözelti içinde silikanın türleşmesi hiçbir şekilde basit değildir. Silikanın çözünürlüğünü ve dolayısıyla hem silika hem de alümina sisteminin türleşmesini anlamak için, önce silikanın dengeye ulaştığı süreçleri tanımlamak gerekir. Çözeltideki silika son derece kararsızdır ve pH, çözelti konsantrasyonu gibi değişen koşullara karşı çok hassastır. Silika türleri, dengede çözelti içinde birçok farklı biçimde bulunabilir. Ancak Si ve Al monomerlerinin hızla çözelti içinde çözünmesi ve geopolimerizasyonun kaotik ve dinamik bir süreç olması dengeye ulaşılmasına izin vermez. Çözeltideki silika tahmin edilemez olabilir ve sistem sürekli değiştiği için herhangi bir zamanda türleşmesini etkileyebilecek birçok değişkeni izole etmek zordur. Weng ve Sagoe-Crentsil, Livage'ın kısmi şarj modelini (PCM) kullanmıştır [43].



Şekil 2.6 Al (OH) 4 - ve Si (OH) 4 tetrahedronlar.



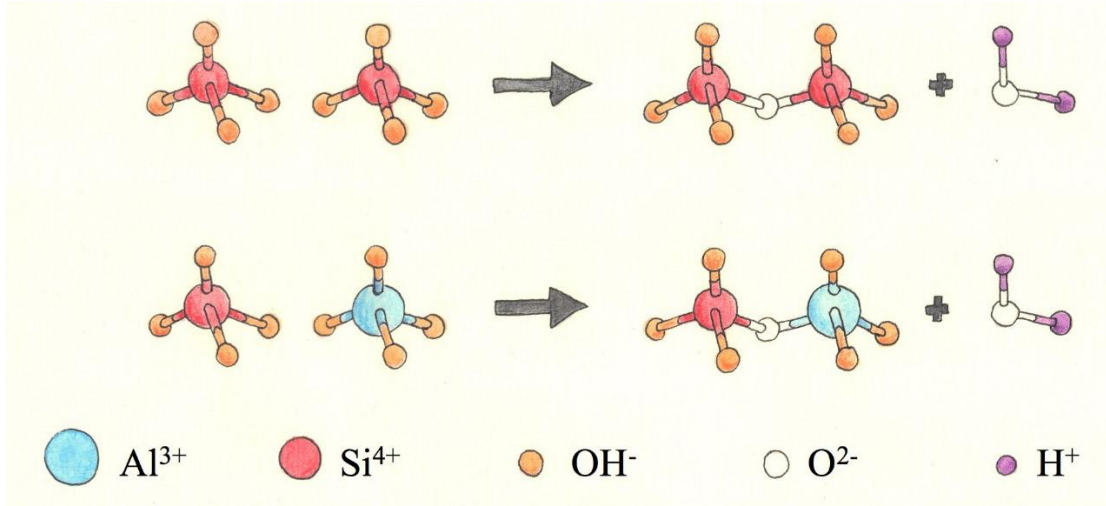
Şekil.2.6'da $[(\text{HO})_2\text{SiO}_2]^{2-}$ ve $[(\text{HO})_3\text{SiO}]^-$ standart geopolimer oluşumu pH'ından daha yüksek pH'ta bulunan başlıca Si türleri olarak belirlenmiştir. $[(\text{HO})_2\text{SiO}_2]^{2-}$ türleri, $[(\text{HO})_3\text{SiO}]^-$ türlerine kıyasla polimerize olmaya daha az yatkın oldukları bilindiği için bu şekil önemlidir [24,41]. Yüksek pH'daki başlıca Al türlerinin $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ olduğu bulunmuş, ancak North ve Swaddle'ın araştırmasında, Si / Al oranı çok yüksek olduğunda çözelti içinde serbest $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ bulunmamıştır. Bu da diğer yüksek Si türleri ile yüksek pH'ta hızla yoğunlaştığını göstermektedir [44].

Çözeltide bulunan monomerik türlerin yanı sıra, çeşitli Si ve Al kombinasyonlarını içeren oligomerik ve polimerik türler de vardır. Bu daha büyük türler, bir sonraki bölümde ele alınacak olan polikondansasyon reaksiyonları yoluyla oluşturulur.

2.2.3.2 Geopolimerin polikondenzasyonu

Çözünürlük, bir çözücü içindeki bir çözünen maddenin doyma konsantrasyonunun bir ölçüsüdür. Doygunluk, çözünen bir maddenin çözünme ve çökelme hızı eşit olduğunda meydana gelir; bu, sisteme daha fazla çözünen eklenirse, çözünmüş konsantrasyon veya çözelti konsantrasyonu sabit kaldığı anlamına gelir. Çok yüksek pH gibi belirli koşullar altında süper doyma mümkündür. Çözünme ve çökelme kinetik süreçlerdir (yani, zamana bağlıdır) ve bu nedenle hızları ile ölçülür. Geopolimerizasyon, kondenzasyon reaksiyonlarının meydana gelmesinden önce, geopolimerizasyonun bir sonraki adımı olan aşırı doymuş bir Si ve Al monomer çözeltisi gerektirir.

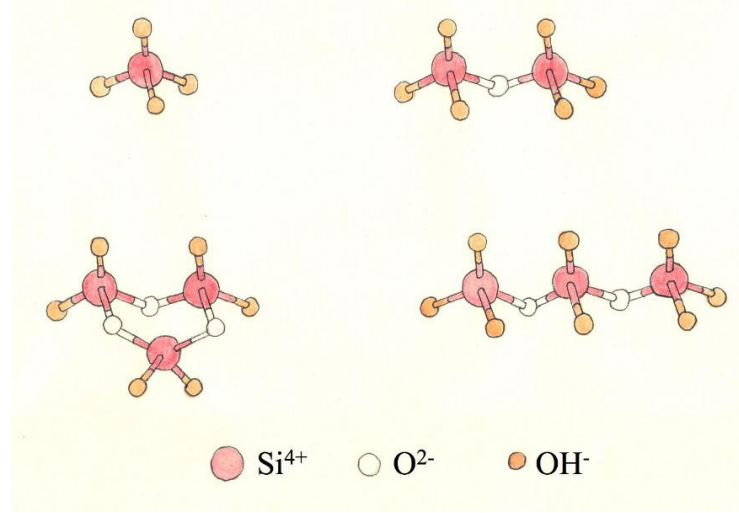
Kondenzasyon, iki farklı monomer üzerindeki iki veya daha fazla OH grubunun bir oksijen bağı (oksijen köprüsü olarak da bilinir) oluşturmak için birlikte yoğunlaşması ve böylece bir su molekülünü serbest bırakması durumunda meydana gelir. İki silanol grubu (SiOH) arasındaki temel bir kondenzasyon reaksiyonu aşağıda denklem (2.2.5)'de ve Şekil 2.7 'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Monomerler arasındaki kondenzasyon reaksiyonları.



İler, polimerizasyonu “aynı bileşimde bir polimer oluşturmak için monomer birimlerinin birbirine bağlanması” olarak tanımlar [37]. Bununla birlikte, bu durumda polimerizasyonun gerçekleşmesi için, önce kondenzasyonun meydana gelmesi gerekir. Tekrarlanan kondenzasyon işlemiyle polimerizasyon teknik olarak IUPAC'a göre "polikondenzasyon " olarak adlandırılır [45]. Bununla birlikte, polimerizasyon, kondenzasyon ve polikondenzasyon, literatürde sıklıkla birbirinin yerine kullanılır. İki monomerin polikondenzasyonu bir dimer verir. Başka bir monomer eklenirse, trimer, vb. olarak adlandırılır. Dimerler, trimerler vb. düşük polimerler olarak kabul edilir ve toplu olarak, İler'in çapı 5 nm'den küçük partiküller olarak tanımlandığı Şekil 2.8 'de gösterilenler oligomerler olarak adlandırılır. [37]



Şekil 2.8 Bir monomer (sol üst), dimer (sağ üst), döngüsel trimer (sol alt) ve trimer (sağ alt) örneği.

Yüksek pH'ta oligomerler oluşturmak için monomerlerin hızlı polikondensasyonu, spontan homojen çekirdeklenme olarak da bilinir. Davidovits, geopolimerizasyonun "kondenzasyon yoluyla, adım adım, monomerlerden dimerler, trimerler ve daha yüksek moleküllere evrildiğini ve poli (siloksonat) Si-O-Si-O -nın polimerik kovalent bağına sağladığını belirtir. Poli (sialat) Si-O-Al-O ve poli (sialat-disilokso) Si-O-Al-O-Si-O-Si -şeklindedir [23].

Aşırı doymuş bir çözelti içinde yüksek pH değerinde, polimerizasyon, kendi aralarında silikat türlerine kıyasla, özellikle alüminat ve silikat türleri arasında çok hızlı gerçekleşir bu nedenle, reaksiyon genellikle oda sıcaklığında tespit edilemez.

Küçük oligomerler (veya çekirdekler), monomerik silikanın biriktirilebildiği ve daha daha büyük oligomerlerin oluştuğu yüzeyler sağlar. Yüksek pH'ta, monomerler çok hızlı bir şekilde 1-2 nm boyutlu parçacıklara polimerize olabilir; bu süreç o kadar hızlı gerçekleşir ki kendiliğinden gerçekleştiği düşünülmektedir. Büyük oligomerler bazen makromoleküller veya polimer molekülleri olarak adlandırılır. Bir makromolekülün çapı en az bir boyutta, 1 ile 1000 nm arasına ulaştığında, molekül koloidal bir parçacık olarak kabul edilir [38,39]. Genel olarak, tüm türlerin çapı 1 nm'den küçükse çözelti olarak kabul edilir, çap 1 ile 1000 nm arasındaysa ve sistem hala akışkansa sol(kolloidal çözelti) olarak adlandırılır; Katıya dönüştüğünde buna jel adı verilir [45,46].

Silika, iç Si-O-Si bağlarını maksimize edecek ve dıştaki kondanze olmamış OH gruplarını minimize edecek şekilde polikondaze yoğunlaşma eğilimindedir. Bu eğilim,

daha fazla monomer eklendikçe boyut olarak büyüyen tetramer gibi halka yapıları ile sonuçlanır. Bu partiküller, içeride susuz SiO_2 ve dış kısımda SiOH 'den oluşmuştur ve küresel olma eğilimindedir [37].

7'nin üzerindeki pH değerlerinde, zayıf polimerler, Ostwald olgunlaşması nedeniyle hızla kolloid boyutuna büyür. Ostwald olgunlaşması, daha küçük partiküllerin çözünmesi ve daha büyük partiküller üzerinde çökmesi olgusudur, bu da daha büyük polimerize alüminosilikat türler ve sistemde daha az, daha küçük oligomerik türlerle sonuçlanır [47].

Daha küçük kristaller çözünürken (daha yüksek çözünürlükleri nedeniyle), daha büyük bir partikülün etrafındaki alanlara kıyasla yüksek konsantrasyonlu yerel bir alan oluştururlar. Bu konsantrasyon farkı, daha küçük olana kadar daha büyük kristal bölgesinde bir çökme reaksiyonunu yürütür.

Kristal tamamen çözülür ve çözelti konsantrasyon farkı ortadan kaldırılır. Yukarıda belirtilenden daha büyük bir parçacık varsa, o zaman aynı şey tekrar olacaktır [48].

2.2.3.3 Oligomerlerin ve polimerlerin türleşmesi

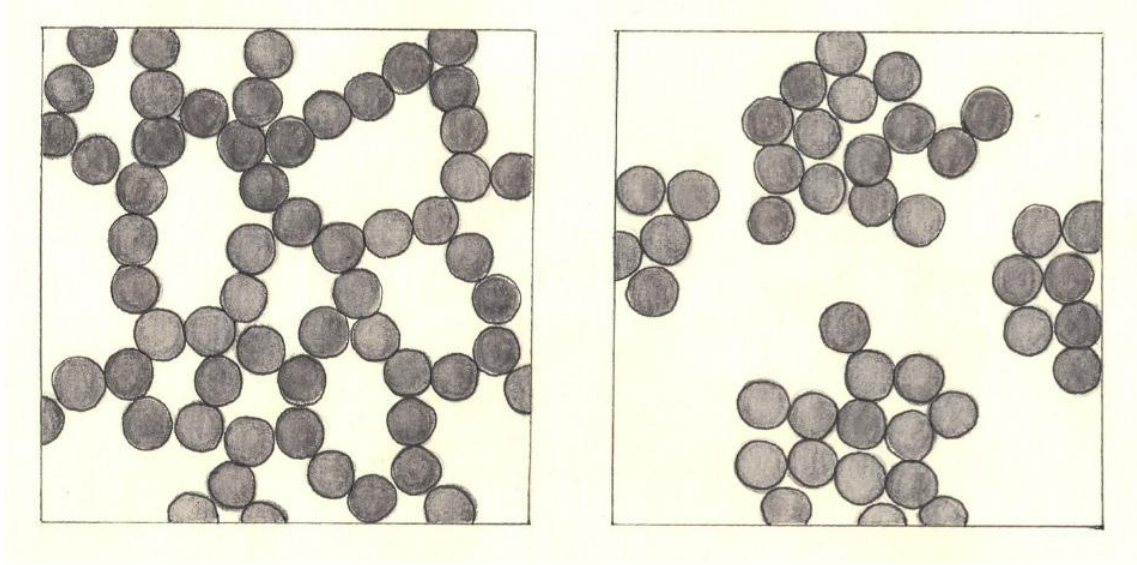
Bir alüminosilikat malzemenin çözülmesinin erken aşamalarında, çözelti içinde hem Si hem de Al monomerleri mevcuttur. Tetrahedral Al monomerleri $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, Si monomerlerinin polikondensasyonunda izomorfik ikame denen şeyde yer alır. Çözeltideki alüminosilikatların kesin spesifikasyonunun, ilk olarak reaksiyon parametreleri belirtilmeden miktarının belirlenmesi çok zordur. Değişen çözünme oranları ve karıştırmanın başlangıcında çözelti içinde çözülebilir silikanın varlığı veya yokluğu, herhangi bir zamanda türleşme üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Alüminat ve silikat türleri arasındaki kondenzasyon kinetik olarak çok düşük Si / Al oranına sahip sistemlerinde bile kendi aralarında sadece silikat türlerinin kondenzasyonu tercih edilir [47,49]. Çözeltideki alüminyum, diğer alüminyum ile bağlanma eğiliminde olmayacak, ancak bir Si monomeri veya diğer alüminosilikat türleri ile bağlanmayı tercih edecektir. Bu durum, Lowenstein'in kaçınma ilkesi ile açıklanmaktadır; bu, Al-O-Al bağlarının, aralarındaki oksijen köprüsünün kararlı olmaması nedeniyle her iki Al iyonunun tetrahedral olarak koordine edilmesi durumunda asla termodinamik olarak tercih edilmediğini belirtir [50]. Bununla birlikte, Oelkers ve diğerleri, tek başına metakaolinin NaOH ile reaksiyona girmesi gibi, Si / Al 1'e çok yakın olduğunda Al-O-Al bağının

varlığını bulmuşlardır; çözünür silikanın yanı sıra daha yüksek bir Si / Al mevcudiyeti tipik olarak hiçbir zaman Al-O-Al bağlarının oluşumuna neden olmaz [40]. MAS-NMR ayrıca Si-O-Al bağlarının Si-O-Si bağlarından yaklaşık 100-1000 kat daha hızlı oluştuğunu da göstermiştir, bu nedenle Al içeriği priz süresini etkilemektedir [44]. Daha yüksek alkalite ve daha yüksek Al içeriğine sahip geopolimerlerde hızlı sertleşme görülmektedir. Bu kalorimetri ölçümü (reaksiyon sonrası açığa çıkan enerjilerden yola çıkarak ölçüm yapıyor) ile desteklenmiştir [41].

Yüksek pH'ta (10-14), $[Al(OH)_4]^-$ tetrahedranın, aynı koşullar altında Si tetrahedradan başka türlerden negatif yüklü OH gruplarını çekme olasılığının daha yüksek olduğunu belirlemek için kısmi yük modelini (PCM) kullanılmıştır. Bu Al türlerinin daha fazla olduğu anlamına gelir. Al türlerinin daha yüksek aktivitesi nedeniyle kondenzasyon reaksiyonlarına katılma olasılığı yüksektir. Bunun nedeni, $[Al(OH)_4]^-$ 12-14 pH'da başlıca Al türleri olarak bulunmuş ve dört hidroksil grubuna sahip olmasıdır, burada bu pH'ta ana Si türleri $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ ve $[SiO(OH)_3]^-$, sırasıyla iki veya üç hidroksil grubuna sahiptir [43]. $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ 'nin $[Al(OH)_4]^-$ ile yoğunlaştırılması dimer veya trimerler gibi küçük oligomerler verir. $[SiO(OH)_3]^-$ 'ün $[Al(OH)_4]^-$ ile yoğunlaştırılması bir alüminosilikat verir, bu daha sonra alüminat türleri üzerindeki tüm hidroksil grupları tüketilene kadar $[Al(OH)_4]^-$ ile reaksiyona girerek genellikle daha büyük oligomerler veya polimerlerle oluşturur. Bu nedenle, genel olarak, $[SiO(OH)_3]^-$ konsantrasyonu, geopolimer ağının oluşum hızını belirleyecektir ve $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ 'nin $[SiO(OH)_3]^-$ 'e oranı pH'a bağlıdır [41].

2.2.3.4 Jelleşme ve çökeltme

Davidovits, bir polimerin "belirli boyut ve moleküler ağırlığa sahip bir makromolekül" olduğuna, bir jelin ise "çözülmemiş boyuta sahip belirsiz bir amorf bileşiği gösterdiğine" dikkat çeker [23]. Çözeltideki Si'nin bir çözelti olarak mı kalacağını, bir jel ağında bir araya toplanıp toplanmayacağını veya pH, sıcaklık, konsantrasyon, vb. gibi bir çökelti oluşturmak için pıhtılaşacağını belirlemede rol oynayan birçok faktör vardır [37]. Şekil.2.9'da bir jel ile çökelti arasındaki farkın iki boyutlu bir modelini göstermektedir.



Şekil 2.9 Bir jelin iki boyutlu şematığı ve sonrasında çökelti oluşumu [37].

"Mikrojel oluşumu ile bir çökelti oluşumu arasındaki fark, bir mikrojel bölgesinde, üç boyutlu ağdaki silika parçacıklarının konsantrasyonunun, çevreleyen çözeltideki ile aynı olmasıdır, ancak bir çökeltinin kum(toprak) veya agregalarında konsantrasyonu çevreleyen sıvıdan daha yüksektir " North, M. R., & Swaddle, T. W. (2000) [37].

Kristal büyümesi genellikle çekirdeklenme ve parçacık büyümesi adı verilen iki farklı faz olarak tanımlanır. Çekirdeklenme, bir çözeltideki moleküller, agrega denilen şeyde rastgele bir araya geldiğinde meydana gelir. Bu, faz sınırlarında veya heterojen çekirdeklenme adı verilen parçacık yüzeylerinde meydana gelebilir veya homojen çekirdeklenme adı verilen çözelti içinde kendiliğinden meydana gelebilir. Parçacık büyümesi, yeterli molekül bir kristal oluşturmak için bir araya geldikten sonra gerçekleşir. Oldukça aşırı doymuş bir çözeltide çekirdeklenme, partikül büyümesinden daha hızlı gerçekleşir ve bu da bir kolloid ile sonuçlanabilir; oysa daha az aşırı doymuş bir solüsyonda partikül büyümesi daha hızlı gerçekleşir ve bu da partiküllerin daha büyük büyümesine izin verir. Monomerik türlerin aktivitesinin, jelleşme veya çökme meydana gelmesiyle büyük ilgisi vardır [51]. Isı, bir çözünen madde içindeki çok düşük çözücü konsantrasyonlarının yanı sıra parçacık büyümesini de teşvik edebilir [52]. Parçacıklar koloidal parçacıklardan daha büyük hale gelirse, çökme eğilimi gösterirler. pH'ın, çökmenin jelleşmesinin meydana gelip gelmediği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu da gösterilmiştir; burada kümelenme, daha yüksek pH'ta daha fazla meydana gelme eğilimindedir ve daha düşük pH'ta jelleşme daha fazla meydana gelir [24]. Çözünmüş

Si'nin varlığı ayrıca bir jel veya çökeltinin oluşup oluşmayacağını da etkileyecektir. Sonunda parçacıklar birbirine bağlı kafes benzeri bir yapı oluşturmak için birlikte yoğunlaşır, burada çözelti içindeki iyonik türlerin kararsızlığı katı bir üç boyutlu matris oluşana kadar azalır [24].

"Geopolimerlerin ilk sertleşmesi, çözünme hızı, alüminosilikat türlerinin kondenzasyon ve çökeltme hızı tarafından aşıldığında gerçekleşecektir." Duxson, P. (2005) [40].

Hammadde işleme koşulları, çözeltinin bileşimi ve reaksiyon koşulları gibi sürekli bir ağın oluşması için geçen süreyi birçok faktör etkileyebilir [26].

2.2.3.5 Reorganizasyon (Yeniden birleşme)

" Alkali çözelti içinde bulunan anyonik silikat türlerinin değişkenliği, çözelti içinde gözlenen yapıların, katılaşma üzerine oluşan katı fazları tam olarak temsil etme ihtimalinin düşük olduğu anlamına gelir." Provis, J. L.(2005) [53].

Polikondensasyondan önce çözeltideki türleşmenin anlaşılması önemlidir. Çünkü ayarlanan zamanın ne zaman meydana geleceği vb. hakkında ipuçları verecektir. Bununla birlikte, yukarıdaki alıntıya göre, başlangıç konsantrasyonları ve türleşme, reaksiyon ürünlerinin nihai bileşiminin göstergesi olmayabilir.

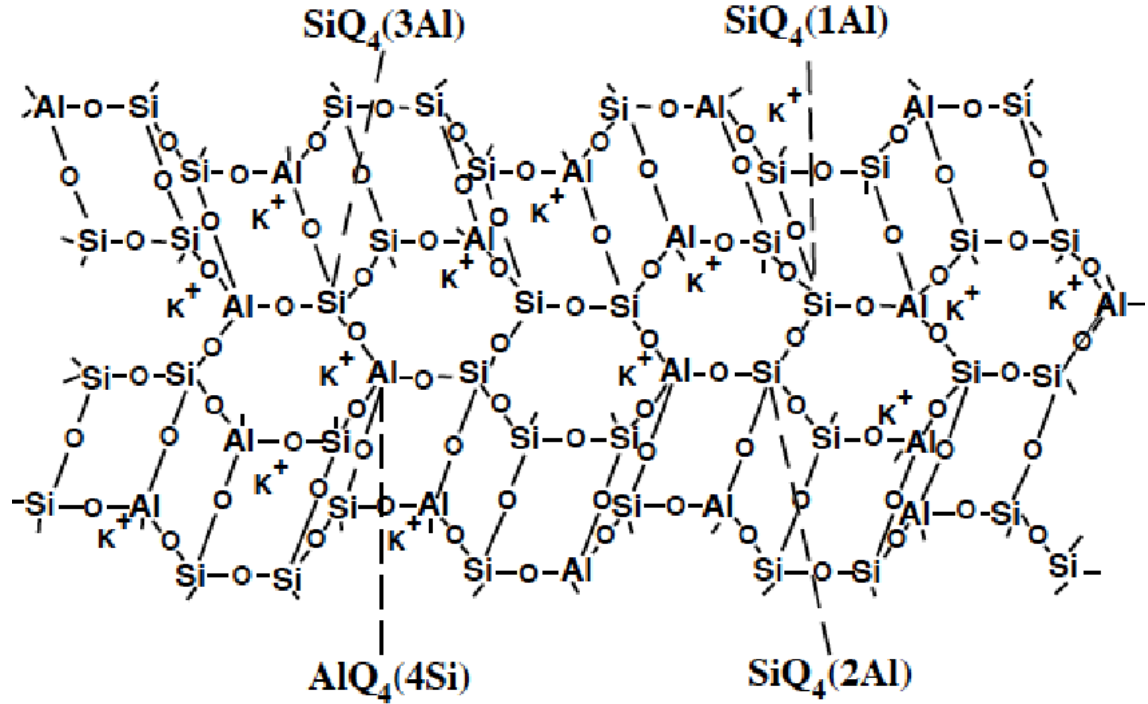
İlk sertleşme bir kez gerçekleştiğinde, sistemin değişkenliği tipik olarak, bağların ve dolayısıyla yoğunluğun olduğu çoklu aşama şeklinde yeniden sıralama ve yeniden düzenlemeye izin verir, dallanma ve ağ oranı her aşamada artar. Literatürde bu aşamalar tipik olarak "jeller" olarak adlandırılır. Genel olarak, ilk jel, varlığı başlangıç setini işaret eden, yarı kararlı, Al açısından zengin bir jeldir.

Al-O bağlarının Si-O bağlarından daha kolay kırıldığı bulunmuştur ve bu nedenle bu ilk jelin Si / Al değeri genellikle 1 civarındadır, bu da Si-O-Si bağlarının oluşmadığı alternatif Si ve Al tetrahedral anlamına gelir [24,36].

2.2.3.6 Sertleşme

Sinerez(bir jelden bir sıvının atılması) veya bir sıvının bir jelden dışarı atılması, jel ağı yoğunlaşmaya devam ederken meydana gelir ve çözünme sırasında başlangıçta

tüketilen su dışarı atılır ve sonunda alüminosilikat matrisin sertleşmesine yol açar. Dışarı atılan su jelin gözeneklerinde bulunur ve iki fazlı bir su sistemi ve alüminosilikat bağlayıcı oluşturur [54]. Sistemde bağlı suyun varlığına ilişkin bazı çelişkili kanıtlar vardır, ancak literatürün çoğu, nihai üründe bağlı su bulunmadığını ve sadece jel gözenekleri içinde bulunduğunu bildirmektedir [54].



Şekil 2.10 K-bazlı geopolimerin yapısının şeması [25].

80 MAS NMR, nihai alüminosilikat ürününün çapraz bağlı AlO_4 ve SiO_4 gruplarından oluştuğunu ve bağ oluşturmayan O grupları içermediğini ve büyük olasılıkla jelin yüzeylerinde bulunan yalnızca birkaç hidroksil grubundan oluştuğunu göstermiştir [26].

2.2.4 Geopolimerlerin kullanım alanları

Günümüz ihtiyaçlarının karşılanmasına yönelik geopolimer ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar geopolimeri yıllar içinde belirli bir değere taşıyıda, geopolimer yön değiştirerek geopolimer kompozit sistemlerde büyümeye hızla devam etmektedir.

Geopolimerler genel olarak; yapı ve inşaat, havacılık sanayisinde, otomotiv sanayisinde, metalurjide, plastik endüstrisinde, atık yönetiminde, yapıların güçlendirilmesinde, sanat ve dekorasyonda, refrakter ürünlerde, yanmaz yüksek teknoloji uygulamalarında kullanılmıştır. Geopolimerlerin kullanım alanları, kullanan firmalar ve kuruluşlarla ilgili bazı bilgiler kronolojik olarak aşağıda verilmiştir.

Eski Mısır'da M.Ö. 3600 yılında bağlayıcı olarak mezar heykelleri ve seramik yapımında kullanılmıştır. Mısır'daki ilk üretim bol silis bulunduran buğday arpa ve kamış küllerinin kullanılmasıyla başlamıştır. Ancak 1970'ler den sonra daha fazla yönelim görülmüştür [19].

1985'ten günümüze kadar, Fransız ve İngiliz nükleer santralleri, tesislerini, 500 °C 'ye kadar ısıl güvenlik koruması sağlayan, tozsuz sızdırmazlık etkisi olan geopolimer malzemeden kullanmışlardır.(*Sofiltra-Camfil patent*)

Yıllar içinde geopolimer malzemenin, endüstriyel binaların ve tesislerin 1200 ° C'ye kadar termal korumasını sağlaması elde edilmiştir. Hüls AG (Dynamit Nobel) ve Willig lisans alarak, "mineral plastik" olarak bilinen TROLIT-WILLIT malzemesini icat etmişlerdir.

1986'dan beri ise Fransız havacılık şirketi Dassault Aviation, Rafale savaş uçağının geliştirilmesinde geopolimer kalıp ve aletler kullanmışlardır.

Ayrıca, Northrop Aviation şirketinin yeni bir ABD Hava Kuvvetleri bombardıman uçağı için tasarlanmış karbon / APC2 kompozitinin imalatında kullanılan bir geopolimer kompozit takım prototipi (kendinden ısıtılabilir karbon / SiC / geopolimer kompozit) üretilmiştir.

Havacılık uygulamaları (Airbus) ve SPF Alüminyum işleme için yüzden fazla alet ve parça teslim üretilip kullanılmıştır.

Grand Prix sezonu 1994 ve 1995 sırasında, Benetton-Renault Formula 1 Spor Arabası, karbon / geopolimer kompozitten yapılmış benzersiz bir termal kalkan tasarladı. Michael Schumacher'in iki kez dünya şampiyonluğu kazanmasına yardımcı oldu. Bugün hala, çoğu Formula 1 takımı geopolimer kompozit malzemeler kullanıyor.

Uçak kabini ve kargo iç mekanları için ilk yanmaz kumaş laminat olan geopolimer Kompozit, 18 Kasım 1998'de Atlantic City, NJ, ABD'de, Federal Havacılık İdaresi

sponsorluğunda Uluslararası Uçak Yangın ve Kabin Güvenliği Araştırma Konferansı'nda tanıtılmıştır [19].

Pechiney firması, sıvı halde aşındırıcı alüminyum / lityum (Al / Li) alaşımlarının güvenli dökümü için Geopolimer refrakter malzemeler geliştirdi (*Justia Patent, patent no: 5851677, Patent Tarihi: 22 Aralık 1998*).

All American Racers (Dan Gurney'nin ekibi), benzersiz tasarımı ve kalıplanmış karbon geopolimer kompozit gövdeden geçen egzoz sisteminin daha sofistike bir tasarım ile geliştirmiştir (Eagle 1999).

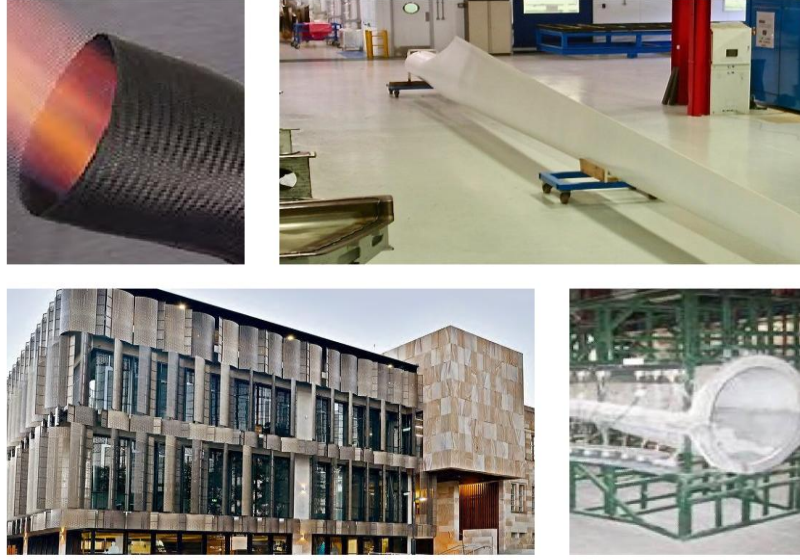
Ayrıca Porsche'da , geopolimer kompozit bir egzoz borusu sistemi geliştirmiş ve patentini almıştır (*Porsche PCT Patenti, 2004*).

Kaya bazlı geopolimer çimentoların geosentezi, Avrupa multidisipliner BriteEuram endüstriyel araştırma projesi GEOCISTEM'in hedefiydi. Zehirli Elemanların Zararsız Stabilizasyonu için Uygun Maliyetli GEOPolimerik Çimentolar adlı proje, kısaca GEOCISTEM, Ocak 1994'te başladı ve Haziran 1997'de tamamlandı.

Proje, öncelikli olarak tehlikeli ve toksik atıkların uzun vadeli muhafazası ve uranyum madenciliği atıklarıyla (eski Doğu Almanya'daki WISMUT sahaları) yüksek derecede kirlenmiş sahaların restorasyonu için ekonomik geopolimerik çimentolar kullanarak stabilize etmeyi amaçlamaktadır. Bu teknoloji, dekantasyon havuzlarından gelen zehirli, tehlikeli ve radyoaktif çamurların ve su arıtma tesislerinden gelen macunsu atıkların (filtre kekleri) kapsüllenmesi ve uzun vadeli muhafazası için güvenli ve kanıtlanmış bir yöntem sağlayabilmektedir. Bu teknoloji şu anda Almanya'da BPS Engineering tarafından uygulanmaktadır.

Brisbane West Wellcamp Havalimanı (BWWA), Toowoomba, Queensland, Avustralya, Wagners şirketi tarafından geliştirilen ve Earth Friendly Concrete (EFC) olarak bilinen geopolimer betonun, yüksek eğilme mukavemeti, düşük büzülme ve işlenebilirlik özellikleri nedeniyle havalimanı için çok uygun olduğu görülerek inşası yapılmıştır [19].

Geopolimerler, sıfıra yakın su tüketimi, vakum kararlılığı ve termal yorgunluğa direnç gibi Ay ve Mars ortamlarının ihtiyaçlarını doğal olarak karşılayan benzersiz özelliklere sahiptir. Bu durum geopolimer malzemenin daha geniş alanlara yayılabileceğini göstermektedir [55].



Şekil 2.11 Geopolimerden üretilmiş bazı kompozit yapılar [23].

Stratejik ve büyük ekonomik değere sahip olan bu çalışmalar, köklü şirketlerce yürütülmekte (Şekil 2.11'de bu çalışmalardan bazılarının sonuçları görülmektedir) ancak içerik bilgisi paylaşılmamaktadır. Saint-Quentin (France) 8-10 Temmuz 2019 tarihleri arasında düzenlenen "Geopolymer camp" adındaki konferansta geopolimer üzerine çalışan ve patent alan bir çok firma ve bilim insanı da katılmıştır. Bunlardan bazıları ve çalışma alanları şu şekildedir;

BASF(Geopolimer harç ve bağlayıcı), Milliken Infrastructures USA (Geopolimer harç ve bağlayıcı), ASK Chemicals(Bağlayıcı sistemler), Wagners Australia (uçucu kül / cüruf geopolimer beton altyapıları), Pyromeral Systems France(uçak ve otomotiv sanayi için yüksek sıcaklıklara dayanıklı Geopolimer kompozit), Éire Composites Ireland (Geopolimer kompozit ile büyük kompozit yapılar, rüzgar gülleri üretimi), Airbus France (Uçak kanadı için geopolimer karbon kompozit üretip patentini almıştır), Schlumberger France (Petrol sahaları için borular), Rockwool Australia (geopolimerin taş yünü olarak kullanarak yalıtım malzemesi üretimi), NU-Core A2FR China (Geopolimer yanmaz kompozit paneller), INOMAT Germany(yangına dayanıklı geopolimer boya), Nova Lignum Netherlands(geopolimer kompozit cephe kaplamaları), NanoVoltai cs Inc.USA (Nano gözenekli geopolimer ile arseniğin uzaklaştırılması), Reinforced Concrete Pipes Australia(geopolimer beton borular), Amec Foster Wheeler United Kingdom(radyoaktif atıkların geopolimerle stabilizasyonu), Lucideon United Kingdom(nükleer ve kimyasal atıkların geopolimer içine enkapsülasyonu) [23].

2.2.5 Geopolimerler oluşumunda kullanılan hammaddeler

Geopolimer oluşumundaki hammaddeler kullanım esaslarına göre temel hammaddeler ve yardımcı hammaddeler olarak ikiye ayrılmaktadır.

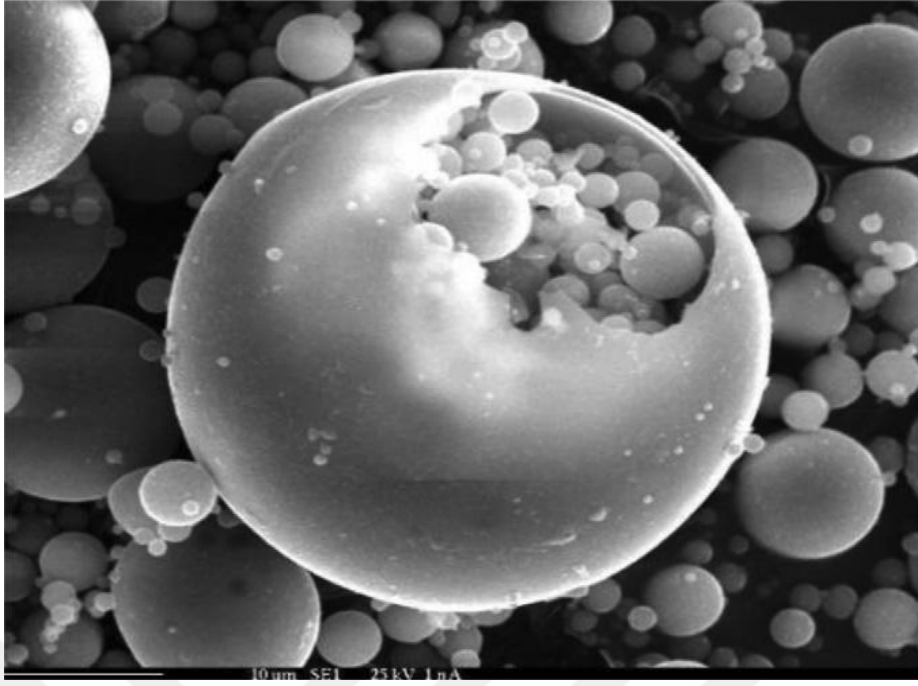
2.2.5.1 Temel hammaddeler

Geopolimer oluşum süreçlerinde ana girdi olarak, yüksek oranda silisyum oksit ve aliminyum oksit içeren materyaller tercih edilmektedir. Bu materyallerden sık kullanılanlar uçucu kül ve yüksek fırın cürufudur.

2.2.5.1.1 Uçucu kül

Uçucu kül, termik santrallerde kömürün yüksek sıcaklarda yanması ile baca çıkışında filtreler ile tutularak elde edilen ince yapılı bir küldür. Termik santrallerde girdi olarak kullanılan farklı türlerdeki kömürlerden farklı oranlarda uçucu kül elde edilir. Taş kömürüne bakıldığında ortalama olarak % 10 - % 15'i, linyit kömürüne bakıldığında ise % 20 - % 50'si cüruf ve kül olarak veya yanmadan çıkmaktadır. Çıkan bu karışımın % 75 - % 85'i baca gazlarının etkisiyle yanma kazanından çıkar, kazandan çıkan gazların yükseltebildiği bu kül grubuna uçucu kül denir. Termik santrallerin bacalarında uçucu küllerin filtrelenmesi ve tutulması için çökeltme hücreleri, kül tutucular, silikonlu kül tutucular, bez filtreler yüksek verimli elektrofiltreler gibi donanımlar kullanılmaktadır. Günümüzde modern santrallerde uçucu külleri tutmak için elektrofiltreler kullanılmaktadır. Bunun nedeni bugünkü teknoloji ile elektrofiltrelerin % 100'e yakın verim ile çalışmasıdır [58].

Kullanılan kömürün cinsine, içerdiği katkı maddesine ve yakılma şekline göre uçucu külün kimyasal, fiziksel(partikül boyutları), puzolanik ve minerolojik özelliklerinde değişiklikler görülebilir. Uçucu kül, yakılan kömürün cinsine ve yakılış biçimine göre gri renk tonlarını almaktadır. Kömürün yüksek verimde yanması sonucu elde edilen uçucu kül açık gri tonlardadır. Kömürün daha düşük verimlerde yanması sonucu elde edilen uçucu kül daha koyu ve siyaha yakın tonlardadır. Uçucu külün mikro yapısına ait SEM görüntüsü Şekil 2.12'de görülmektedir.



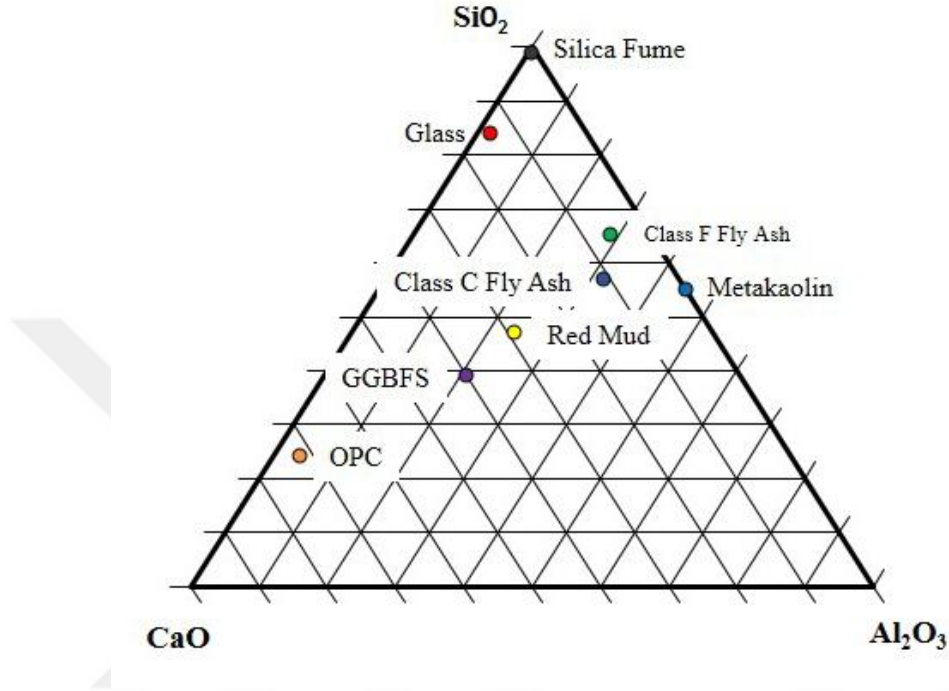
Şekil 2.12 Uçucu külün mikro yapısı [57].

Uçucu külün fiziksel boyutlarının bacada kaçak olmadıkça ve kömür daha küçük partiküller halinde yakıldıkça, küçüldüğü gözlemlenmiştir. Temel olarak uçucu küllerin kimyasal içeriği; SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve MgO gibi bileşiklerden oluşmaktadır. Küldeki karbon oranı, yanma özelliklerine ve kömürün cinsine göre farklılık göstermektedir. Aynı şekilde kömürün cinsine göre CaO 'de içerebilmektedir. Uçucu küllerin beton benzeri ve kompozit sistemlerde bağlayıcı olarak kullanılmasının, ekonomik olmasından çok, çevre dostu olması daha önemlidir.

2.2.5.1.2 Yüksek fırın cürufu

Yüksek fırın cürufları, metal ergitme işleminin sonucunda elde edilen bir malzemedir. Genelde silisyum oksit ve metal oksit türevlerinin karışımını içermektedir. Yüksek fırın cürufu, birçok amaçla kullanılabilir. Sıvı metali indirmek için ve eritme ile sıcaklık kontrolü gibi beton ve çimento imalatında da kullanılmaktadır. Standart portland çimento'nun cüruf ile yer değiştirmesi ve birlikte kullanımı, taze betonun yüksek verimde işlenebilirliğini ve yaşamsal tüketim maliyetlerini azaltması gibi çeşitli faydalar sağlamaktadır.

Standart Portland çimentosu yerine cürufun aktif olarak kullanılmasının diğer avantajları ise, kimyasal etkilere karşı yüksek performans göstermesi ve daha yüksek basınçlara mukavemet göstermektedir [58]. Şekil 2.13'de puzolanik malzemeler CaO , SiO_2 ve Al_2O_3 içeriklerine göre kıyaslanabilmektedir.



Şekil 2.13 Puzolanik malzemelerin yapısı, GGBFS(Öğütülmüş yüksek-fırın cürufu), Type F, TYP C (Uçucukül) ,OPC(Portland Çimento) [60].

Alkali aktive edilmiş sistemlerde yüksek fırın cürufu kullanırken küçük çaplı parçacıklar, karışımın yöneticisi pozisyonundadırlar. 2 μm 'den küçük parçacıklar 24 saat boyunca tamamıyla hidratasyona uğrarken, 20 μm 'den büyük parçacıklar genelde yavaş hidratasyona uğramaktadır. Sonuç olarak baktığımızda, cüruf malzemesi içeren geopolimerlerde, bağlar arası mukavemetinin yüksek olması için partikül büyüklüğüne dikkat edilmelidir [59].

Ana yapı itibari ile “cüruf” ismi ile adlandırılan yapı, öğütülmüş yüksek fırın cürufu endüstriyel atık bir malzeme olmakla birlikte sıvının su ile soğutulması sonucunda elde edilir. Genel olarak yüksek fırın cürufunun içeriği, yüksek fırında kullanılan cevherin içeriğine bağlı olarak kalsiyum, silisyum oksit, alüminyum oksit bileşikler içeren malzemelerdir.

Yüksek fırın cürufunun bileşiminde ortalama, % 5- 25 Al_2O_3 , % 22 - 40 SiO_2 , % 25-65 CaO ve % 1-10 MgO bulunabilir. Cürufta CaO miktarlarının yüksek olması genelde betonun basınç dayanımını iyileştirir fakat aynı zamanda yüzeysel çatlaklar görülmesine sebep olur.

Betonda yüksek fırın cürufu kullanılması düşük hidratasyon ısısı benzeri avantajlar sağlamaktadır.

2.2.5.2 Yardımcı hammaddeler

Geopolimer üretimi için birçok yardımcı ham madde kullanılabilir, burada ise bu tezde kullanılanlara değinilecektir.

2.2.5.2.1 Kırmızı kil (Laterite)

Lateritler ve lateritik killer, tropikal ve subtropikal sıcak nemli bölgelerde oluşan demirce zengin kaolinitik killerdir [61].

Laterit kayaçları, diğer doğal taşlara göre kolayca bulunabilen ve maliyet olarak daha ekonomik inşaatlarda kullanılmıştır. Hindistan'ın batı kıyı bölgesindeki Laterite, kaleler, saraylar, tapınaklar, kiliseler ve konut yapıları gibi tarihi anıtların inşası için kullanılmıştır [62].

Fe_2O_3 (FeO) – Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O matrisleri olarak tanımlanan lateritler ve lateritik topraklar, kaolinitten meydana gelir ve yüksek oranda Al^{3+} yerine Fe^{2+} veya Fe^{3+} gelir. Lateritin sertleşmesi, seskioksitlerin (Fe_2O_3 ve Al_2O_3) nem ve sıcaklık dalgalanması altında çöker, konsantre olur ve kristalleşir. Genellikle amorf ve kuvars ile karıştırılmış artık silika ile bir dereceye kadar karışmaktadırlar [61].

2.2.5.2.2 Bentonit

Bentonit, montmorillonit(kil grubu) ailesinin bir üyesidir ve %50 veya daha yüksek likit limit değerinde olan bir kil mineralidir. Yüksek oranda alüminyum ve magnezyum içeren zengin volkanik kül, tuf ve lavların kimyasal ayrışması ile veya bozulmasıyla oluşmuşlardır. Ticari olarak ise gelişmiş düzeyde sıvı emici ve kolloidal özelliği bulunan her kile bentonit ismi verilmektedir [62].

2.2.5.2.3 Kayısı çekirdeği kabuğu

Tüm dünyada kayısı üretimi yaklaşık 2,5 milyon tondur. Türkiye'de her yıl 550 bin tonun üzerinde kayısı üretilmektedir. Türkiye'nin en çok kayısı yetişen ili malatyadır. Kayısı çekirdeği kabuğu, meyve bahçelerinin tarımsal bir atığı olarak kabul edilmektedir [65]. Her yıl bin ton kayısı çekirdeği kabuğunun boşaltılması gerekmektedir. Hosseinabady ve arkadaşları kadmiyum, nikel ve kurşun içerikli saf olmayan topraktan ağır metalleri adsorban olarak kayısı kabuklarının kullanıldığını bildirmişlerdir [66].

Bu çalışmada farklı olarak kayısı çekirdeği kabuğunun geopolimere katkı olarak eklenmesiyle geopolimer içerisindeki mikro yapısının kompozit malzeme ve geopolimer üretimi için incelemesi yapılmıştır.

2.2.5.2.4 Kayısı reçinesi

Bitkiler kendilerini korumak için reçine salgırlar. Bu korunmada daha çok bakteriyel maddeler, mikroorganizmalar ve mantarlar bitkilerin başlıca korunma etmenleridir. Reçinelerin kimyasal yapısında oldukça fazla sayıda farklı kimyasal içerik bulunabileceği gibi esansiyel yağlar da yapıda bulunabilir [67].

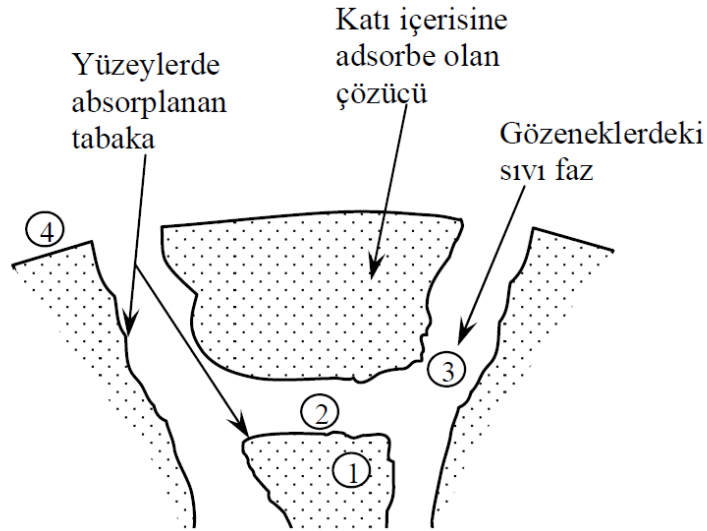
Biyosentezi epitelyum hücrelerinin (yüzeylerde bulunan koruyucu canlı hücreler) yardımı ile yapılan reçine, ağaçların hücresi içerisinde, şizogen adı verilen kanallarda veya özel kesecikler içerisinde bulunmaktadır. Reçine bileşimi kesin olarak bilinmemektedir. Ancak pinosembrin, akasetin, pinobanksin, krisin, kateşin, rutin, naringenin, luteolin, apigenin, kamferol, mirisetin, kuersetin, aromatik asitler, chrysin, isalpinin, tectochrysin, galangin, 5-hidroksi-4,7-dimetoksiflavon, rhamnositrin, pinocembrin, 3-asetil pinobanksin, kafeik asit esterleri, kafeik asit, sinnamik asit, ketonlar, fenolik aldehytler, ferulik asit ve p-kumarik benzil ester bulunmaktadır [68].

Ayşe Kaya ve Filiz Kar yaptıkları çalışmada farklı oranlarda geven bitkisinin kökünden elde edilen kitre reçinesi kullanarak ve polistirenin standart çimentoya katkısıyla beton yapı elde etmek istemişlerdir. Reçine oranları arttıkça yoğunluk, ısı iletkenlik, basınç dayanımı ve çekme dayanımının azaldığı, gözenekliliğin arttığı sonucuna varılmıştır. Fiziksel özelliklerdeki değişim, beton bloklarda malzemenin yalıtım özelliğini artırmaya imkan veren bazı yapay gözeneklerin oluştuğunu belirtmişlerdir [69].

Ayşe Biçer ve Nevin Çelik çalışmalarında, standart çimentoya katkı olarak agrega ve pomzularla birlikte çam reçinesini bağlayıcı olarak kullanıp düşük yoğunluğa sahip yapı malzemesi üretmişlerdir. Ayrıca burada reçineyi gözenekli yapıyı artıran bir ajan olarak kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmanın sonucunda gözeneklilik sağlanmıştır. Ancak suya karşı göstermiş olduğu düşük dayanım kullanım alanlarını kısıtlamıştır [70].

2.3 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, aynı veya farklı iki fazın ara yüzeylerinde gerçekleşerek bir fazın diğer bir faz üzerindeki molekül, iyon veya atomları yüzeylerinde tabakalar şeklinde tutması ya da tutunması olayıdır. Bu olay maddenin farklı halleri arasında gerçekleşebilmektedir. Örneğin, gaz - katı, gaz - sıvı, sıvı - katı, sıvı - sıvı fazların ara yüzeylerinde adsorpsiyon gerçekleşebilir. Desorpsiyon ise, adsorpsiyonun tersine yüzeye tutunmuş olan maddenin yüzeyden ayrılması olayıdır.



Şekil 2.14 Bir gazın veya sıvının katı bir tanecik tarafından adsorpsiyonunun ilerleyiş mekanizması gösterilmektedir.

Adsorpsiyon işleminde iki temel unsur vardır bunlar adsorbat ve adsorbent olarak ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işlemi gerçekleşirken yüzeye tutunarak birikim yapan maddeye veya faza adsorbat (adsorplanan), maddeleri yüzeyinde tutan ve tutunmaya imkan sunan faza ise adsorbent (adsorplayıcı) denir [71,72]. Gaz fazında gerçekleşen bir

adsorpsiyon işleminde sıcak sabit tutarak basınca dayalı adsorpsiyon gerçekleşebilir. Sıvı fazda gerçekleşen bir işlemde ise derişimin değişimine bağlı olarak adsorpsiyon takip edilir.

Taşınım olayındaki bağımsız olan kademelerin fiziksel yapılarını ve yerini göstermektedir. Şekil 2.14'de verilen numaralar kütle transferinin çalışma mekanizmalarını göstermektedir. Her bir basamak kendi içerisinde, farklı bir itici kuvvet içermektedir ve bu sebeple her bir basamak farklı şekillerde matematiksel olarak ifade edilir. Bu bağımsız basamaklar şu şekilde ifade edilebilir [73];

1. Adsorplanmış durumdaki difüzyonu göstermektedir. Bu bölüm tanecik faz difüzyonu şeklinde de ifade edilebilmektedir.
2. Bu kısımda faz sınır tabakalarında gerçekleşen tepkime ifade edilir.
3. Tanecikler içinde porlardan ilerleyerek sıvı fazda gözenek içinde gerçekleşen difüzyon gösterilir.
4. Sorbent(adsorbe eden) taneciğin dış yüzeyi ile onun çevresindeki akışkan fazın arasında oluşan kütle transferini temsil etmektedir [73].

Adsorpsiyon işlemini matematiksel bir şekilde ifade edersek, birim adsorbentin üzerine adsorplanan maddenin miktarı esas alınabilir. Adsorbentin birim başına kütlelerinin adsorpladığı adsorbatın madde miktarı konsantrasyon, sıcaklık, basınç ya da denge basıncının bir fonksiyonu olmaktadır. Sıcaklık sabit kabul edildiğinde veya sabit tutulduğunda adsorpsiyon işlemi aşağıdaki denklemlerle ifade edilmektedir;

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

q_e = Birim adsorbentin üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_0 = Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Adsorpsiyon sonrası kalan konsantrasyonu (mg/L)

V =Çözeltinin hacmi (L)

m = Adsorbentin ağırlığı (g)

Adsorpsiyon işlemlerinde q_e değeri adsorbentın adsorplama kapasitesini ifade etmektedir. Bu ifadenin yüksek değerlerde olması, adsorpsiyon işleminin yüksek verimlerde gerçekleştiğini göstermektedir.

2.3.1 Adsorpsiyon türleri

Adsorbat maddenin adsorbent madde üzerine uyguladığı çekim kuvvetine göre adsorpsiyon işlemi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki ana başlığa ayrılmaktadır.

2.3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon işleminde temel olarak, adsorbat ile adsorbent ara yüzeyinde, elektron alış verişini olmadan zayıf bağ yapısına sahip Van der Waals bağlarının çekim kuvvetlerinin etkinlik gösterdiği adsorpsiyon türüdür. Fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona göre daha zayıf bağ oluşturma nedeni, fiziksel adsorpsiyonun polar ve apolar yüzeylerde sadece yüzeysel ve zayıf bağlar yapabilmesidir. Adsorbat madde adsorbent madde üzerinde belirli bir seviyeye geldikten sonra adsorbent madde üzerinde bir tabaka oluşur ve bu süreçten sonra tesinir hareket etmeye başlar. Bu durumda farklı katmanlar oluşturabilir bunun sonucunda adsorpsiyon çok katmanlı (multilayer) olarak gerçekleşebilir [74].

Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals bağı ile bağ yapmaktadır. Bunun için düşük aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyar. Düşük olan aktivasyon enerjisiyle kolay bağlanan bu bağlar aynı şekilde bağ yapısı bozulur. Ancak enerji gereksinimi düşük olduğundan endüstride tercih edilen yöntemlerden biridir.

2.3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyondaki Van der Waals bağlarına kıyasla daha güçlü yapılara sahip olan iyonik ve kovalent bağlar oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda isminden de anlaşılacağı gibi kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Farklı bir ifade ile adsorbat ve adsorbent maddenin moleküler yapısı değişir bunun sonucunda oluşan tabaka fiziksel adsorpsiyondaki gibi güçsüz şekilde bağlı değildir. Bağ yapısı bu adsorpsiyon türünü tersinmez olmaya zorlamaktadır. Ayrıca bu durum yapının ikinci bir tabaka oluşturmada izin vermez. Böylece sistem tek tabakalı (monolayer) olarak devam eder [78].

Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için belirli bir aktivasyon enerjisini aşması gerekir. Bu durum sürecin zaman almasına ve sistemin enerji ihtiyacı duymasına sebep olur. Öyleki bu tür adsorpsiyonlar sıcaklıkla doğru orantılı artar. Yavaş ve enerjiye ihtiyaç duyan bu tür, sonuç olarak güçlü bağlar verir.

2.3.2 Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon işlemine etkiyen birden çok faktör bulunmaktadır. Sıvı-katı veya sıvı-sıvı adsorpsiyon işlemleri için, çözeltinin pH'nın ayarlanması, adsorbent yüzey alanının ne denli olduğu, adsorbent gözenek boyutu veya gözenek çapı, adsorbatın molekül olarak büyüklüğü, adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği sıcaklık, adsorbatın karışım içerisindeki çözünürlüğü ve karıştırılma hızı başta boyar maddelerin adsorpsiyonu olmak üzere tüm adsorpsiyonları etkileyen önemli değişkenlerdir.

2.3.2.1 Çözelti pH'nın adsorpsiyona etkisi

Her molekülün kendine has çözünebildiği bir pH aralığı vardır, bundan dolayıdır ki adsorpsiyon işlemi esnasında dikkat edilmesi gereken, en kritik işlemlerden birisi pH düzeyinin takip edilmesi işlemidir. Ortam pH'ındaki değişim adsorbent yapısında ve adsorbatın iyonlaşmasında etkinlik gösterebilir. Ortamın asidik veya bazik olması, adsorpsiyon yüzeyinin fonksiyonel gruplar üzerindeki etkisinde değişime sebep olur. Bu duruma örnek olarak, pH seviyeleri yüksek iken adsorbent yüzeyindeki negatif yüklerin sayısında artış meydana gelir. Doğal olarak pozitif yüklenmiş bir adsorbat bu yüzeyde çok rahat bir adsorpsiyon işlemi gerçekleştirir. Bu durumun terside söz konusu olabilir. Diğer bir deyişle düşük pH ortamında adsorbent yüzeyi pozitif yüklenecektir ve sonrasında negatif bir adsorbat yüzeye rahatlıkla adsorbe olabilecektir. Bu durumların sonucunda pH düzeyinin kontrolünün adsorpsiyon kapasitesinin değişiminde etkin olduğu görülür. Adsorplanacak olan maddelerde bulunmakta olan hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları güçlü bir şekilde adsorbe olduğundan dolayı, farklı iyonların adsorpsiyonu doğrudan pH seviyesinden etkilenir [72,76, 77].

2.3.2.2 Adsorbent yüzey alanı

Yüksek yüzey alanına sahip adsorbentler daha fazla alana temas edeceklerinden dolayı, adsorplama kapasiteleri yüksektir. Uygun koşullar sağlandığında, yüksek bir yüzey alanına sahip olan adsorbent, daha fazla adsorbatı yüzeyinde tutacak ve adsorpsiyon

kapasitesi artmış olacaktır. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işlemlerinde adsorbentin yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi doğru orantılı artmaktadır [78].

2.3.2.3 Adsorbentin gözenek boyutu

Adsorbent gözeneginin temel yapısı incelendiğinde, gözenegin boyutsal dağılımı, adsorbent yüzeyinin toplam hacime oranı ve gözeneklerin çapı anlaşılmaktadır. IUPAC'a göre adsorbentler, gözenek çaplarının boyutuna göre mikro, mezo ve makro olarak üç farklı sınıfa ayrılmışlardır. IUPAC'ın standartlarına göre, gözeneklerinin çapı 0,8 - 2 nm arasında ise adsorbentler mikro gözenekli, 2-50 nm arasında ise adsorbentler mezo gözenekli, 50 nm nin üzerinde ise adsorbentler makro gözenekli olarak sınıflandırılmışlardır. Adsorbentlerin yüzeyinde mikro gözeneklerin sayısının fazla olması toplam yüzey alanında artış sağlamaktadır. Makro gözeneklerin sayıca fazla olması ise büyük moleküllü adsorbatların tutulmasını olanaklı kılmaktadır [79]. Ayrıca belirli bir oranda adsorbent normalden daha küçük parçalar halinde kullanıldığında, birim başına düşen adsorbent yüzeyinin tutacağı moleküllerin sayısı artacaktır. Bundan dolayı adsorbentler kullanım yerlerine göre toz, pelet ve granül benzeri yapıda ticari amaçlı olarak kullanılmaktadırlar.

2.3.2.4 Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi sırasında sıcaklığın etkisi, oluşan reaksiyonların endotermik (ısı alarak ilerleyen) veya ekzotermik(ısı vererek ilerleyen) olma durumlarına göre incelenebilir. Endotermik olarak gerçekleşen adsorpsiyon proseslerinde, sıcaklığın artmasıyla adsorbentin adsorplama kapasitesi artar ve ekzotermik olarak gerçekleşen adsorpsiyon proseslerinde ise sıcaklık ile adsorpsiyonun kapasitesi azalmaktadır [77].

2.3.2.5 Adsorbatın çözünürlüğü

Sıvı - sıvı veya katı - sıvı fazlarda gerçekleşen adsorpsiyonlar ele alındığında, maddenin adsorpsiyonu yalnızca adsorbat moleküllerinin niceliğine bağlı değildir. Adsorbatın(adsorplananın) kimyasal yapısına dair özellikleride ortaya koymasından dolayı adsorpsiyon işleminde kullanılan maddenin çözünürlüğüde çok önemli bir yer tutmaktadır.

Lundelius'un bahsettiği teoriye göre çözünen madde ile çözücü madde arasındaki bağ yapısı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon o denli zayıftır. Başka bir deyişle adsorplanacak madde yapısal olarak hidrofilik olursa, adsorpsiyonda hidrofilik derecesi düzeyinde zayıf olacaktır. Bu durumun sebebi, var olan güçlü bağlar adsorbat

moleküllerinin adsorpsiyonunun gerçekleştiği çözeltilerden ayrılarak, adsorbentin yüzeyine moleküler olarak tutunmalarını zorlaştırması şeklinde açıklanabilir [78].

2.3.2.6 Karıştırma hızı

Adsorpsiyonu etkileyen önemli değişkenlerden biriside karıştırma hızıdır. Genellikle karıştırma hızının, kütle aktarım teorileri ve adsorpsiyonun evreleri üzerinde etkisi bulunmaktadır. Bir adsorpsiyon işleminde karıştırma hızının düşük olduğu gözlemlenir ise adsorbent yüzeyindeki sıvı film tabakasının kalın olacağı ve buna bağlı olarak adsorpsiyon hızını sınırlandıran faktörün film difüzyonu olacağı bilinmektedir. Belirli seviyeleri aşmamak koşulu ile yüksek hızlarda karıştırma yapıldığında sıvı film tabaka inceler ve adsorpsiyon hızını sınırlandıran adım gözenek difüzyonuna doğru kaymış olur. Optimum karıştırma hızlarını aşmamak koşulu ile genellikle karıştırma hızı yükseldikçe adsorpsiyon hızıda da yükselme görülecektir. Karıştırma hızı özellikle kesikli çalışan proseslerde büyük önem arz etmektedir [79].

2.3.3 Adsorbent maddeler ve özellikleri

Katı maddelerin endüstride adsorbent maddeler olarak kullanılması için bazı temel özellikleri bünyesinde barındırması gerekmektedir. Bunları şu şekilde sıralanabilir;

- Geniş ve yapısal olarak etkin bir yüzey alanı olmalıdır,
- Adsorbent maddenin kolay bir şekilde elde edilebiliyor olmalıdır,
- Birden çok defa kullanılabilir özelliğe sahip olmalıdır,
- Zehirli bir etkide olmamalıdır,
- İnert yapıda olmalıdır; kullanım alanında kimyasal reaksiyon olmamalıdır,
- Yüksek absorplama kapasitesine sahip olmalıdır,
- Ucuz olmalıdır.

Adsorpsiyonda kullanılan adsorbentlerin, hammadde olarak ve elde edilme yöntemlerine göre sınıflandıracak olursak;

- Tarımsal atıklardan elde edilen adsorbent grupları(meyve kabukları ve meyve çekirdekleri)

-Biyolojik kökenden gelen adsorbentler (meyve çekirdeklerinden ve odun(ağaç) türevlerinden yola çıkarak sentez edilen aktif karbonlar)

-Doğal yapıdaki adsorbentler (zeolit, kil vb.)

-Endüstriyel kökenli atıklar (uçucu kül, yüksek fırın cürufu vb.) şeklinde sınıflandırılabilir [80].

2.3.4 Adsorpsiyon kinetik denklemleri

Kimyasal reaksiyon, difüzyon kontrolü ve kütle transferi gibi adsorpsiyon sürecinin kontrol mekanizmasını incelemek için çeşitli kinetik modeller kullanılır [82]. Adsorpsiyon hızının, adsorbantın gözenekliliği, spesifik yüzey alanı ve adsorbantın parçacık boyutu, vb. yapısal özellikleri gibi parametrelere bağlı olarak değiştiği bütün adsorpsiyon işlemlerinde gözönüne alındığı ve dikkat edilmesi gereken unsurlar arasındadır. Ayrıca bu işlem sırasında meydana gelen adsorpsiyon mekanizması ve adsorpsiyon süresi adsorbantın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile pH, sıcaklık, ve karıştırma hızı gibi unsurlardan etkilenmektedir. Buna ek olarak adsorplayıcı yüzeyine tutunmuş olan adsorbantın üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar ile metal iyonlar arasında gerçekleşen kimyasal etkileşimlerde büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu etki daha çok kation değişirme olduğunda meydana çıkar. Kütle transferinde sıvı filmde difüzyon ve taşınım olayları da adsorpsiyon mekanizmasını ve kinetiğini belirleyen etkenlerdendir. Bundan dolayı adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin belirlenmesi için çeşitli bilim insanları tarafından öne sürülen kinetik modeller ortaya çıkmıştır [81].

Bunlar şöyle sıralanabilir;

1. Yalancı birinci dereceden hız,
2. Yalancı ikinci dereceden hız,
3. Elovich,
4. Bangham,
5. ModifiyeFreunlich,
6. Molekül içi difüzyon denklemleridir.

2.3.4.1 Yalancı-birinci dereceden hız denklemi

Lagargren tarafından 1898’de ortaya konulan bu adsorpsiyon hız eşitliği

$$\frac{dq}{dt} = k_1 [q_e - q] \quad (2.3.2)$$

denklemi şeklinde verilmektedir [83,84].

Eşitlik $t=0$ da $q=0$ ve $t=t$ de $q=q_t$ sınır şartlarına göre integre edilirse;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.3.3)$$

olacaktır.

Burada;

q_t = t zamanında birim adsorbanda adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g)

q_e = Denge de adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g)

k_1 = Yalancı birinci mertebe hız sabiti (dk^{-1})

t 'ye karşılık $\log[q_e - q_t]$ grafiğe geçirildiğinde eğimi $k_1/2,303$ ve kayması $\log q_e$ olan bir doğru elde edilmektedir [86].

2.3.4.2 Yalancı-ikinci dereceden hız denklemi

Yalancı ikinci dereceden hız denklemi Ho ve Mckay tarafından

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.3.4)$$

şeklinde verilmektedir [84].

Eşitlik $t=0$ da $q=0$ ve $t=t$ de $q=q_t$ şartlarında integre edilirse;

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.3.5)$$

halini alır. Eşitlik doğrusal forma getirildiğinde;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.3.6)$$

olacaktır.

Bu denklemde;

k_2 =Yalancı ikinci derecede hız sabiti (g/mgdk)

t değerine karşılık t/q_t değeri grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden q_e değeri, kaymadan hız sabiti(k_2) bulunmaktadır. Bu değerler kullanılarak;

$$h = k_2 q_e^2 \quad (2.3.7.)$$

hesaplanmaktadır.

Burada;

h = İlk adsorpsiyon hızı (mg/gdk)'dır [75,84].

2.3.4.3 Elovich denklemi

Elovich eşitliği kimyasal adsorpsiyon için;

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta q} \quad (2.3.8)$$

şeklinde ifade edilir.

Önceki eşitliklerdeki gibi $t=0$ $q=0$, $t=t$ $q=q_t$ sınır şartlarında integre edilirse denklem;

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t_0 \quad (2.3.9)$$

olacaktır.

Burada başlangıç zamanı;

$$t_0 = \frac{1}{\alpha\beta} \quad (2.3.10)$$

şeklindedir.

Eğer $t \gg t_0$ olursa 2.3.10 eşitliği;

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (2.3.11)$$

şekline dönecektir.

Burada;

α = İlk hız (mg/gdk)

β = Yüzey kaplama kesri (g/mg)'dır [85-87].

2.4 İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

İleri oksidasyon prosesleri çok sıklıkla karşılaşılan suyun kirlenmesinde veya toprağın kirlenmesinde kirletici bileşikler yok etmek amacı ile kullanılan proseslerin tamamıdır. Bu proseslerin ana işleyişi, biyolojik olarak doğal yollar ile bozunmayan ve kirletici rolü üstlenen bileşiklerin, hidroksil radikallerinin yardımıyla gerçekleşen reaksiyonlar sonucu toksik olan kirletici maddenin H_2O ve CO_2 benzeri zararsız ürünlere dönüşmesi temeline dayanmaktadır [88]. Birçok ileri oksidasyon prosesi yöntemi bulunmaktadır. Islak hava oksidasyonu, hipoklorit, fenton prosesi ozonlama, hidrojen peroksit, fotokatalitik oksidasyon olarak bilinmekte olan bu yöntemlerin sayesinde organik maddelerin veya inorganik maddelerin giderimi sağlanmaktadır.

İnorganik maddeler olarak ifade edebileceğimiz SO_4^{2-} , Fe^{2+} , S^{2-} , CN^- , Mn^{2+} gibi maddelerin farklı oksidasyon proseslerinin yardımı ile giderimi sağlanmaktadır. Organik maddeler de bu yöntemlerle uzaklaştırılmak istenmektedir. Bu duruma uygun bazı organik maddeler; bakteriler, hümitik asitler, fenoller, aminler ve diğer farklı kirletici bileşikler bu grup içerisinde yer alır.

Oksidant olan bazı maddeler ve bu oksidant maddelerin içerdiği oksidasyon potansiyelleri Çizelge 2.1 de verilmektedir. Başlıca ileri oksidasyon proseslerinin verimini etkileyen faktörler şu şekildedir ;

- ✓ pH değeri,
- ✓ Organik veya inorganik kirletici miktarı,

- ✓ Heterojen (İOP)'de TiO_2 miktarı,
- ✓ Homojen (İOP)'de (H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gibi) oksidant miktarı,
- ✓ UV lamba gücü,
- ✓ Süspansiyon veya film şeklinde kullanım,
- ✓ Eklenen e^- tutucular (O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gibi),
- ✓ Ortamda bulunan iyonların (CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- gibi) etkisi,
- ✓ Fizikokimyasal değişimleri inceleyen parametrelere bağlıdır.

İleri oksidasyon proseslerinin üstün yönü şöyledir, içerdiği kirleticileri veya toksin maddeleri yüksek hızlarda oksidasyona uğratmalarıdır. Sakıncalı yönü ise, özellikle büyük ölçekli kullanımlar için işletme içerisindeki maliyetinin fazla olması, oksitleyici maddeler olarak kullanılmakta olan H_2O_2 (Hidrojen peroksit), O_3 (ozon) benzeri reaktif maddelerin kullanımı esnasında mümkün oldukça titiz ve dikkatli bir şekilde güvenlik önlemlerinin alınabilmesinin yarattığı zorluk ve yüksek oranlarda enerji kullanımı sakıncalı yönleri olarak gösterilebilir [89,90].

Fujishima ve Honda'nın yaptığı çalışmalar sonucunda 1972 yılında fotoanot olarak TiO_2 kullanarak, fotoelektrokimyasal hücre yapısında platin ve TiO_2 elektrotlarını kullanarak UV ışınlarında elektrokataliz etkisiyle standart suyu Hidrojen(H_2) ve (Oksijen) O_2 'ye ayırmayı başarması ile TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesi olduğu görülmüştür. TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi keşfedildikten sonra bazı organik bileşiklerde giderim uygulanmaları yönünde birçok araştırma öncü olarak başlatılmıştır. Yapılan araştırmaların sonucunda $\text{OH}^\cdot$ oluşmasına dayalı olarak İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) türetilmiştir [91].

Çizelge.2.1'de görüldüğü üzere hidroksil radikali ($\text{OH}^\cdot$) diğer oksidantlara kıyasla daha güçlüdür. Aynı zamanda oksidant olarak seçicide değildir. Bu durumdan dolayı hidroksil radikali çoğu organik bileşiklerle tepkime vererek bozunmasını sağlamaktadır. Eşitlik 2.4.1'deki hidroksil radikali, organik bileşikleri çoğunlukla hidrojen ayırma ile oksitleyebilen, kısa ömürlü, son derece güçlü bir oksitleyici radikaldir. Eşitlik 2.4.2'deki gibi moleküler oksijen ilavesiyle peroksil radikalleri veren organik radikaller üreten bir reaksiyonu göstermektedir. Bu ara maddeler, oksidatif bozunmanın termal (zincir) reaksiyonlarını başlatmakta ve sonunda karbondioksit ve suya mineralize edilmektedir. Eşitlik 2.4.3'de hidrojen ayrışmasının yanı sıra hidroksil radikallerine, elektron transferi

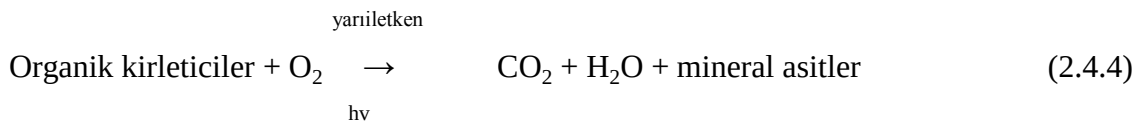
mekanizmasının birlikte bulunmasıyla başka bir oksidatif bozunma mekanizması oluşturmaktadır. [92].



Çizelge 2.1 Bazı temel oksidantların oksidasyon potansiyelleri [92].

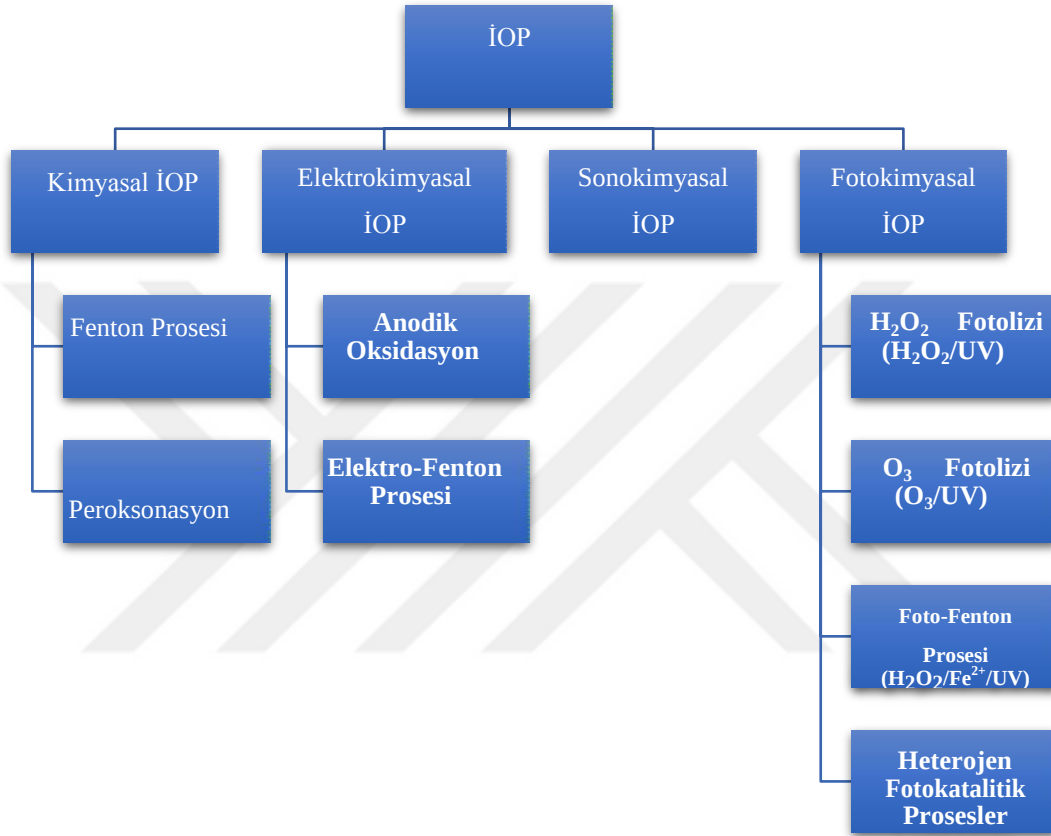
Oksidant	Oksidasyon potansiyeli (V)
Flor (F)	3,03
Hidroksil radikali (OH [·])	2,8
Atomik oksijen (O)	2,42
Ozon (O ₃)	2,07
Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	1,78
Perhidroksil radikali (HO ₂ [·])	1,7
Permanganat (KMnO ₄)	1,68
Hipobromöz asit (HBrO)	1,59
Klor dioksit (ClO ₂)	1,57
Hipokloröz asit (HClO)	1,49
Hipoiyodöz asit (HIO)	1,45
Klor (Cl)	1,36
Brom (Br)	1,09
İyot (I)	0,54

Dirençli organik bileşiklerin bozunmasında, biyolojik olarak bozunma gösteren organik bileşikler, CO₂, H₂O ve mineral asitlere parçalanmaktadır.



2.4.1 İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması

İOP'leri Şekil 2.14'de görüldüğü üzere temel olarak dört farklı yapı olarak sınıflandırılmıştır. Bunlar; sonokimyasal, fotokimyasal, kimyasal ve elektrokimyasal olarak ifade edilebilir [93]. Bu çalışmada heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesi uygulandığı için bu proses ayrıntılı olarak açıklanmıştır.



Şekil 2.15 İleri oksidasyon proseslerin farklı türlere göre sınıflandırılması [94].

İleri oksidasyon prosesleri farklı kaynaklarda 2'ye ayrılarak Çizelge 2.2'deki gibi sınıflandırılmıştır [95].

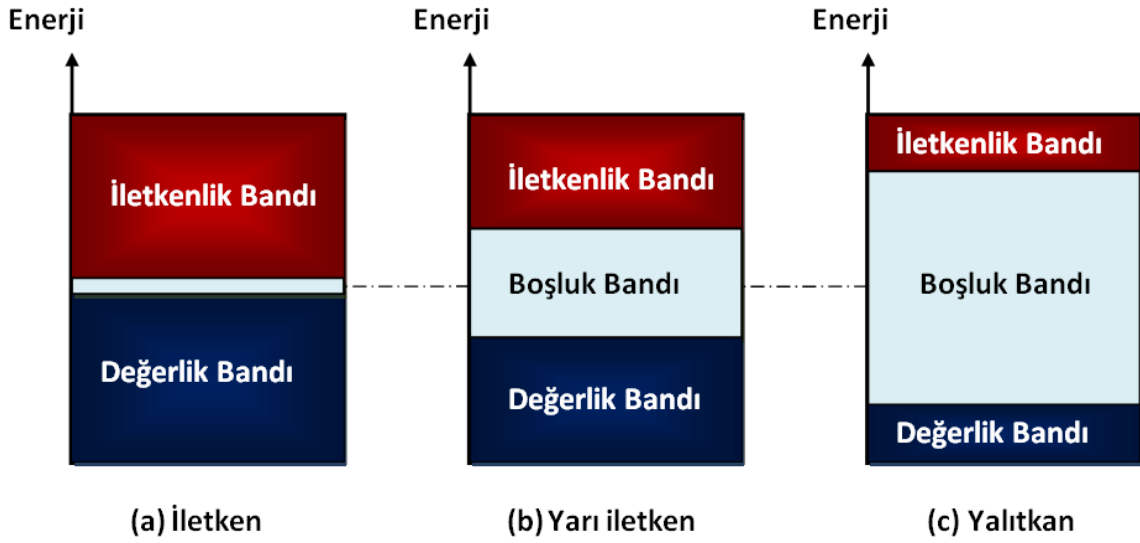
Çizelge 2.2 İleri oksidasyon proseslerinin iki ana başlık altında sınıflandırılması [95].

Fotokimyasal Olmayan (İOP)	Fotokimyasal (İOP)	
-Fenton prosesleri	*Homojen proses	*Heterojen proses
-Ozon/H ₂ O ₂	-Vakum UV fotoliz	-TiO ₂ /UV
-Islak hava oksidasyonu	- UV/H ₂ O ₂	-
-	- UV/O ₃	-
-	- UV/O ₃ /H ₂ O ₂	-
-	- Foto-Fenton	-
-	-Elektro Fenton	-

2.4.2 Yarı iletkenler ve özellikleri

Şekil 2.15’den de görüldüğü gibi, yarı iletken maddelerin molekül orbitalleri bant yapısında yer almaktadır. İçerilerinde elektronları bulunduran düşük enerjiye sahip bölgeler değerlik bandı diye isimlendirilirken, bütünüyle boş veya çok düşük miktarda elektron içeren yüksek enerjiye sahip bölge iletkenlik bandı olarak isim alır.

İletkenlik bandı ile değerlik bantları arasındaki bölgeye yasak bant aralığı adı verilir. İletken bir maddede kısmen dolu yapıda olan değerlik bandı genellikle boş bir iletkenlik bandıyla çakışır ve üstüste gelir. Bantlar arası mesafenin çok az olmasından dolayı bir elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına doğru hareket etmesi için düşük miktarda bir enerji alınması yeterli olmaktadır.



Şekil 2.16 İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji düzeyleri [94].

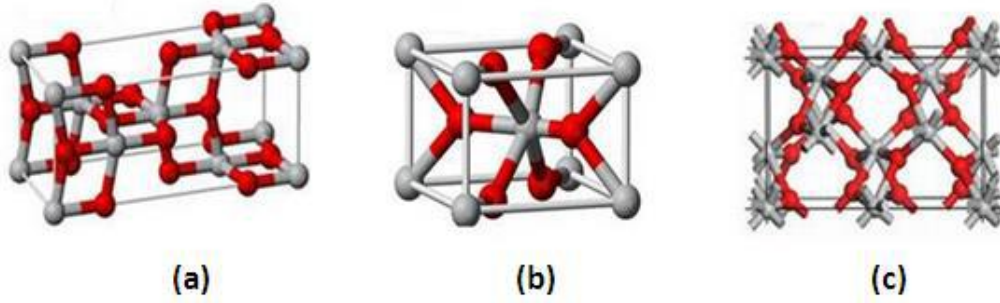
Bir yalıtkanda ise durum tersi şekilde işlemektedir. Değerlik ile iletkenlik bantları arasındaki mesafe yani yasak bantın aralığı çok fazla olduğun için iletkenlik bandını uyararak için çok büyük bir enerjiye ihtiyaç duyar bu kadar enerjiye ulaşamayacaklarından yalıtkan maddelerin iletkenliği her zaman için ya yoktur ya da çok düşük seviyelerdedir.

Yarı iletken bir maddede ise değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kısa bir yasak bant aralığı bulunmaktadır. Böylelikle değerlik bandından ayrılan elektronlar çok fazla enerji ihtiyacı duymadan ayrılır ve iletkenlik bandını uyarır. Elektronların değerlik bandından, iletkenlik bandına geçmesi için gerekli olan minimum enerjiye eşik enerjisi adı verilir. Yarı iletkenlik bandının eşik enerjisinde enerjiye sahip veya daha büyük enerjide fotonlar ile uyarıldığında değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçer bundan ötürü değerlik bandında boşluklar oluşur [96,97].

2.4.2.1 Titanyum dioksitin yapısı ve fotokataliz etkisi

TiO_2 (Titanyum oksit)'in anataz, rutil ve brukit gibi kristal yapıya sahip üç farklı polimorf yapısı bulunur. Anataz ve rutil tetragonal yapıya sahip iken brukit ise ortorombik yapıya sahiptir. Şekil 2.16'da görüldüğü üzere, TiO_2 'in üç farklı yapısı da, her bir Ti^{4+} iyonunun altı adet O^{2-} iyonu tarafından çevrelenerek TiO_6 oktahedral zincirlerinden oluştuğu görülmektedir. Brukit yapısı genellikle minerallerde bulunmaktadır. Fotokatalizör olarak TiO_2 'in çoğunlukla anataz ve rutil yapı formları kullanılmaktadır. Anataz yapısında

bulunan Ti-Ti bağlarının uzunlukları, rutil yapıya göre daha uzundur, Ti-O bağlarının uzunlukları ise, rutil yapıya kıyasla daha kısa olmaktadır. Bağ uzunluklarındaki bu farklılıklardan dolayı iki molekülün bant yapıları da birbirinden farklıdır. Anataz formunun eşik enerjisi 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalga boyundaki ışınları absorplayabilir iken rutil formunun eşik enerjisi 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalga boyundaki ışınları absorplayabilir. Bundan dolayı anataz formu rutil formundan daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterir [91,98].

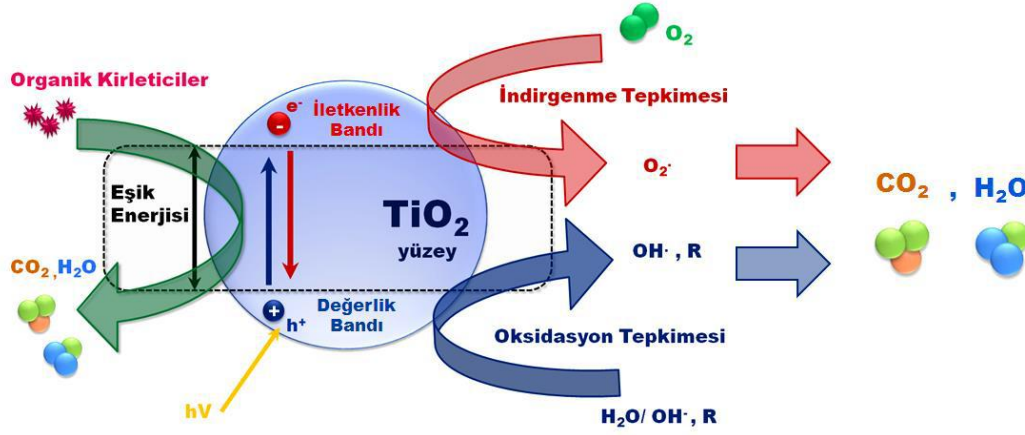


Şekil 2.17 TiO₂ yarı iletkenine ait kristal formdaki (a) brokit (b) anataz (c) rutil yapıları [99].

Boya ve kaplama malzemelerinde kullanılan TiO₂'nin yüzeylere yapışan ve sinen organik kirleticilerin parçalanmasında fotokatalizör rolü oynaması nedeniyle son yıllarda inşaat ve mimarlık alanında da geniş kullanım alanları bulmaktadır [100]. TiO₂'nin fotokatalitik yolla temizleme özelliği tekstil sanayiinde kir tutmayan ve bakteri üretimini engelleyen kumaş üretiminde de kullanılmaktadır [101]. Bunların yanı sıra TiO₂'nin diş implantlarında ve ilaç salımında kullanımına yönelik çeşitli araştırmalar yapılmıştır [102].

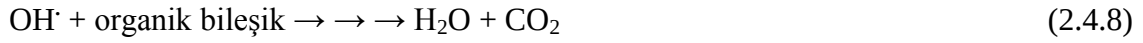
2.4.2.2 TiO₂/UV prosesi

Şekil.2.17'de görülmekte olduğu gibi, titanyum oksit fotokatalizörü eşik enerjisiyle aynı enerjiye sahip veya daha fazla bir enerjiyle uyarıldığında değerlik bandında bulunan bir elektron iletkenlik bandına geçmektedir. Eşitlik 2.4.5'de değerlik bandı elektron verdiği için bir boşluk oluşmaktadır ve bu boşluğun yükünün pozitif olduğu görülür. Değerlik bandında oluşan pozitif yüklü bu boşluklar, eşitlik 2.4.6'da fotokatalizör yüzeyinde bulunan su ile reaksiyon vererek OH[•] oluştururlar. Eşitlik 2.4.7'de ise elektronlar fotokatalizörün yüzeyinde bulunan O₂ ile reaksiyon verir ve süperoksit radikali (O₂^{•-}) oluşturur. Elektron boşluk çiftleri arasından bazıları tekrar birleşebilmektedir.



Şekil 2.18 TiO₂ fotokatalizörünün fotoaktivasyon mekanizması [94].

Oluşan radikaller Çizelge 2.1'de görüldüğü gibi güçlü oksidantlardır ve birçok organik maddeyi parçalayabilmektedir.



Eşitlik 2.4.10'da görüldüğü gibi $\text{O}_2^{\cdot-}$ ve H^+ iyonları reaksiyona girerek ($\text{OOH}^\cdot$) hidroperoksil radikalini meydana getirir. Bu radikaller eşitlik 2.4.11'de görüldüğü gibi birleşerek H_2O_2 (hidrojen peroksit) oluşturur. $\text{OOH}^\cdot$ ve H_2O_2 organik bileşikler üzerinede etkisi olan organik bileşikleri karbondioksit ve hidrojene parçalayabilen reaktif türlerdendir. [103,104]



3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Davidovits (1991), polimerizasyon sürecini ve geopolimer beton oluşumunu uzun yıllar incelemiştir. Hidratasyon esnasında bir çimento karışımındaki kimyasal reaksiyonda kritik olan polimerizasyon oluşumu sırasında karışıma yalnızca işlenebilirliğini artırır , meydana gelen kimyasal reaksiyondan etkilenmez olduğunu söylemiştir [25].

Van Jaarsveld ve arkadaşları (1997), geopolimerleri oluşturan tek tek minerallerin mineralojisi veya parajenez ve geopolimer sistemlerde çözünme ve jel oluşum reaksiyonlarından sorumlu kesin kimyasal mekanizmalar hakkında temel araştırmalar yapmıştır [8,105].

Rangan ve diğerleri (2005), düşük oranlı geopolimer karışım sürecini değerlendirmiştir. Yüksek oranda kalsiyum içeren uçucu kül'den elde ettikleri geopolimer beton için şöyle bir sonuç elde etmişlerdir. Alkali çözeltinin sodyum hidroksit molar oranı arttıkça, F sınıfı uçucu kül esaslı geopolimer betonun basınç dayanımı azalmıştır [106].

Hai Yan Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada geopolimerin yüksek ısılara ve yangına karşı dayanımını , özellikle yangın sonrası duvarlardaki dökülmelerin oluşturduğu soruna çözüm bulmaya çalışmışlardır. Ayrıca geopolimer üzerindeki nemin etkisi, sıcaklık, ısıtma hızı ve dayanım faktörlerini dikkate alarak incelemiştir. Geçirgenlik değişimi testi(sorptivite) ve X ışını kırınım testi uygulamışlardır. Standart portland çimentosuna kıyasla geopolimer iyi bir kırılma direnci göstermiştir. Ayrıca 500 °C 'nin üstündeki sıcaklıklarda geopolimerin gözenek yapısının değiştiğini görmüşlerdir. Ve bu durumun sinterleme reaksiyonunun sonucu olduğunu ifade etmişlerdir. 700 °C de gözeneklerin arttığını gözlemlemişlerdir [6].

Ghina M. Zannerni ve arkadaşları yaptıkları çalışmada uçucu kül, yüksek fırın cürufu ve silis dumanı kullanarak ürettikleri geopolimerleri OPC ile kıyaslamışlardır. Bu kıyas sonucu geopolimerin OPC'ye göre daha yüksek gerilme mukavemeti ve düşük mikro çatlaklar olduğu sonucuna varmışlardır [2].

Mahdi Salimi ve arkadaşları yüksek fırın cürufu, kalsiyum oksit, magnezyum oksit ve kaolinit kil kullanarak yaptıkları geopolimer çalışmasında, karışımları 20 °C'de ve 45 °C'de 90 gün kürleyerek şu sonuçlara varmışlardır. Sodyum silikat ve sodyum hidroksit içeren çözeltilerde yüksek mukavemet artışı olduğunu, kalsiyum oksit ve magnezyum oksit

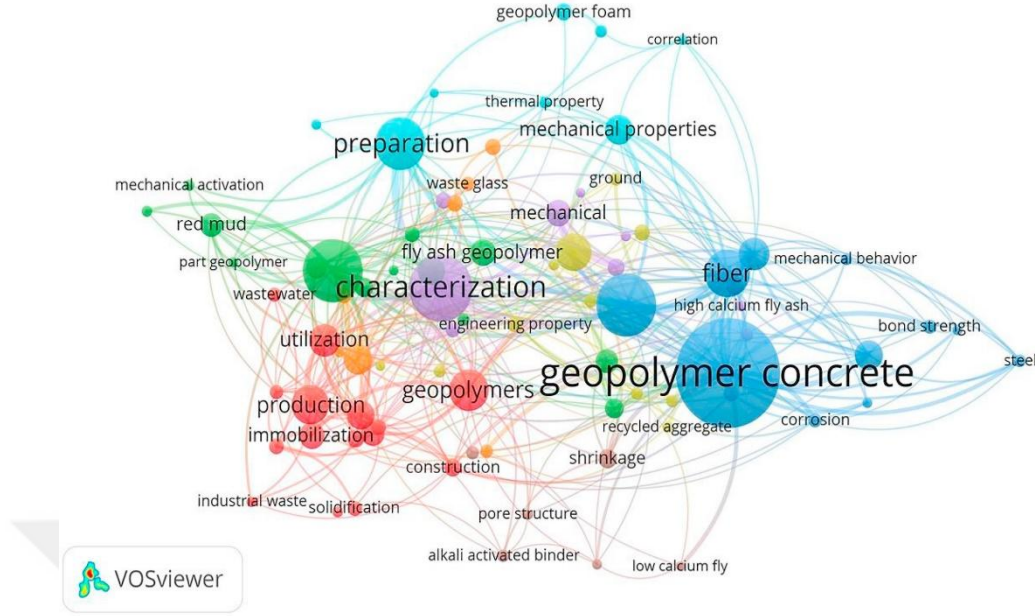
kullanımlarında pH'da yükselmeler olduğunu, kürlemede sıcaklık artışının olumlu etkisini görmüşlerdir. Bu kanıya XRD, SEM sonuçlarını karşılaştırarak varmışlardır [107].

Amin Noushini ve arkadaşları bu çalışmada, düşük kalsiyumlu uçucu kül esaslı geopolimer betonun, klorür difüzyon direnci elektriksel ve yığın difüzyon teknikleri gözlemlemişlerdir. Ayrıca 60, 75 ve 90 °C de 8, 12, 18 ve 24 saatlik kürleme sonuçlarına bakmışlardır. Klorürün difüzyon direnci oluşturduğu, uçucukül esaslı geopolimere bağlanma kapasitesinin olduğunu görmüşlerdir. Ancak klorürle ilgili dayanıklılık sorunu olan yerlerde kullanıma uygun olmadığını belirtmişlerdir [108].

Khairunnisa Zulkifly ve arkadaşları sodyum hidroksit ve sodyum silikat oranlarında değişkenlik yaparak alüminyum fosfatın geopolimer üzerinde sıkıştırıcı etkisini incelemişlerdir. Uçucu kül ve metakaolin kullanarak üretilen geopolimerlere 28 gün kürleme yapılmıştır. Aynı zamanda yoğunluk, porozite ve su absorpsiyonu değerlerini incelenmiştir. Kürleme yapılması sonucunda mukavemetin kürleme yapılmayana göre %16.5 arttığını gözlenmiştir. Bu gözlem SEM ve XRD analizleri ile de desteklenmiştir [109].

Bo Ren ve arkadaşları çevreci bir yaklaşım ile bu yayında atıkları endüstriyel, tarımsal ve belediye atıkları olarak ayırmaktadır. Bu tür atıklardan üretilen geopolimerin hem atık kullanımından kaynaklı olarak hem de ağır metallerin hareketsizleştirilmesi kapsamında büyük avantaj sağlamaktadır. Bu nedenle geopolimer çevre dostu " green material " olarak bilinmektedir. Atık bazlı geopolimerin ticari değerinin artmasının önemi vurgulanmıştır [110].

Khushpreet Singh yaptığı çalışmada uçucu kül bazlı geopolimere farklı yüzdelerde küspe külü ve metakaolin ilaveleri ile mekanik dayanıklılığı test etmiştir. Alkali çözeltiyi ise NaOH ve Na₂SiO₃ kullanarak hazırlamışlardır. 90 °C de 24 saat kürlenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda metakaolinin küspe külüne kıyasla daha iyi mekanik dayanıklılık göstermiş olduğunu söylemişlerdir. Ancak küspe külü kullanılan yapıların daha hafif olduğunu görmüştür. Sıcaklık altında ve oda koşullarında kuruyan numunelerin mukavemetlerindeki değişimi şöyle ifade etmiştir, sıcaklık altında daha kısa bir sürede kuruma gözlemlenmiş olup, oda koşullarındaki numunelerinde kuruması beklenip, dayanım testlerine tâbi tutulduğunda yüksek ısı altında kuruyan numunelerin daha fazla dayanım gösterdiğini görmüştür. XRD ve SEM testleriyle sonucu desteklemiştir [111].



Şekil 3.1 Geopolimer araştırmalarının ağ yapısının göseli [110].

Krishnan U. Ambikakumari Sanalkumar ve En-Hua Yang , yaptıkları çalışmada metakaolin bazlı geopolimere nano TiO_2 ilavesiyle fotokatalitik özellik kazandırmak amacıyla denemeler yapmıştır. Elde edilen numuneleri UV ve doğrudan güneş ışığı altında test etmiştir. Elde edilen sonuçlar, TiO_2 eklenmesiyle toplam güneş reflaktansı ve foto indüklenmiş hidrofillik artmıştır. Farklı bir ifade ile TiO_2 eklenen metakaolin bazlı geopolimerin kirleticiyi daha fazla ayırttığını görmüşlerdir. Aynı zamanda titanyum oksit geopolimerin süper hidrofilitesini aktive etmiştir [112].

Shengnian Wang ve arkadaşları, killi toprak ve metakaolin bazlı geopolimerin alkali aktivatörleri ile birlikte optimize etmeye çalışmışlardır. Bu çalışmalarda sönmemiş kireç karışımı kalsiyum oksit, sodyum bikarbonat kullanılmıştır. Killi toprak, kireçli toprak ve standart portlant çimentosundan elde edilen numuneler mukavemet performans ve stabilizasyon testleri yapmışlardır. Sonuç olarak alkali aktivatörde sodyum bikarbonat benzeri yapıların kullanımını uygun görmemişlerdir. EDS ve SEM testleri ile yapılan mikro analizler sonuçları desteklemiştir [113].

Noorina Hidayu Jamil ve arkadaşları, kaolin ve yüksek fırın cürufu farklı oranlarda kullanarak elde ettiği geopolimeri oda sıcaklığında 5 gün bekletip ardından testler yapmıştır. Özellikle sinterlenmiş kaolinin geopolimerde dayanım özelliklerini artırdığını

belirtmiştir. İşlenmemiş kaolin düşük oranda reaksiyona girerken, 900 °C de sinterlenmiş kaolin iyi sonuçlar vermiştir. Kaolin eklenmesi prizlenme süresinde kısaltmıştır [114].

Hosanna Solomon Rajan ve Parthiban Kathirvel yaptıkları çalışmada pirinç kabuğunun geopolimerde kullanımını araştırmışlardır. 100 °C de 1, 2 ve 3 saat kürlenmişlerdir. Pirinç kabuğu yanında yüksek fırın cürufuda kullanılmıştır. 3, 7 ve 28 günlük süreçler takip edilmiştir. Pirinç kabuğu külünün kullanımının 100 °C sıcaklıkta üretiminin gerçekleştirilmesi koşulu ile kullanılabilir olduğu SEM, XRD sonuçlarıyla da desteklenmiştir [115].

Cyriaque Rodrigue Kaze ve arkadaşları geopolimerlerin kürlenme koşulları üzerine çalışmışlardır. Geopolimer numuneleri 20, 60, 80 °C de kürlenmiş ve XRD, FTIR, EDS ve DTA/ TG testleri değerlendirilmek için kullanılmıştır. Basınç dayanımı, su emme, gözeneklilik, yığın yoğunluğu ve ısı iletkenliği incelemiştir. 80 °C de en iyi sonuçlar alınmıştır, yüksek sıcaklıkta polikondenzasyon daha verimli oluşum göstermiştir bundan dolayı basınç dayanımları artmıştır [116].

Yijiang Wang ve arkadaşları bu çalışmada uçucu kül, sodyum hidroksit ve propilen elyaf ile hazırlanmış geopolimerin termo mekanik ve adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir. Kullanılan ince agrega ve kuru yoğunluğunun artması , basınç dayanımını ve ısı iletkenliğini artırmıştır. İri agrega kullanılması kuru yoğunluğun ve ısı iletkenliğinin azalmasına sebep oldu ancak basınç dayanımlarının etkilenmediği söylenmiştir. NaOH içeriğinin artması ısı iletkenliğinin artmasıyla sonuçlandığından bahsedilmiştir. İnce agreganın %0 - %15 arasındaki değişimde başlangıçtan % 15'e geldiğinde dayanımın yaklaşık iki katına çıktığını gözlemlemiştir. Kaba agrega basınç dayanımını fazla etkilemediği sonucuna varmışlardır [117].

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde malzemelerin seçim süreci ve bu malzemelerin karakterizasyonu ile bu araştırmada kullanılan yöntemleri özetleyen düzenek ve prosedürler hakkında ayrıntılı bilgi verilmektedir. Kullanılan malzemelerle ilgili ayrıntılı bilginin yanı sıra oluşturulan harçların her aşamasındaki karışım, tasarım ve geliştirilmesine ilişkin bilgiler ve deneysel verilerin nasıl elde edildiğine dair ayrıntılar da yer almaktadır.

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri ve markaları aşağıda Çizelge.4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.

Kullanılan maddenin adı	Özellik	Kimyasal formülü	Marka
Titanyum dioksit	%97 anatas	TiO ₂	Tito
Sülfürik asit	%97	H ₂ SO ₄	Riedel - de Haen
Sodyum Hidroksit	%98	NaOH	Sigma-aldrich
Metilen mavisi	% 99,5	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl	Merck
Alüminyum oksit	% 99,5	Al ₂ O ₃	Aldrich Chemical C.
Kalsiyum klorür	% 98	CaCl ₂	Emir Kimya
Silika Jel	CPure	SiO ₂	Tekkim
Kalsiyum oksit	% 96	CaO	Carl Roth
Sodyum metasilikat	%95	Na ₂ SiO ₃	Tekkim
Sodyum alüminat	%43-44(Al ₂ O ₃)	NaAlO ₂	Zag Kimya

4.2 Kullanılan Alet ve Düzenekler

Geopolimer eldesinde kullanılan alet ve düzenekler aşağıda verilmektedir.

- UV spektrofotometresi(Ultraviyole görünür spektrokopisi) Shimadzu marka 2100 S model cihaz kullanılmıştır.
- Hanna markasına ait Instruments H1221 Calibration Check Micro processor pH metresi, pH ölçümleri esnasında kullanılmıştır.
- Malzemelerin tartımında Denver Instruments markasına ait analitik hassas ölçüm yapan bir terazi kullanılmıştır.
- Manyetik karıştırma işlemlerinde IKA- WERKE markasına ait karıştırıcı kullanılmıştır.
- Numunelerin elenmesi Retsch marka moleküler elekler kullanılarak yapılmıştır.
- Kurutma işlemleri için microtest marka ve ULTRALAB marka U150 model laboratuvar tipi etüv kullanılmıştır.

Elde edilen geopolimerlerin karakterizasyonu ve hammaddelerin yüzey anaizleri için proje desteği ile İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde (İBTAM) bulunan cihazlar kullanılmıştır:

- XRD (Toz X ışını kınımı) analizini yapılması için RigakuGeigerflex markasına sahip D/MaxB model analiz cihazı
- FT-IR(Kızılötesi spektroskopisi) analizinin yapılması için Mattson markasına ait 1000 FT-IR Spektrofotometresi kullanılmıştır.
- SEM(Taramalı elektron mikroskobu) analizi için ise LECO markasına ait CHNS-932 model görüntüleme cihazı kullanılmıştır
- Elementel analizler için LECO markasının CHNS-932 model cihazı kullanılmıştır

4.3 Kullanılan Ana Madde ve Katkı Maddeleri

Bu çalışmada ana madde olarak uçucu kül katkı maddesi olarak reçine, kırmızı kil, kayısı çekirdeği kabuğu ve bentonit kullanılmıştır.

4.3.1 Uçucu kül

Bu çalışmada kullanılan uçucu kül, Kahramanmaraş Afşin-Elbistan Termik Santralinden temin edilmiştir. Uçucu kül öğütülüp 0,600 mm elek altına elenmiştir. Afşin-Elbistan uçucu külünün, reaktif kireç miktarının % 10'un üzerinde olması nedeniyle TS EN 197-1'e [121] göre W (kalkersi uçucu kül) sınıfına girmektedir. ASTM C 618 [121] standartlarına göre $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ değerinin % 50'nin altında kalması ve $\text{CaO} > \% 10$ olmasından dolayı C sınıfı (yüksek kireçli) uçucu kül sınıfına uyduğu görülmüştür. Uçucu külün elementel analiz sonuçları Çizelge.4.2' de verilmektedir.



Şekil 4.1 Uçucu külün hazırlanması.

4.3.2 Kayısı reçinesi

Geopolimerdeki bağlayıcılığı artırmak amacı ile reçine kullanılmıştır. Malatya Akçadağ ilçesinde kayısı ağaçları gövdesinden toplanan reçineler; oda koşullarında kurutulduktan sonra 0.600 mm elek altına elenmiştir (Fotograf 4.2).



şekil 4.2 Reçinenin hazırlanması.

4.3.3 Kırmızı kil

Bu alışmada Malatya'nın Battalgazi ilçesinden temin edilen kil numunesi bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Kırmızı kil kullanım öncesi uygun kırıcı ve öğütücüler ile boyutları küçültüldükten sonra modüler elek kullanılarak 200 mesh altı elenmiştir. Geopolimer eldesinde kullanılan kil iki şekilde kullanılmıştır. Kil n işleme tabi tutulmadan ve 1100 C'de kalsine edilerek deneysel çalışmalarda değerlendirilmiştir. Kullanılan kilin içeriği izelge.4.2' de verilmiştir.

4.3.4 Bentonit

Bağlayıcı olarak kullanılan diğer bir hammadde Malatya ilinin Hekimhan ilçesinden temin edilen bentonittir. Bentonit örnekleri öğütülüp 200 mesh altına elendikten sonra deneysel çalışmalar için kullanılmıştır. Çizelge.4.2 de bentonite ait analiz sonuçları verilmektedir.

4.3.4 Kayısı çekirdeği kabuğu

Malatya Akçadağ ilçesinde kayısı meyvelerinden islim işlemine tabi tutulmamış gün kurusu kayısıların çekirdek kabukları kurutulup, laboratuvar tipi havan ile boyutları küçültüldükten sonra 0,600 mm elek altına elenmiştir.

Çizelge 4.2 Katkı maddelerinin elementel analiz sonuçları.

Numune	C	H	N	S
Uçucu kül	4,054	0,904	-	1,763
Kayısı Çekirdeği Kabuğu	48,54	6,483	0,170	0,65
Reçine	38,13	6,895	0,292	0,162
Kırmızı kil	4,622	1,056	-	0,030
Kalsine Kırmızı kil	1,337	0,189	-	0,036
Bentonit	6,501	0,871	-	0,065

4.4 Geopolimer Eldesi

Geopolimer üretimi fiziksel olarak temel iki aşamadan meydana gelir, bunlar alkali çözeltinin hazırlanması, uçucu kül ve katkı maddelerinin eklenmesi olarak ifade edilebilir .

4.4.1 Alkali çözelti hazırlanması

Bu çalışma kapsamında ilk aşamada 1-12 M aralığında değişen NaOH çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden her bir çalışmada 100 ml kullanılmıştır.

Alkali çözeltiye ikinci bir değişken olarak toz formdaki Na_2SiO_3 (sodyum metasilikat) eklenmiştir. Eklenen Na_2SiO_3 miktarı 8-40 g arasında değişmektedir. Elde edilen bu karışım bütün deneylerde 15 dk aralığında karıştırılmıştır.

4.4.2 Uçucu kül ve katkı maddelerinin eklenmesi

Geopolimer eldesinde alkali çözelti hazırlandıktan sonra üzerine Çizelge 4.3'de belirtildiği gibi uçucu kül miktarları eklenmiştir. Ardından katkı malzemesi olarak TiO_2 , kayısı reçinesi, kırmızı kil, kalsine kırmızı kil, bentonit, kayısı çekirdeği, NaAlO_2 , CaCl_2 , Al_2O_3 ; CaO ilavesi yapılmıştır. Çizelge 4.3'de belirtilen sürelerde karıştırma yapıldıktan sonra elde edilen örnekler kalıplara dökülmüştür. Örnekler kuruyup kalıptan çıkabilecek duruma geldikten sonra kalıplarından çıkarılıp laboratuvar koşullarında saklanmıştır (Şekil 4.3). Örneklerin kuruması esnasında da farklı yöntemler denenmiştir. Kürleme yönteminin kullanıldığı bu çalışmalarda 50 ve 70 °C'de etüvde kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3 Geopolimerin harcının hazırlanması ve kalıplanması işlemleri.

4.5 Elde edilen geopolimerin bazı özelliklerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar

Bu çalışmada geopolimerlerin yoğunluk tayini ve su adsorpsiyonu, kütleme kinetiği, adsorpsiyon çalışmaları, fotokataliz çalışmaları yer almaktadır.

4.5.1 Yoğunluk tayini ve su absorpsiyon miktarı

Elde edilen geopolimerlerin yoğunluklarının tayini ve su absorpsiyon miktarları Eşitlik 4.1 ve 4.2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.1)$$

Burada

ρ = Geopolimer yoğunluğu (g/cm³)

V= Geopolimerin kapladığı hacim (cm³)

m= Geopolimer miktarı (g)

Su absorpsiyon yüzdesini bulmak için elde edilen geopolimer örnekleri saf su içerisinde bekletilerek günlük veya günaşırı tartımlar alınmıştır. 7, 14 ve 28 günlük süreler dikkate alınarak kıyaslanmıştır.

$$Su\ absorpsiyonu\ (\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} * 100 \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte;

W_s= Saturasyon sonrası numune ağırlığı (g)

W_d= Kuru numune ağırlığı (g)

4.5.2 Örneklerin kütleme kinetiği çalışmaları

Elde edilen geopolimerlerin kütleme sürelerinin kurutmada etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda 12 saatlik periyotlarda ölçümler alınarak kütle kayıpları belirlenmiştir. Zamanla ağırlık kayıpları aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Ağırlık\ kaybı\ (\%) = \frac{M_o - M_s}{M_o} * 100 \quad (4.3)$$

Burada;

M_o = Kütleme öncesindeki numune ağırlığı (g)

M_d = Belirlenen sürelerde ölçülen numune ağırlığı (g)

4.5.3 Adsorpsiyon çalışmaları

Farklı deneysel koşullarda elde edilen geopolimerlerin adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda 0,5 gram örnek 50 ml 50 ppm metilen mavisi çözeltisi ile oda sıcaklığında 500 rpm karıştırma hızında 1 saat karıştırılmıştır. Metilen mavisinin kalibrasyon eğrisi ve dalga boyu taraması Ek A'da verilmiştir. Karışım süzöldükten sonra, süzöntü içerisindeki metilen mavisi konsantrasyonunu belirlemek için UV spektropotometrede 662 nm'de absorbans ölçümleri

gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4). Elde edilen örneklerin adsorpsiyon miktarları yüzde olarak;



Şekil 4.4 Adsorpsiyon deneysel çalışmaları.

$$\text{Adsorpsiyon miktarı (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (4.4)$$

eşitliğinden hesaplanır. Burada;

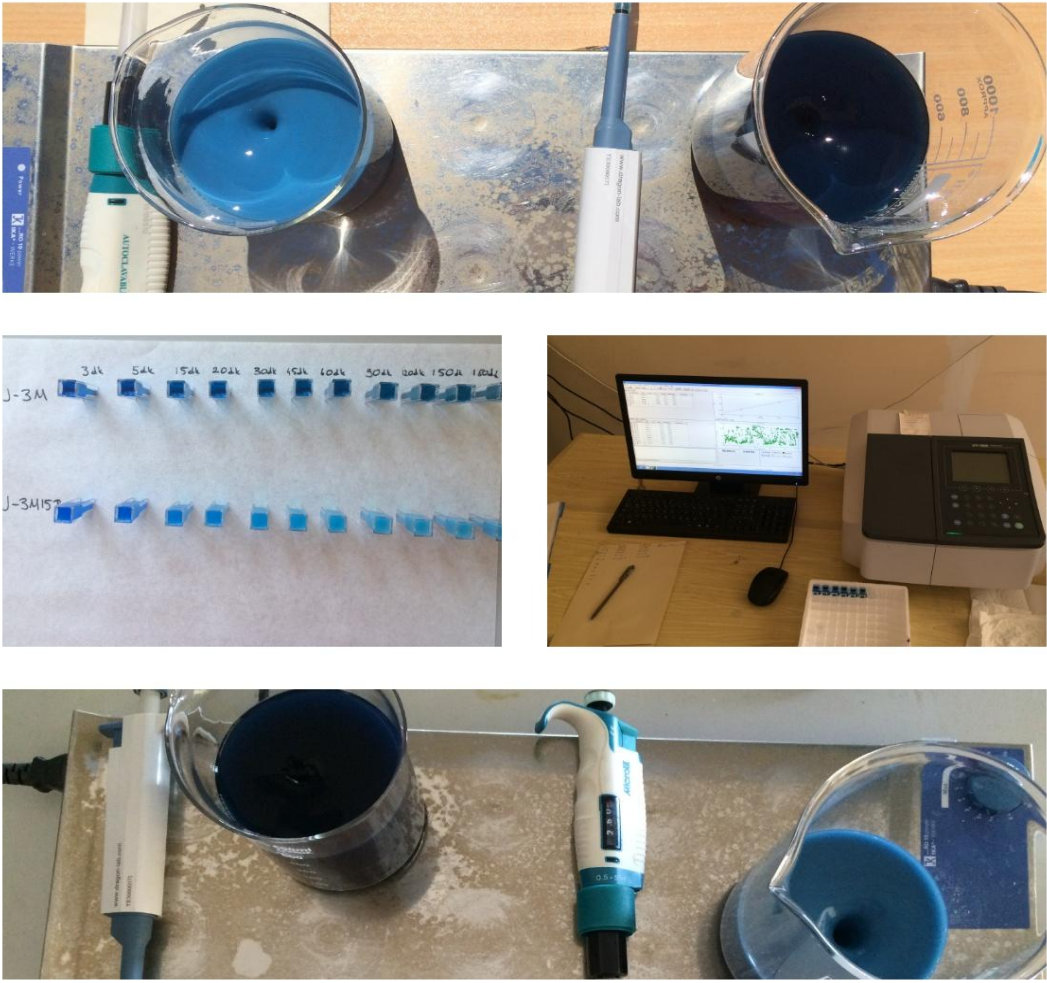
C_0 = Başlangıçtaki boya konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Dengedeki boya konsantrasyonu (mg/L)

4.5.4 Fotokataliz çalışmaları

Fotokataliz çalışmalarında G-1 ve G-4 geopolimerleri kullanılmıştır. Bu iki geopolimerin kullanılmasının nedeni G-1 geopolimerinin sadece uçucu kül içermesi G-4

polimerinin ise uçucu küle ilaveten TiO₂ fotokatalizörü de içermesidir. Fotokatalitik etkinin daha belirgin anlaşılması için deney laboratuvar ortamında güneş ışığının dolaylı geldiği ve açık alanda güneş ışığının dik geldiği saatler olan 12:00-15:00 saatleri arasında olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Her iki deney için 5 gram numune alınıp üzerine 50 ppm 500 mL metilen mavisi çözeltisi ilave edilmiş 3, 5, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 dk'lık sürelerde numuneler alınarak UV spektrofotometre de 662 nm'de absorbans ölçümleri yapılmıştır. Alınan ölçümler sonrasında maksimum adsorplama kapasitesi,



Şekil 4.5 Laboratuvar ve açık havada güneş etkisinde yapılan fotokataliz çalışmaları.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{W} \quad (4.5)$$

eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır. Burada;

q_t = t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_0 = Başlangıçtaki metilen mavisi konsantrasyonu (mg/L)

C_t = t anındaki metilen mavisi konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözelti hacmi (L)

W = Adsorban miktarı (g) olarak verilmektedir.

4.5.5 Geopolimer asit ve su dayanım çalışmaları

İlk önce %96' lık H_2SO_4 çözeltisinden 10 ml alınıp 1000 ml'ye tamamlanarak asite dayanım için çözelti hazırlanmıştır. Ardından standart numune olarak belirlediğimiz G-20 numesi için test başlatılmıştır. Standart 600 ml'lik beherler alınıp su ve asit için ayrı ayrı iki numune tartımları yapılarak beherlere konulmuştur. Birinin üzerine hazırlanan sülfürik asit çözeltisi diğerinin üzerine, saf su 300 ml çizgisine gelip hava ile irtibatları tamamen kesene kadar ilave edildi. Ardından 7, 14 ve 28 günlük ağırlıklarındaki değişim incelenmiştir. Bu denemede numuneler çözeltiden çıkarıldıktan 2 saat sonra ölçüm alınmıştır.

Çizelge 4.3 Geopolimer numunelerinin içerikleri ve bu içeriklere göre ismlendirilmesi.

GEOPOLİMER NUMUNELERİ	NaOH (M)	Na ₂ SiO ₃ (g)	Uçucu kül (g)	Kırmızı Kil (g)	TiO ₂ (g)	NaAlO ₂ (g)	Zeolit (g)	K.Reçine (g)	K.Çekirdeği (g)	Kalsine Kırmızı Kil (g)	CaO (g)	CaCl ₂ (g)	Al ₂ O ₃ (g)	SiO ₂ (g)	Karışma süresi (dk)
G-1a	1M	8	100	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	15
G-1b	3M	8	100												15
G-1c	5M	8	100												15
G-2	1M,3M,5M	8	80	20	-	-	-	-		-	-	-	-	-	15
G-3	1M,3M,5M	16	200	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	15
G-4a	1M	8	100	-	15	-	-	-		-	-	-	-	-	15
G-4b	3M	8	100		15										15
G-4c	5M	8	100		15										15
G-5	1M,3M,5M	8	80	-	10	-	-	-		-	-	-	-	-	15
G-6a	1M	8	80	-	-	-	-	20		-	-	-	-	-	20
G-6b	1M	8	80	-	10	-	-	10		-	-	-	-	-	20
G-6c	1M	8	90	-	10	-	-	10		-	-	-	-	-	20
G-7	3M,5M	8	90	-	-	-	-	10		-	-	-	-	-	20
G-8	3M	8	80	10	-	-	-	10		-	-	-	-	-	20
G-9	3M	8	85	-	10	-	-	5		-	-	-	-	-	20
G-10	1M,5M	8	85	-	10	-	-	5		-	-	-	-	-	20
G-11	3M,5M	8	80	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	15
G-12	1M,3M,5M	-	100	20	-	-	-	-		-	-	-	-	-	15
G-13	3M	8	90	-	-	-	-	-		-	-	-	0,5(saf Al)	-	15
G-14	1M,3M,5M	8	100	-	-	5	-	-		-	-	-	-	-	15
G-15	1M,3M,5M	8	90	-	10	5	-	-		-	-	-	-	-	15
G-16	3M	8	100	-	-	-	-	-		-	-	-	10	-	15

Çizelge 4.3 (devam) Geopolimer numunelerinin içerikleri ve bu içeriklere göre ismlendirilmesi.

GEOPLİMER NUMUNELERİ	NaOH (M)	Na ₂ SiO ₃ (g)	Uçucu kül (g)	Kırmızı Kil (g)	TiO ₂ (g)	NaAlO ₂ (g)	Zeolit (g)	K.Reçine (g)	K.Çekirdeği (g)	Kalsine Kırmızı Kil (g)	CaO (g)	CaCl ₂ (g)	Al ₂ O ₃ (g)	SiO ₂ (g)	Karışma süresi (dk)
G-17	3M	8	100							-	10				15
G-18	3M	8	90		10					-	10		10		15
G-19	3M	8	100	-	-	-	-	-		-	-	10	-	-	15
G-20	10M	8	100	-	10	-	-	-		-	-	-	-	-	15
G-21	3M	8	90	-	10	-	-	-		-	-	10	10	-	15
G-22	3M	8	80	20	-	-	-	-		-	-	-	-	-	90
G-24	3M	8	80	-	10	-	-	-		-	-	-	10	-	15
G-25	5M	8	80	20				5		-					20
G-26a	3M,5M	8	100	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	180
G-26b	3M	8	100	30	-	-	-	-		-	-	-	-	-	180
G-27	3M	8	80	20	-	10	-	-		-	-	-	-	-	180
G-28	5M	8	90	-	10	-	-	-		-	10	-	-	-	60
G-29	5M									-					
G-30	5M	8	90	-	10	-	-	-		-	-	-	-	5	60
G-31	5M	8	90	-	5	5	-	-		-	-	-	5	-	90
G-32	10M	10	70	-	10	10	-	-		-	5	-	-	-	60
G-33	10M	10	70	-	15	10	-	5		-	-	-	-	-	60
G-34	10M	10	90	-	-	10	-	-		-	-	-	-	-	60
G-35	10M	20	70	-	-	-	-	-		-	-	-	20	20	60
G-36	5M	25	60	-	40	-	-	-		-	-	-	-	-	90
G-37	5M	25	60	-	20	-	-	-		-	-	-	-	-	90
G-38	5M	25	60	-	60	-	-	-		-	-	-	-	-	90

Çizelge 4.3 (devam) Geopolimer numunelerinin içerikleri ve bu içeriklere göre ismlendirilmesi.

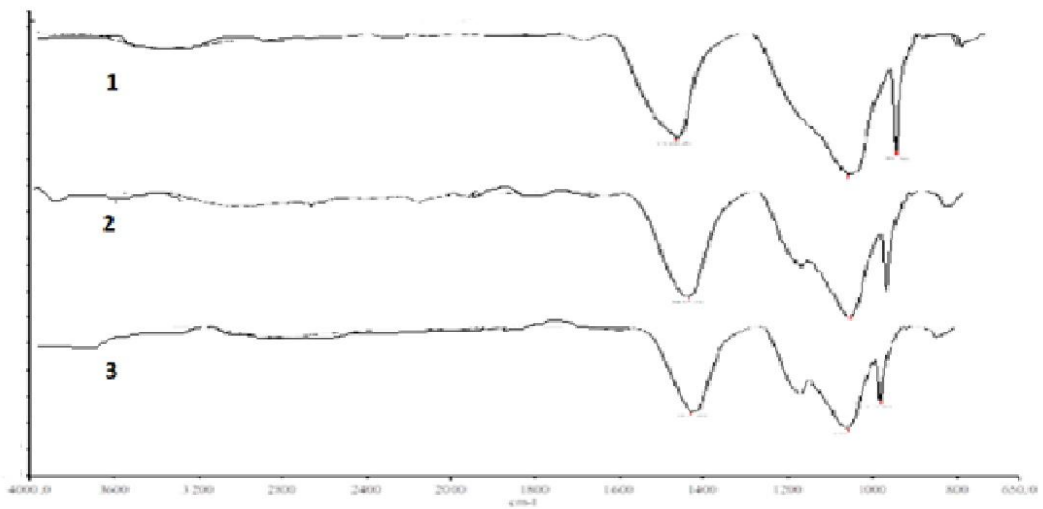
GEOPLİMER NUMUNELERİ	NaOH (M)	Na ₂ SiO ₃ (gr)	Uçucu kül (gr)	Kırmızı Kil (gr)	TiO ₂ (gr)	NaAlO ₂ (gr)	Zeolit (gr)	K.Reçine (gr)	K.Çekirdeği (gr)	Kalsine Kırmızı Kil (gr)	CaO (gr)	CaCl ₂ (gr)	Al ₂ O ₃ (gr)	SiO ₂ (gr)	Karışma süresi (dk)
G-39	5M	15	60	-	40	-	-	-		-	-	-	-	-	90
G-40	5M	40	60		40	-	-	-		-	-	-	-	-	90
G-41	7M	25	70	-	20	-	-	-		-	-	-	-	-	90
G-42	10M	25	70	-	20	-	-	-		-	-	-	-	-	90
G-43	12M	25	70	-	20	-	-	-		-	-	-	-	-	90
G-44	10M	10	70	-	10	10	-	-		-	-	-	-	-	60
G-45	10M	10	90	-	10	-	-	-		-	-	-	-	-	60
G-46	10M	25	90	-	-	-	-	-		10	-	-	-	-	60
G-47	10M	25	80	-	-	-	-	-		20	-	-	-	-	60
G-48	10M	25	70	-	-	-	-	-		30	-	-	-	-	60
G-49	10M	25	80	-	10	-	-	-		10	-	-	-	-	60
G-50	10M	10	100	-	10	-	-	-		-	-	-	-	-	60
G-51	10M	25	90	10	-	-	-	-		-	-	-	-	-	60
G-52	10M	25	80	20	-	-	-	-		-	-	-	-	-	60
G-53	10M	25	70	30	-	-	-	-		-	-	-	-	-	60
G-54	10M	25	80	10	10	-	-	-		-	-	-	-	-	60
G-55	10M	25	30	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	60
G-56	10M	25	90	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	60
G-57	10M	25	80	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	60
G-58	10M	25	70	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	60
G-59	10M	25	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45	45	60
G-60	10M	25	70	-	10	-	20	-	-	-	-	-	-	-	60

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Elde edilen geopolimer örneklerinin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde FTIR, XRD, SEM gibi enstrümental analiz yöntemleri kullanılmıştır. Çalışılan örneklerin bu analiz sonuçları aşağıda belirtilen şekillerde değerlendirilmiştir.

5.1 FT-IR Analiz Sonuçları

G-1a, G-1b ve G-1c nolu örnekler için FTIR spektrumları Şekil.5.1'de verilmektedir. Bu örnekler içerisindeki NaOH miktarının farklılığına bağlı olarak değerlendirilmiştir. Bütün örneklerde $950-994\text{ cm}^{-1}$ band aralığında görünen pikler yapı içerisinde yer alan Si-O-Si ve Si-O-Al gruplarına aittir. Bu değer en fazla 970 cm^{-1} 'de G-1c nolu örnekte görülmektedir. Bu örnekteki NaOH miktarının diğer örnekler nazaran daha fazla olduğu düşünülürse bu durum beklenen bir sonuç olmaktadır. Geopolimer örneklerdeki 872 cm^{-1} ve 1420 cm^{-1} civarındaki pikler örnekler içerisinde matris dışı CO_2 ile geopolimer eldesinde reaksiyona girmeyen Na iyonları arasındaki reaksiyon sonucu oluşan CO_3^{2-} gruplarına aittir. Yapı içerisindeki Si-O gruplarına ait pikler 700 cm^{-1} civarında kendini göstermektedir [109,120,116].



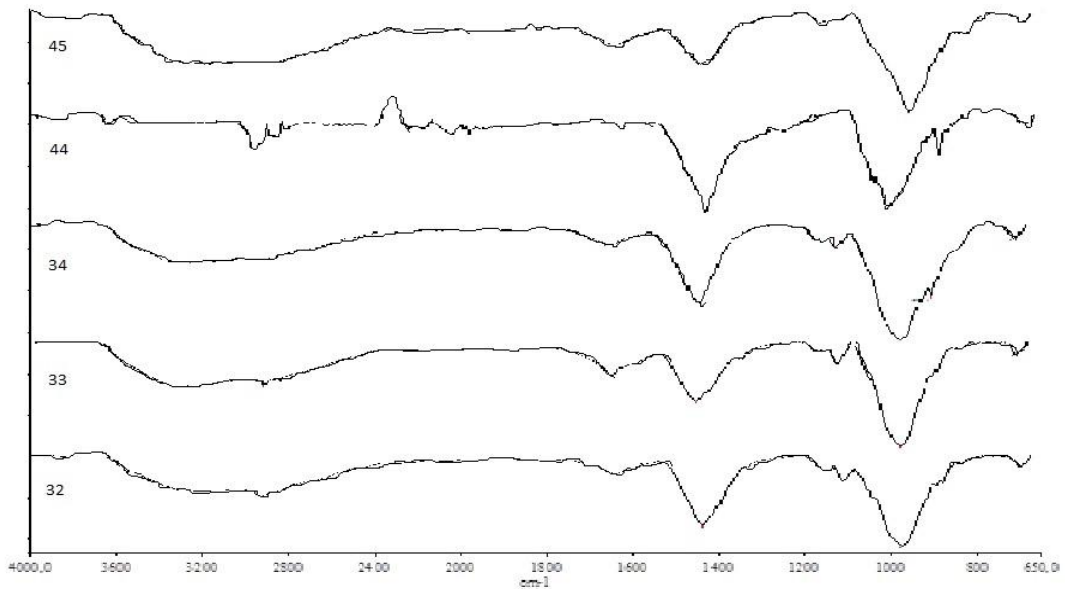
Şekil 5.1 1(G-1a), 2(G-1b) ve 3(G-1c) nolu geopolimerlerin FTIR spektrumları.

G-32, G-33, G-34, G-44 ve G-45 nolu örneklerle ait FTIR spektrumları Şekil. 5.2'de verilmektedir. 2973 cm^{-1} , 1634 cm^{-1} , 1433 cm^{-1} , 960 cm^{-1} dalga sayılarında 32 nolu örnekte gözlenen pikler sırasıyla alifatik C-H bağlarına, geopolimer içerisinde su absorpsiyonuna bağlı oluşan yapıların H-O-H titreşimlerine, kondenzasyon sırasındaki C-O gruplarına ve Al-OH gruplarına aittir [114].

3200 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 940 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 680 cm^{-1} civarında belirlenen pikler hem G-33 hem de G-34 nolu örnekte kendini göstermektedir. 3200 ve 1640 cm^{-1} civarındaki pikler yapı içerisinde yer alan H-O-H grubuna ait piklerdir. 3200 civarındakiler yapıya kimyasal bağlı su moleküllerini, 1600 cm^{-1} civarındakiler ise fiziksel bağlı suyu göstermektedir.

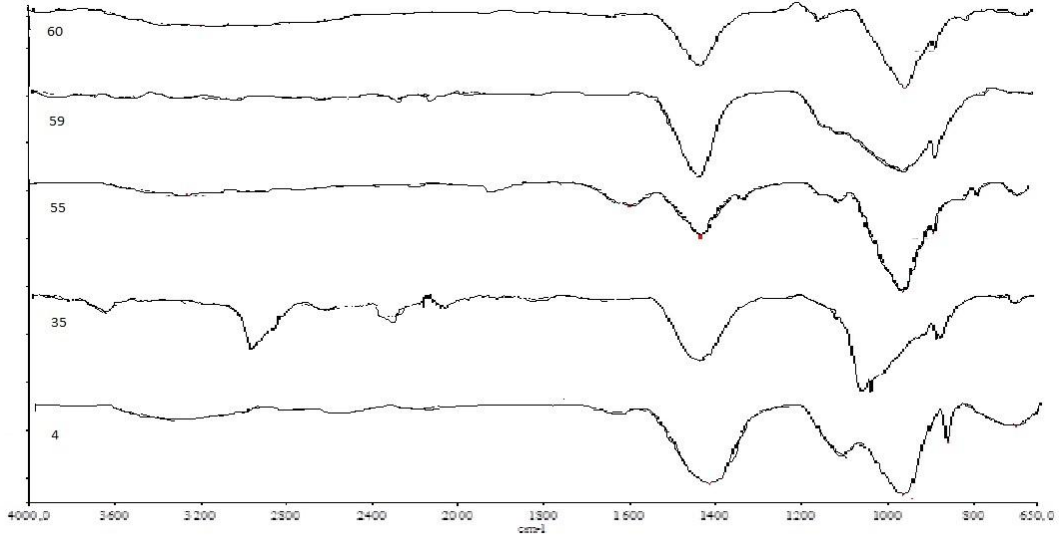
1420 ve 940 cm^{-1} pikleri yapı içerisinde CO_2 ve NaOH arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan CO_3^{2-} gruplarına aittir. 875 cm^{-1} ve 680 cm^{-1} civarındaki pikler yapı içerisinde yer alan Si-O- gruplarına aittir. Bu gruplarda boş ucu yapı içerisinde yer alan Al^{+3} , Fe^{+2} , Ca^{+2} grupları oluşturur.

G-44 ve G-45 nolu örneklerdeki temel fark geopolimer elde edilirken 44 nolu örnekte 10 gram NaAlO_2 kullanılmış G-45 nolu örnekte ise kullanılmamış olmasıdır. FTIR spektrumları incelendiğinde $2400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ civarındaki piklerin 44 nolu örnekte bulunurken diğerinde bulunmamasıdır.



Şekil 5.2 G-32, G-33, G-34, G-44 ve G-45 nolu numunelerin FTIR spekturumları.

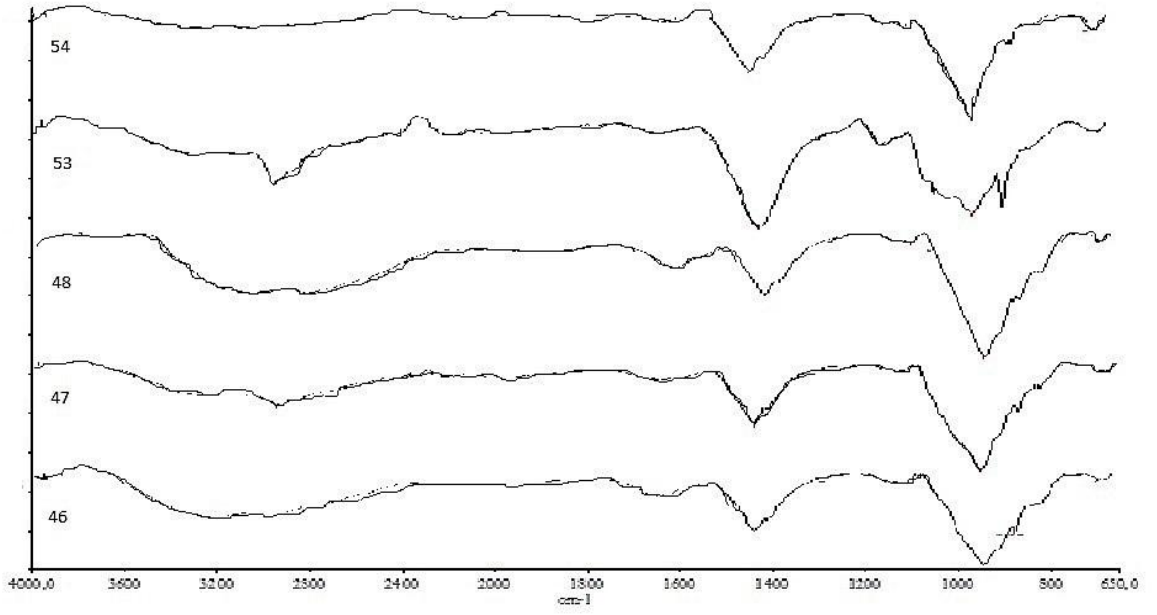
Farklı katkı maddelerinin eklenmesi ile elde edilen geopolimerlerin FTIR grafikleri Şekil 5.3 de verilmektedir. Şekil incelendiğinde 1600 cm^{-1} civarında yapı içerisinde yer alan fiziksel olarak bağlı H-O-H gruplarına aittir. $800\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ civarında 59 nolu örnekte gözlenen pik yapı içerisinde yer alana Al-O-Si gruplarına aittir. 55 nolu örnek kayısı çekirdeğinin katkı malzemesi olarak kullanıldığı geopoimere aittir. Kayısı çekirdeğinin yapı içerisinde bazı fonksiyonel grupları kapattığı şiddetlerini düşürdüğü gözlenmektedir.



Şekil 5.3 G-4b, G-35, G-55, G-59, G-60 nolu numunelerin FTIR spekturumları.

Elementel analiz sonuçlarından kayısı çekirdeği içerisinde karbon miktarının daha yüksek olduğu görüldüğünden bu kapanma beklenen bir sonuçtur. G-35 nolu örnekte kimyasal bağlı su 3000 cm^{-1} civarında kendini göstermektedir.

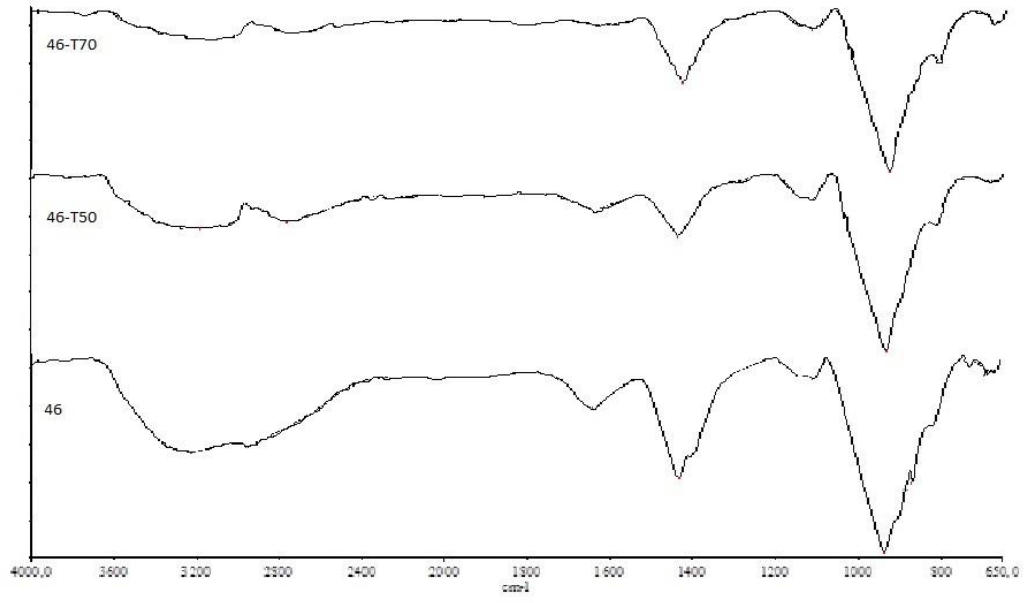
Geopolimer eldesinde bağlayıcı olarak iki kil örneği kullanılmıştır. Bu kil örneklerinden kalsine olarak belirtilen 1100°C de aktivasyon işlemine tabi tutulan kildir. Diğer kil örneği ise doğada bulunduğu haliyle kullanılan kil numunesidir. Bu katkı maddelerinden elde edilen geopolimerlerin FTIR analizleri Şekil 5.4 de verilmektedir.



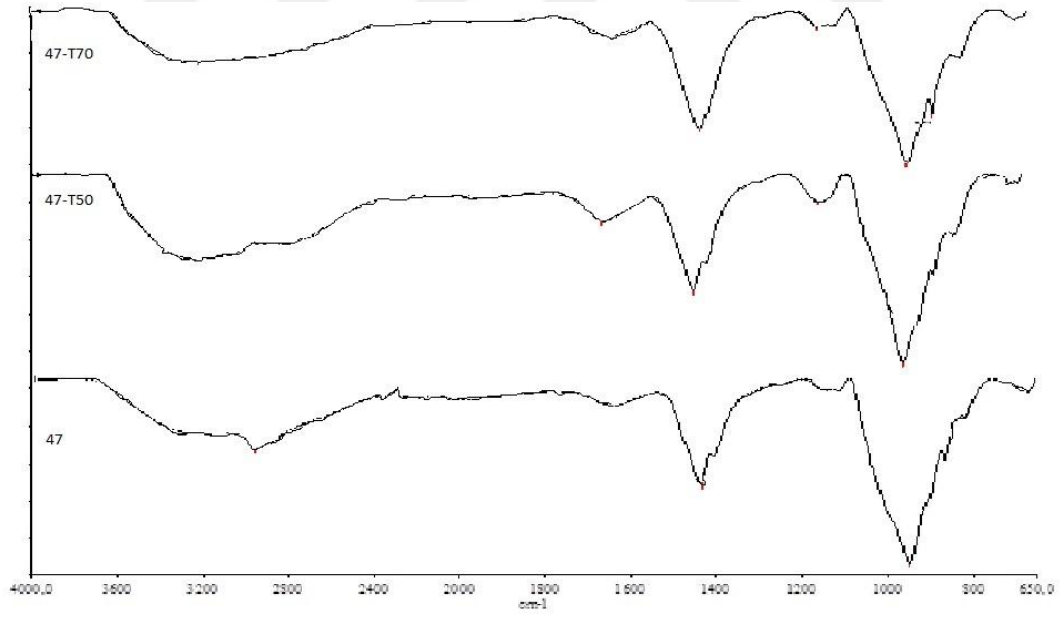
Şekil 5.4 G-46, G-47, G-48, G-53, G-54 nolu numunelerin FTIR spektrumları.

Şekil incelendiğinde yapı içerisindeki Si-O-Si grupları, H-O-H grupları farklı şiddetlerde görülmektedir.

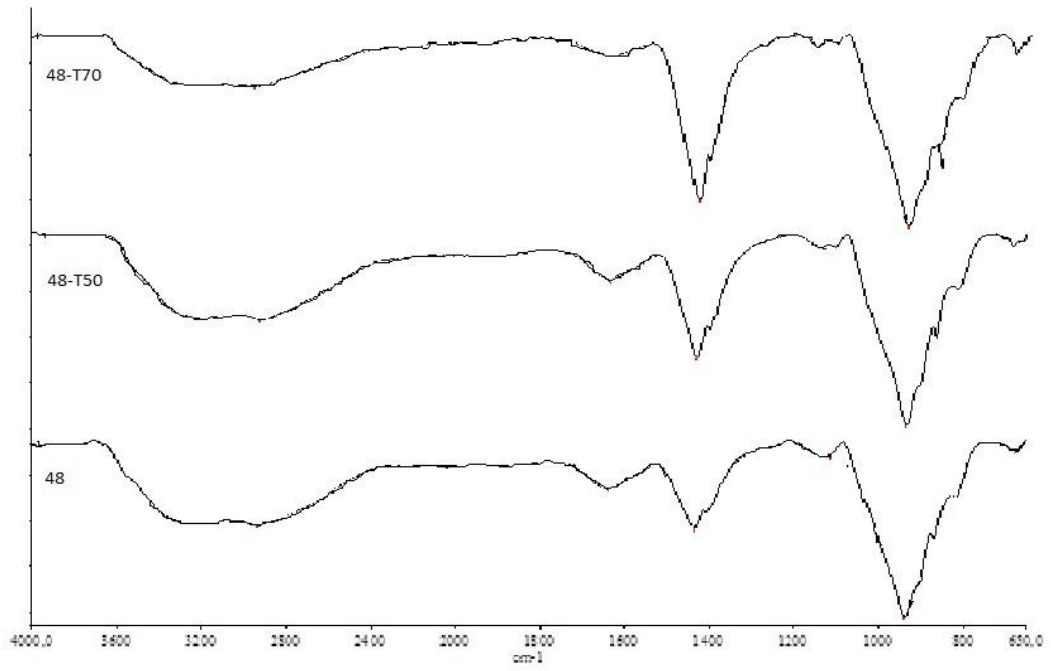
Şekil 5.5-5.9’ da farklı kurlama sıcaklıklarında elde edilen geopolimer örneklerinin FTIR analizi kurlama sıcaklığının değişimi ile yapı içerisinde çok büyük değişimlerin olmadığını fonksiyonel grupların aynı dalga sayılarında kendilerini gösterdiği görülmektedir.



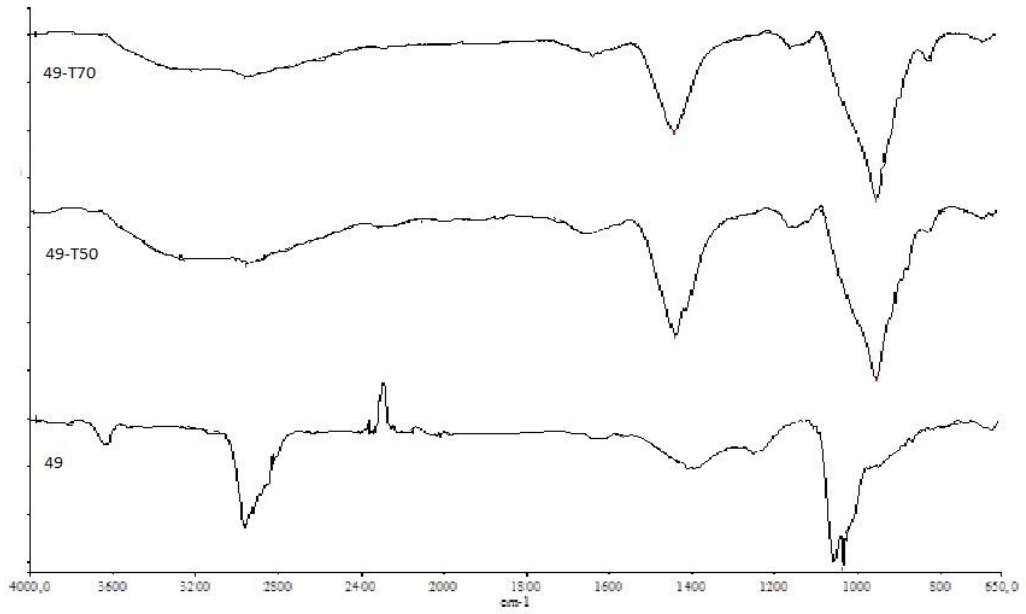
Şekil 5.5 G-46, G-46T50, G-46T70 nolu numunelerin FTIR spekturumları.



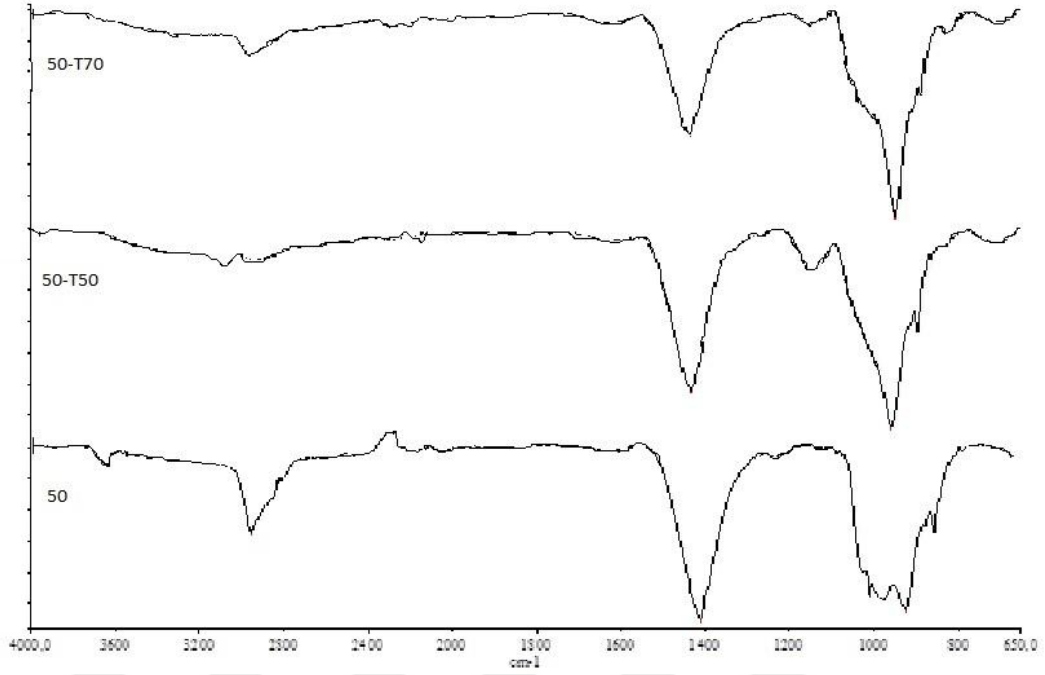
Şekil 5.6 G-47, G-47T50, G-47T70 nolu numunelerin FTIR spekturumları.



Şekil 5.7 G-48, G-48T50, G-48T70 nolu numunelerin FTIR spekturumları.

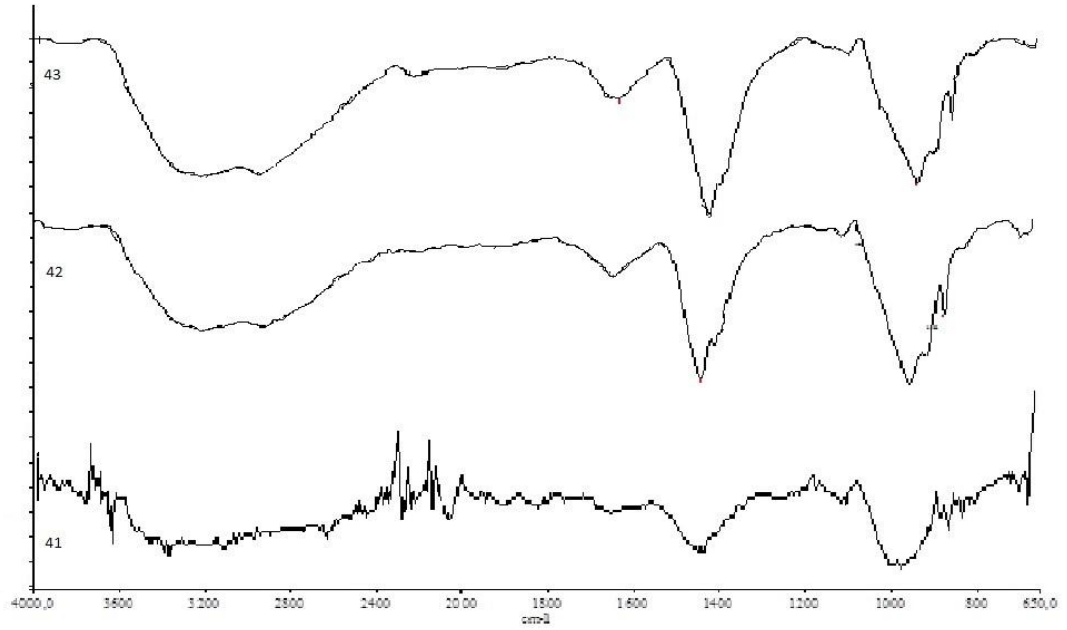


Şekil 5.8 G-49, G-49T50, G-49T70 nolu numunelerin FTIR spekturumları.



Şekil 5.9 G-50, G-50T50, G-50T70 nolu numunelerin FTIR spekturumları.

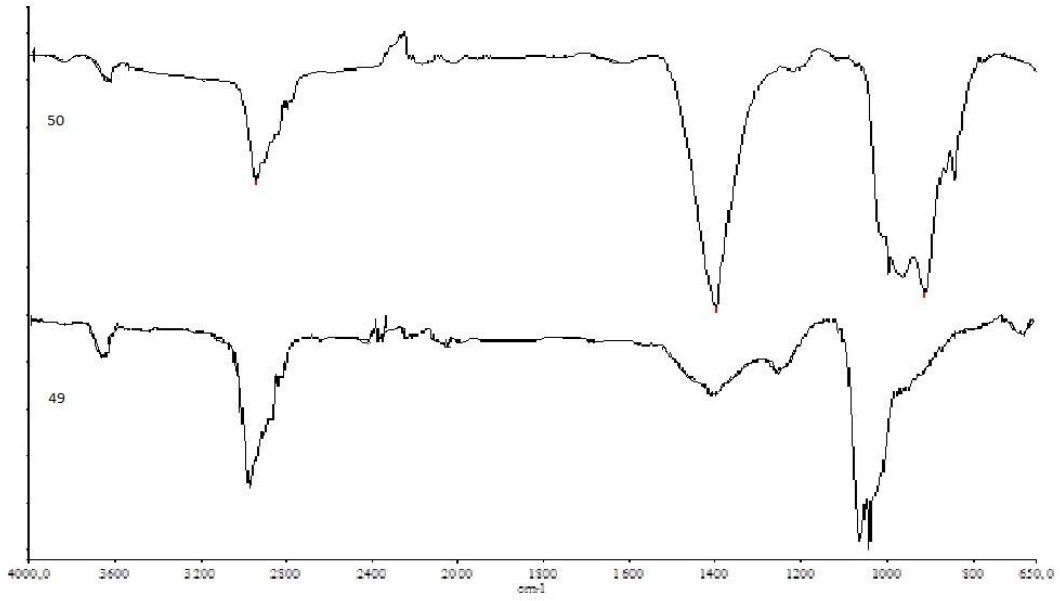
Kürleme olayının geopolimerin fonksiyonel gruplarında tek değişimi fiziksel olarak yapıya bağlı H-O-H gruplarında olduğu belirlenmektedir [119-121]. Geopolimer elde edilirken bağlayıcı olarak Na_2SiO_3 yapısındaki fonksiyonel gruplardan faydalanılır. Bu çalışmada Na_2SiO_3 miktarındaki değişimin geopolimer eldesine etkisi G-49 ve G-50 nolu örnekler ile saptanmaya çalışılmıştır.



Şekil 5.10 G-41, G-42, G-43 nolu numunelerin FTIR spekturumları.

Şekil 5.10 'da NaOH molaritesinin geopolimer eldesinde etkisi incelenmiştir. Molaritenin 7 M olarak kullanıldığı G-41 nolu örnekte 2000-2500 cm^{-1} civarında elde edilen pikler Na-CO grupları arasındaki etkileşime bağlı yapıların ortaya çıkardığı titreşimlerdir.

Molaritenin artması ile bu fonksiyonel gruplardaki etkileşim tatamlanmış veya diğer fonksiyonel gruplar ile perdelenmiştir[121-123]. Böylece G-42 ve G-43 nolu örneklerde daha belirgin gruplar ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.11 G-49, G-50 nolu numunelerin FTIR spekturumları.

Uçucu külden geopolimer eldesinde farklı katkı maddelerini ve farklı miktarları kullanarak yapılan bu çalışmada FTIR analiz sonrasında Çizelge 5.1 de verilen fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

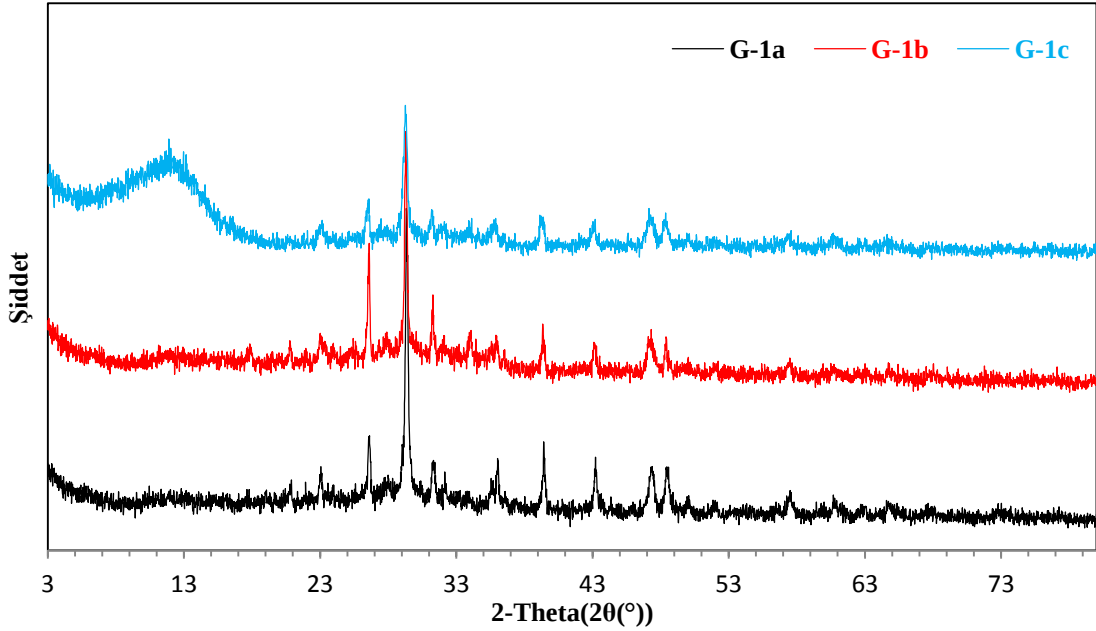
Çizelge 5.1 Elde edilen örneklerde belirlenen fonksiyonel grupların özet gösterimi.

Fonksiyonel gruplar	Dalga sayısı (cm ⁻¹)		
Si-O-Si	900-1100	900-1100	
Si-O-Al	900-1100	680-800	
Si-O-Ca	870-1000		
H-O-H(kimyasal)	3250-3400		
H-O-H(fiziksel)	1400-1700		
C-O (Karbonat)	800-900	1375-1450	
CaOH	3600-3680		
S-O	1098-1117		
Ca-Si-OH (Kalsiyum silkat hidrat)	960-990		
C-O-C	1400-1500		
Si-OH ve Al-OH	420-500(bükme)	550-560(germe)	708-1098
Al-OH	420-500(bükme)	550-560(germe)	1645-3364
Ti-O-Ti	1403-1630		
Fe-O Fe-O-Si(Al)	420-570		

5.2 XRD Analiz Sonuçları

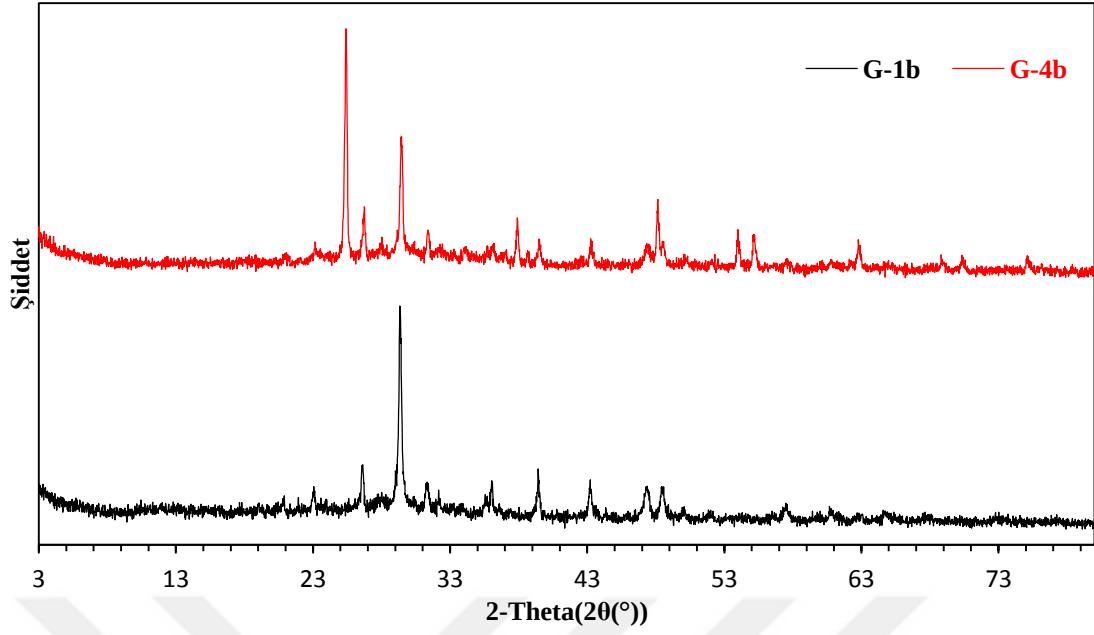
Uçucu kül ve diğer katkı maddelerinden elde edilen geopolimerlerin mikroyapısal özelliklerinin belirlenmesinde XRD analizi kullanılmıştır. Örneklerdeki amorf ve kristal yapılar hakkında bilgi edinilmiştir.

Şekil 5.12 de farklı uçucu kül miktarlarındaki geopolimerlere ait XRD difraktogramları görülmektedir. Şekil incelendiğinde 2θ 'da $50,43, 33$ ve 25° 'deki pikler quartza aittir. Aynı zamanda yapı içerisindeki müllite ait pikler 40 ve 31° 'de ortaya çıkmıştır. Genel olarak geopolimer jeline ait $20-35^\circ$ arasındaki amorf jel yapı kendini göstermektedir [125-127]. Bu durum artan uçucu kül miktarı ile daha net ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.12 G-1a, G1b, G1c numunelerinin XRD sonuçları.

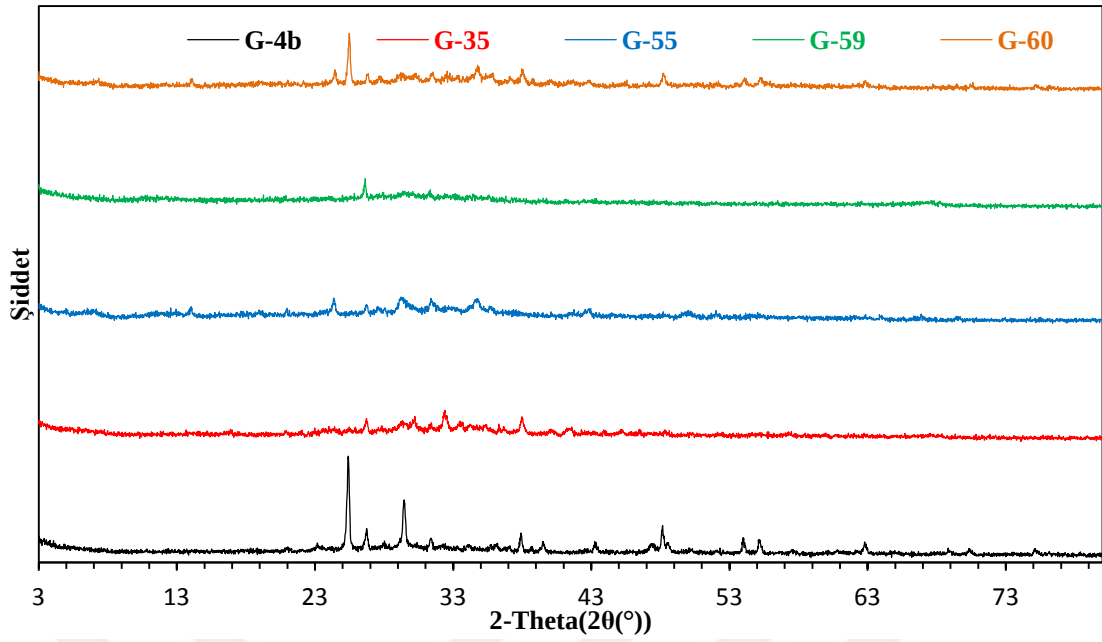
Elde edilen geopolimerlerden G-32, G-33, G-34, G-44 ve G-45 nolu örnekler için XRD difraktogramları Şekil 5.13 de verilmektedir. Geopolimer eldesi işleminde bu örneklerden G-32, G-33, G-34 ve G-44 nolu örnekler için NaAlO_2 ilavesi yapılmıştır. Bu eklenme yapı içerisindeki bazı kristallerde farklılaşmalara sebep olmuştur. Özellikle 26° civarında gözlenen quartza ait pikte azalma G-34 nolu örnekte gözlemlenmektedir. Bu örnekte uçucu kül miktarının artması geopolimer jelleşmesinin amorf karakterini daha çok ortaya çıkarmaktadır. 48° civarında gözlenen pikler TiO_2 yapısına aittir.



Şekil 5.13 G-1b, G4b numunelerinin XRD sonuçları.

Farklı katkı maddelerinin kullanılması ile elde edilen geopolimerlere ait XRD difraktogramları Şekil 5.14 de verilmektedir. Şekil incelendiğinde özellikle G-59 nolu örnekte kristalliğin hemen hemen yok olduğu amorf karakterinde olmadığı görülmektedir.

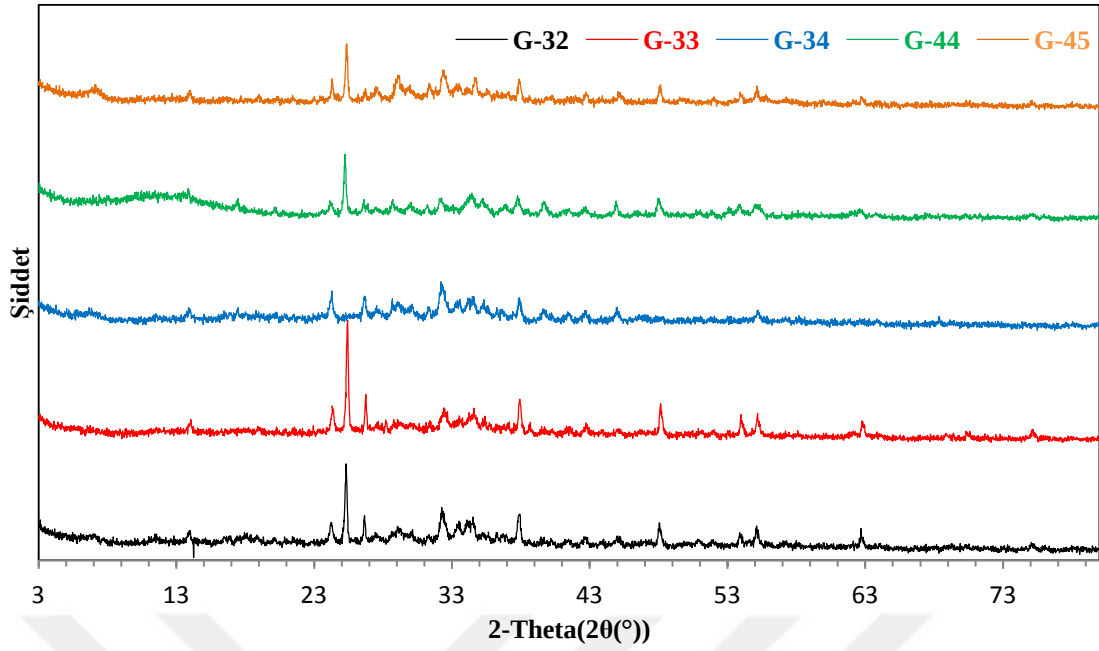
Bu durum yapı içerisinde yer alan Al_2O_3 ve SiO_2 den kaynaklanmaktadır. Bu kimyasalların eklenmesi ile olasılıkla pik çakışmaları meydana gelmiş ve pikler birbirini söndürdüğünden dolayı çok az bir kristallik gözlenmiştir. Aynı durum kayısı çekirdeğinin eklendiği G-55 nolu örnekte de ortaya çıkmıştır. G-60 nolu örnekte bentonit ilavesi quarz ve mullite ait yapıları biraz daha belirgin hale getirmiştir.



Şekil 5.14 G-4b, G-35, G-55, G-59, G-60 numunelerinin XRD sonuçları.

NaOH konsantrasyonunun değişimi ile hazırlanan örnekler için XRD difraktogramları Şekil 5.15 de verilmiştir. Şekil incelendiğinde konsantrasyon değişiminin ana fazlarımız olan kuvarz ve mullit piklerinde etki etmediği görülmektedir. Bu yapılara ait kristallikler yine aynı derecelerde ortaya çıkmıştır. Geopolimer jelleşme bölgesinde amorf yapı dikkati çekmektedir. Özellikle 7 M NaOH çözeltisinin kullanıldığı G-41 nolu örnekte amorf karakter kendini daha çok belirtmektedir. Bu durum bu örneğe ait FTIR grafiklerindeki farklılaşmada da gözlenmiştir. Geopolimer elde edilirken ortam pH'nın etkinliği bu durumda daha net görülmektedir.

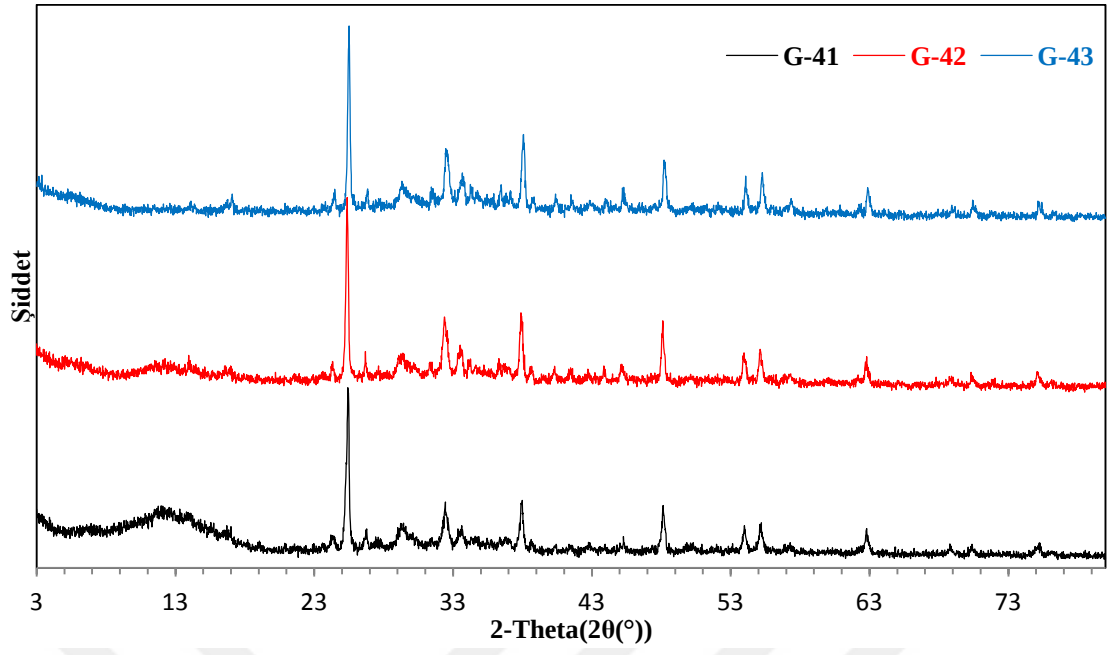
NaOH konsantrasyonunun artması ile pH azalacaktır. Fakat bu değişim 5M dan sonra gözlenmeye başlanıp 7 M larda daha belirgin olacaktır. 12 M NaOH kullanımı ile çok fazla bir değişim olmadığı hem FTIR hem de XRD grafiklerinde belirgindir. Böylelikle konsantrasyon değişiminin 10 M dan sonra jel yapısında bir etki sağlamadığını söylememiz mümkündür.



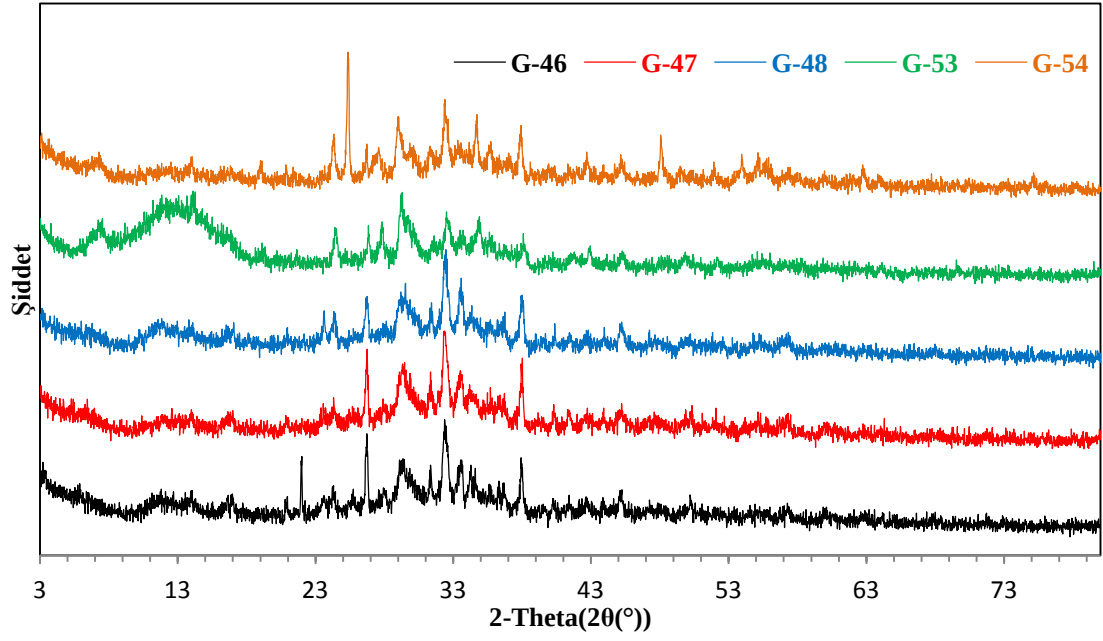
Şekil 5.15 G-32, G-33, G-34, G-44, G-45 numunelerinin XRD sonuçları.

Kırmızı kilin katkı maddesi olarak kullanıldığı G-46, G-47, G-48, G-53 ve G-54 nolu örnekler için XRD difraktogramları Şekil 5.16 da verilmektedir. Difraktogramlar incelendiğinde yapı içerisindeki geopolimer jelleşme $20-35^\circ$ aralığında gözlenmektedir. Yapı içerisindeki Al ve Si gruplarına ait kristal yapılar 20° civarında kaolinit olarak gözlenirken, 25 ve 30° civarında quartz yapıları rastlanırken 45° civarında illit gruplarına aittir. Diğer örneklerin XRD difraktogramlarına nazaran daha kristal yapılar ortaya çıkmaktadır ve bunların çoğu kile aittir.

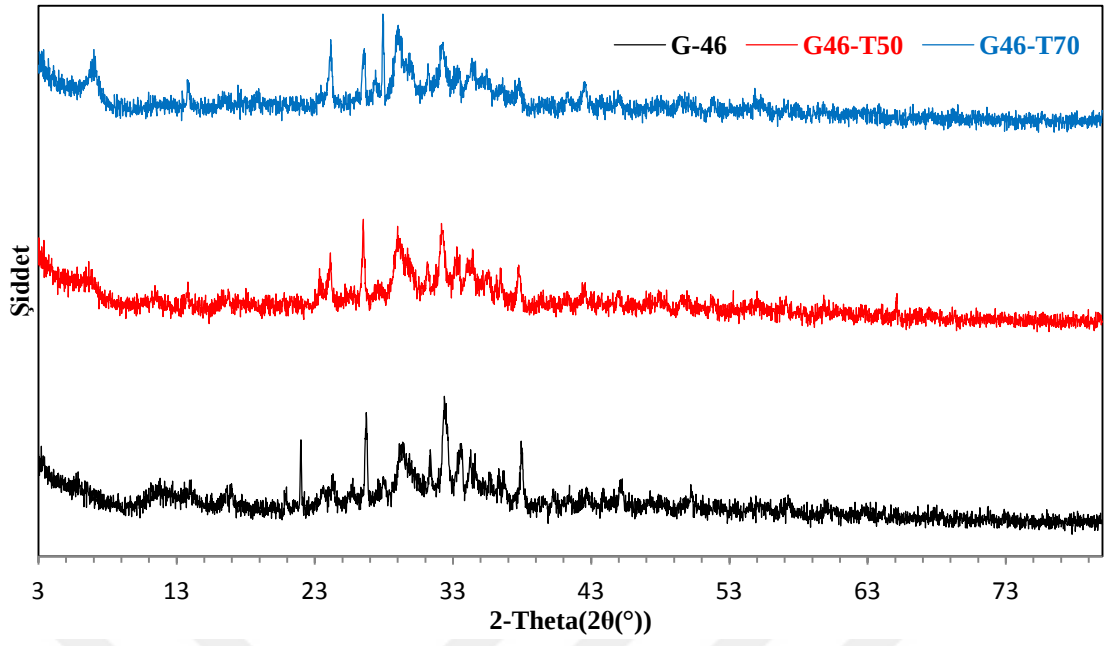
G-46, G-47 ve G-48 nolu örnekler kürlenme tekniğiyle uygulanmıştır. Bu teknikte örnekler kaba döküldükten sonra bir örnek laboratuvar koşullarında, diğeri 50°C 'de diğeri 70°C 'de etüvde kurumaya bırakılmıştır. Bunlara ait XRD difraktogramları Şekil 5.17-20'de verilmektedir. Şekil incelendiğinde kürlenme sıcaklığının kristallerin oluşumu ve amorf yapıda bir etki etmediği gözlenmiştir. Farklılaşma geopolimer jelinin oluştuğu açıda gözlenmektedir. Sıcaklığın artışı bu oluşumu daha net ortaya çıkarmaktadır.



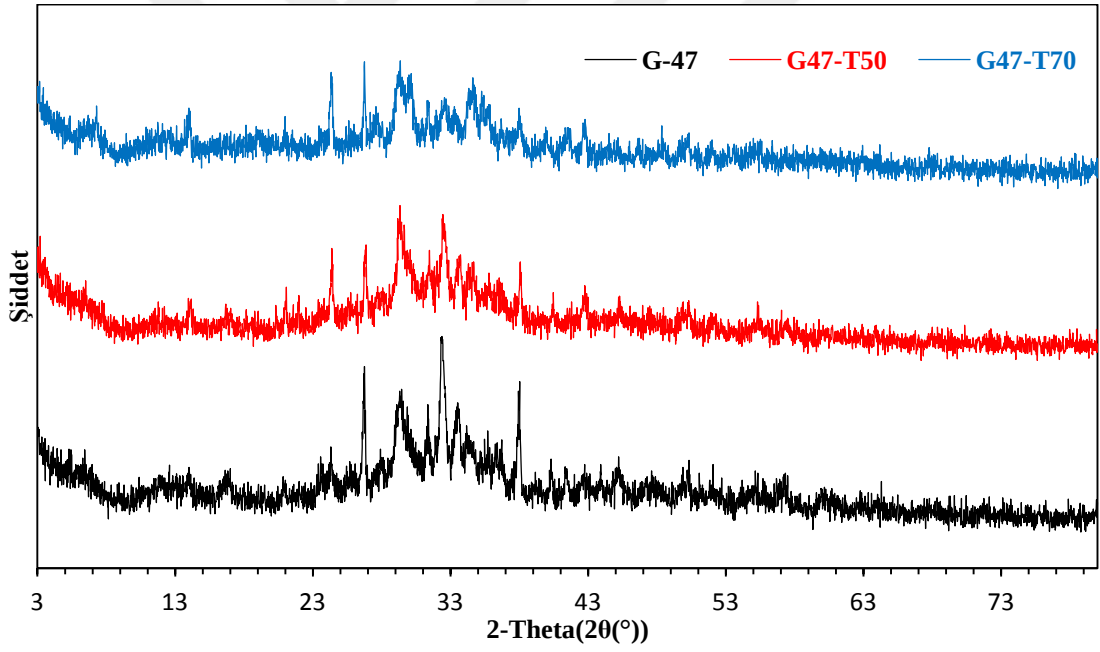
Şekil 5.16 G-41, G-42, G-43 numunelerinin XRD sonuçları.



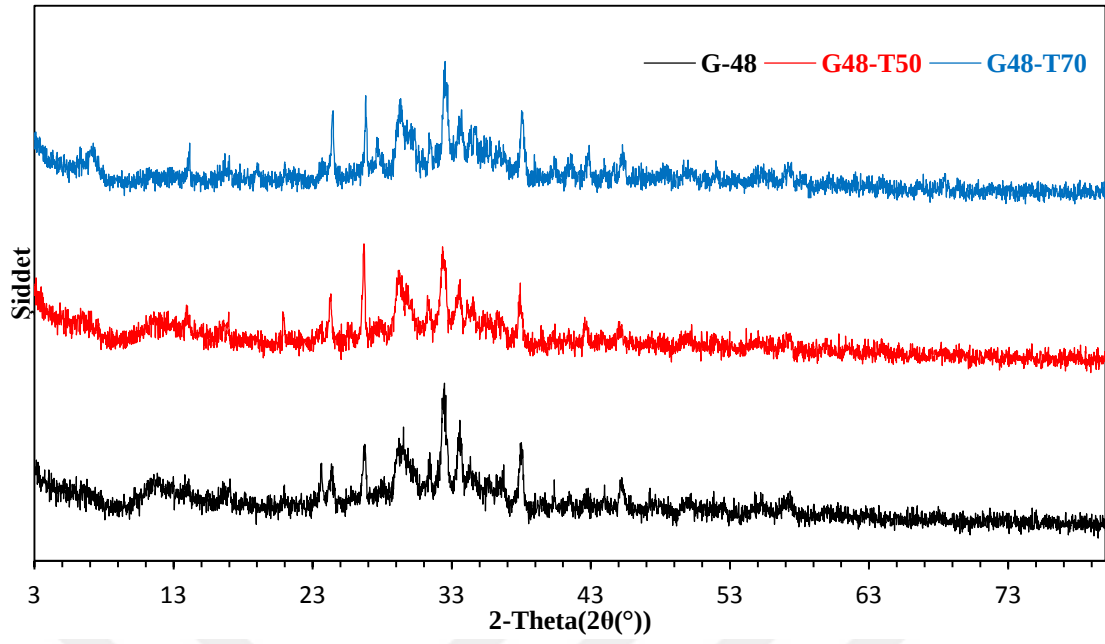
Şekil 5.17 G-46, G-47, G-48, G-53, G-54 numunelerinin XRD sonuçları.



Şekil 5.18 G-46, G-46T50, G-46T70 numunelerinin XRD sonuçları.

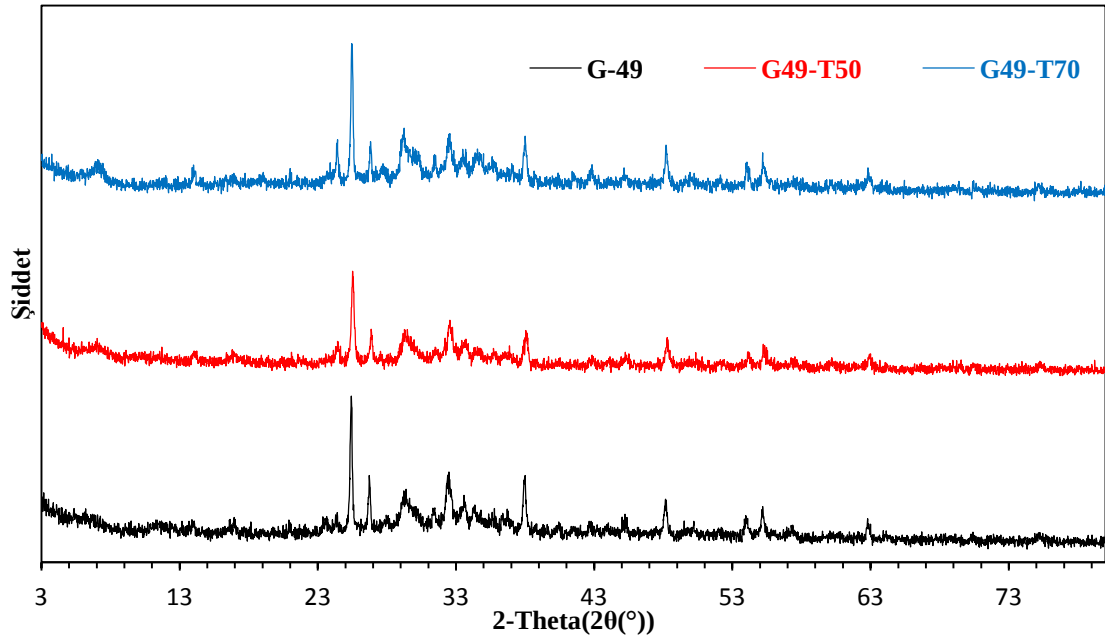


Şekil 5.19 G-47, G-47T50, G-47T70 numunelerinin XRD sonuçları.

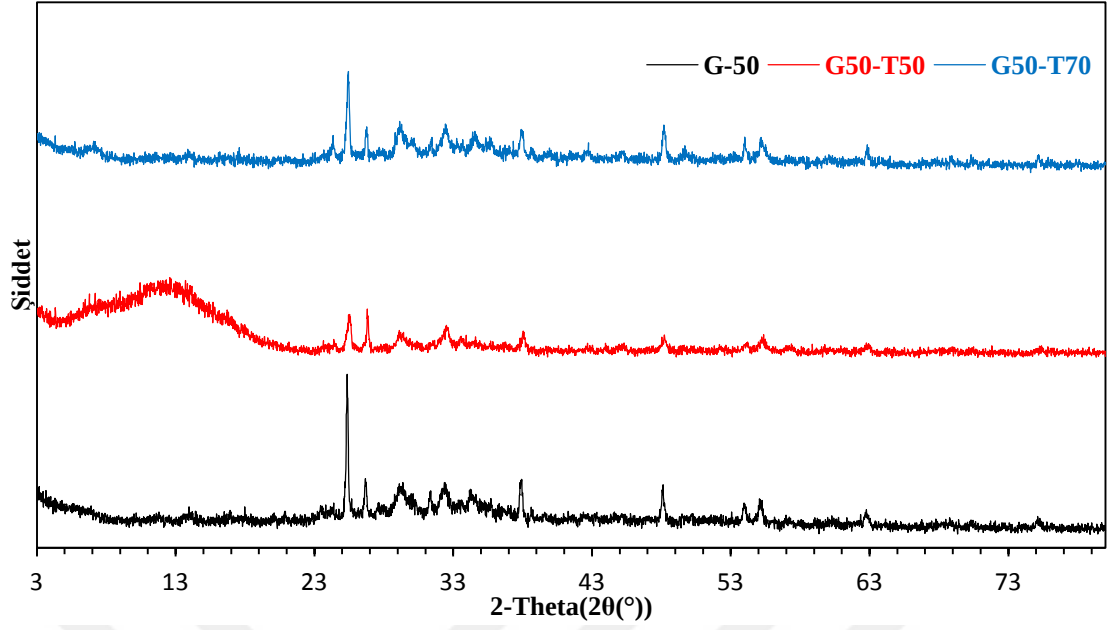


Şekil 5.20 G-48, G-48T50, G-48T70 numunelerinin XRD sonuçları.

Geopolimer eldesinde Na_2SiO_3 miktarının etkiside incelenmiştir. G-49 ve G-50 nolu örneklerin ve bu örneklerle ait küremeler sonrası yapıların XRD difraktogramları Şekil 5.19-20 'de verilmektedir.



Şekil 5.21 G-49, G-49T50, G-49T70 numunelerinin XRD sonuçları.



Şekil 5.22 G-50, G-50T50, G-50T70 numunelerinin XRD sonuçları.

G-49 nolu örnekte kürlenme ile yapıda değişimin olmadığı görülmektedir. Aynı zamanda quarz, mika ve illite ait pikler gözlenmektedir. G-50 nolu örnekte 50°C de yapılan kürlenme sonrasında amorf yapı belirgin bir şekilde 10-25° de kendini göstermektedir.

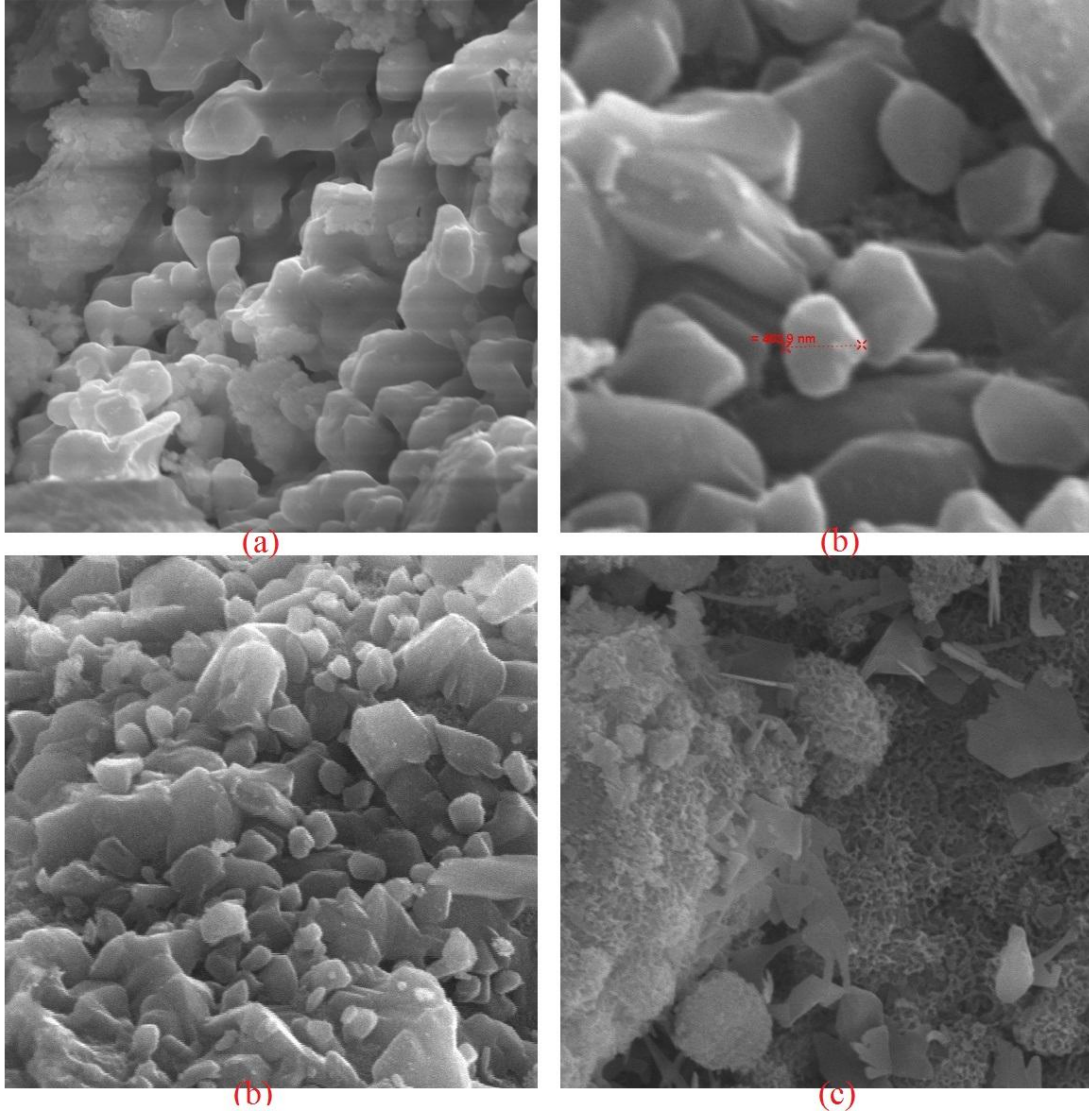
Genel olarak elde edilen geopolimerlerin XRD difraktogramları incelendiğinde Çizelge 5.2 deki yapıların gözleendiği görülmektedir. Geopolimer jel oluşumları, quarz, kalsiyum silikat yapıları, illit, mullite gözlenen kristal piklerin arasındadır [112,125-130].

Çizelge 5.2 Elde edilen örneklerde belirlenen amorf ve kristal yapıların özet gösterimi.

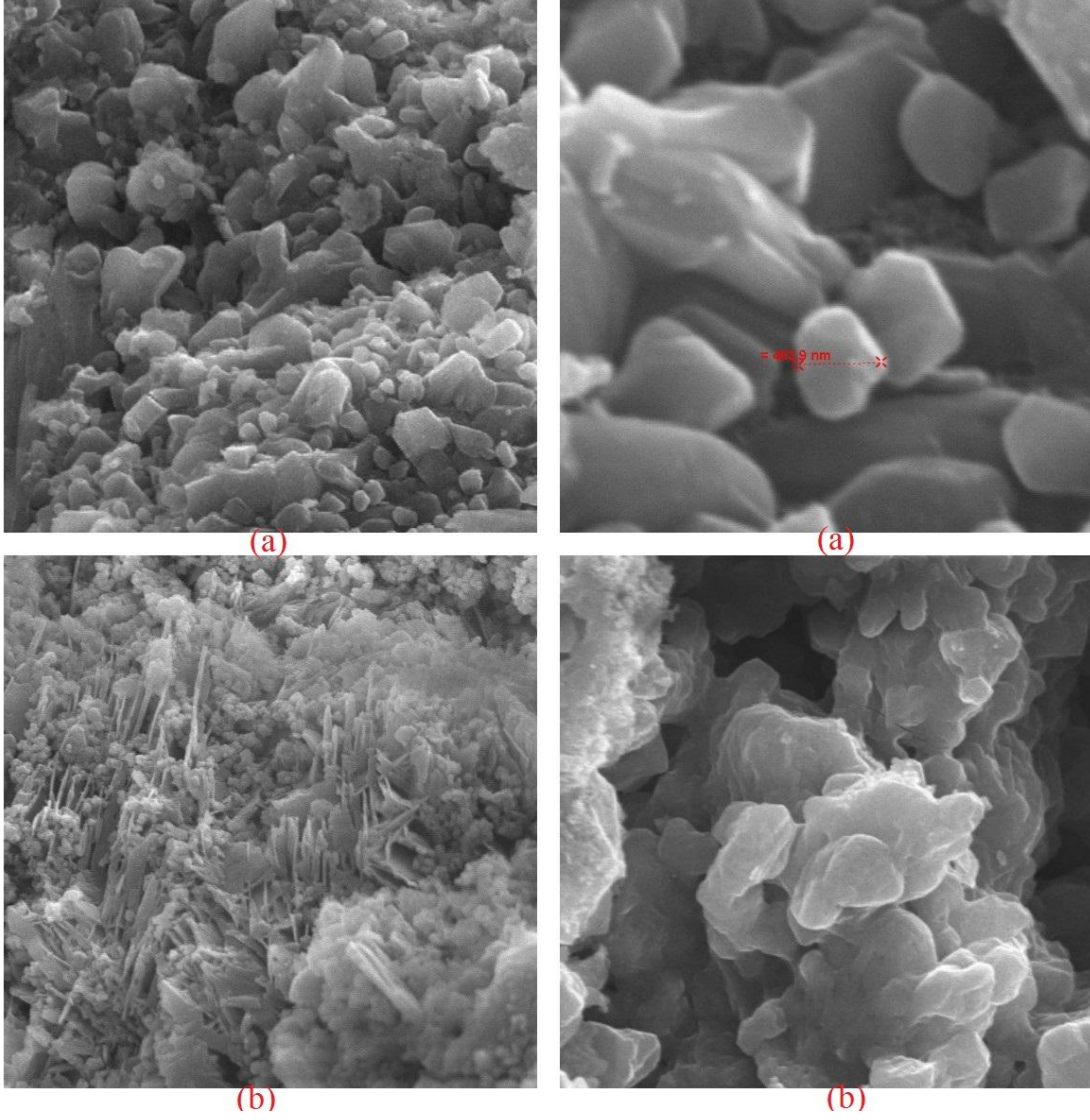
Yapı	2θ		
Geopolimer JEL	20-35		
Zeolit	6,5-13	41-42	60,5-62
Gypsum (alçı taşı)	13-15	20-25	
Quarz	20-28	49,5-50,5	
C-S-H(Kalsiyum Silikat Hidrat)	28-30		
Mullite	15-18	35-40	
Ettringite	42,5-44,5		
CaO	32-38		
Opal	22-23		
Hematit	33-36		
Anatas(TiO ₂)	24,5-25,5	42,5-44	67,5-69,5
Rutil(TiO ₂)	26-27		

5.3 SEM Analiz Sonuçları

Yapı içerisindeki mikro yapıların belirlenmesi için SEM analizi kullanılmaktadır. Elde ettiğimiz geopolimerlerden G-1a, G-1b, G-1c, nolu örneklerle ait SEM görüntüleri Şekil 5.23-24 de verilmektedir. Görüntüler incelendiğinde NaOH miktarının artması ile yapının mikrogözenekliliğinin arttığı kafes şeklinde yapıların geliştiği gözlenmektedir.

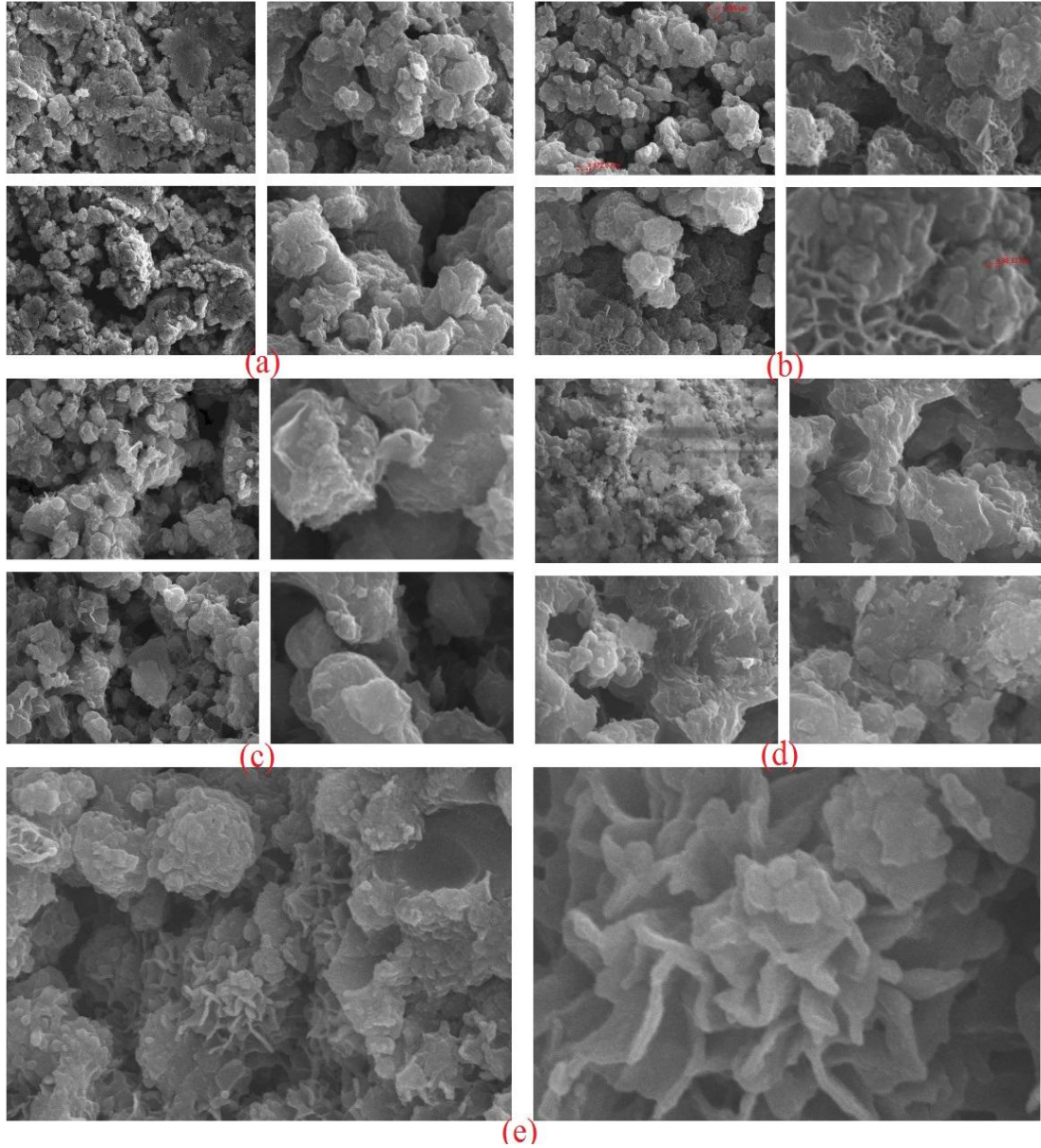


Şekil 5.23 G-1a (a) , G-1b(b), G-1c(c) numunelerinin SEM görüntüleri.



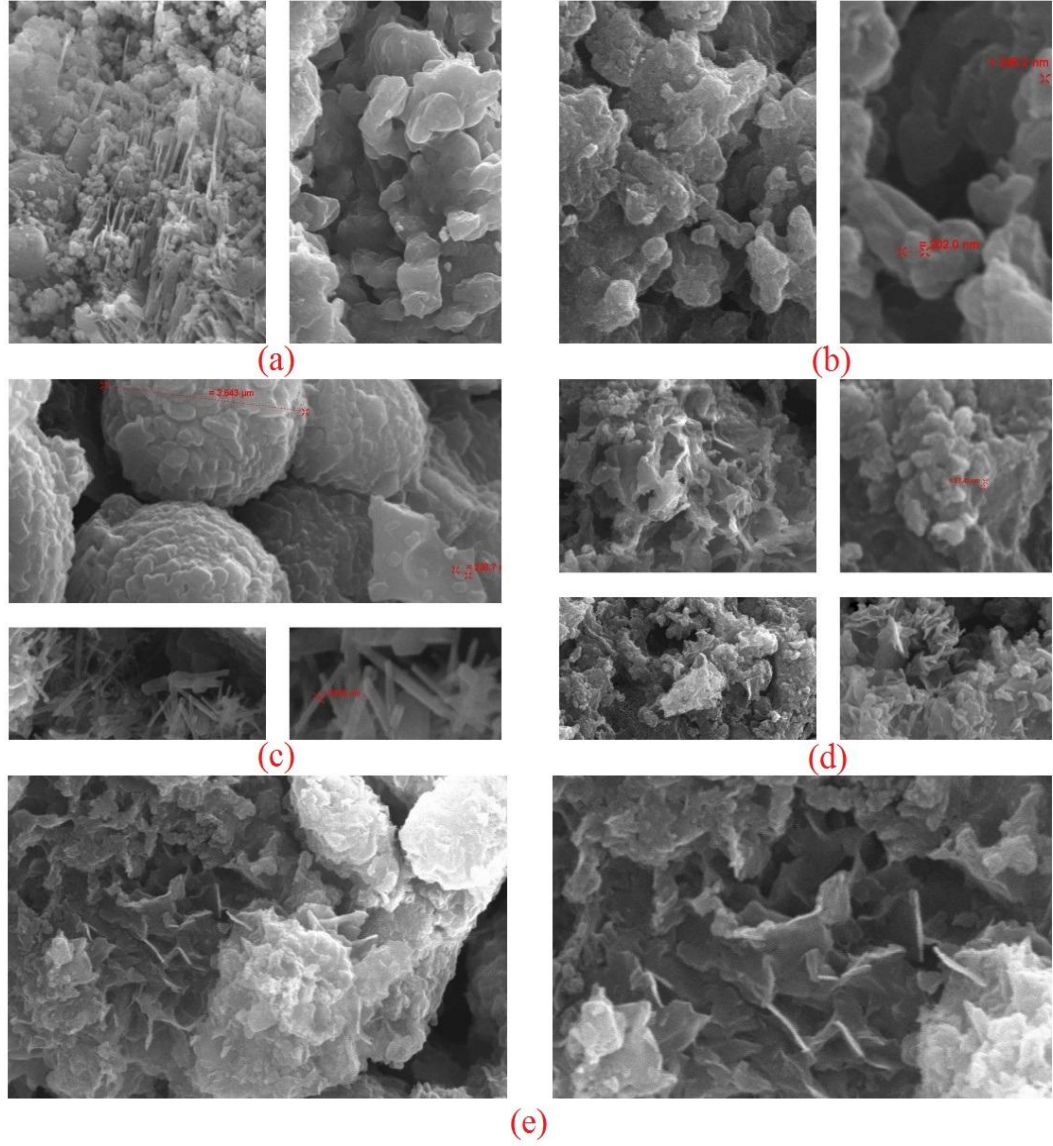
Şekil 5.24 G-1b(a), G-4b(b) numunelerinin SEM görüntüleri.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen G-32, G-34, G-44, G-45 nolu örneklerle ait SEM görüntüleri Şekil 5.25 de verilmektedir. Yapı içerisindeki NaAlO_2 miktarındaki değişim benzer görüntüler ortaya çıkarmaktadır. Yapıda yer alan suyun buharlaşmasına bağlı olarak farklı gözenekler ortaya çıkmaktadır. G-33 nolu örnekte kafes oluşumları yavaş yavaş başlamıştır fakat tamamlanmamıştır. G-45 nolu örnekte Na_2SiO_3 miktarının artışına bağlı olarak mikrogözenekli yapılar daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır.



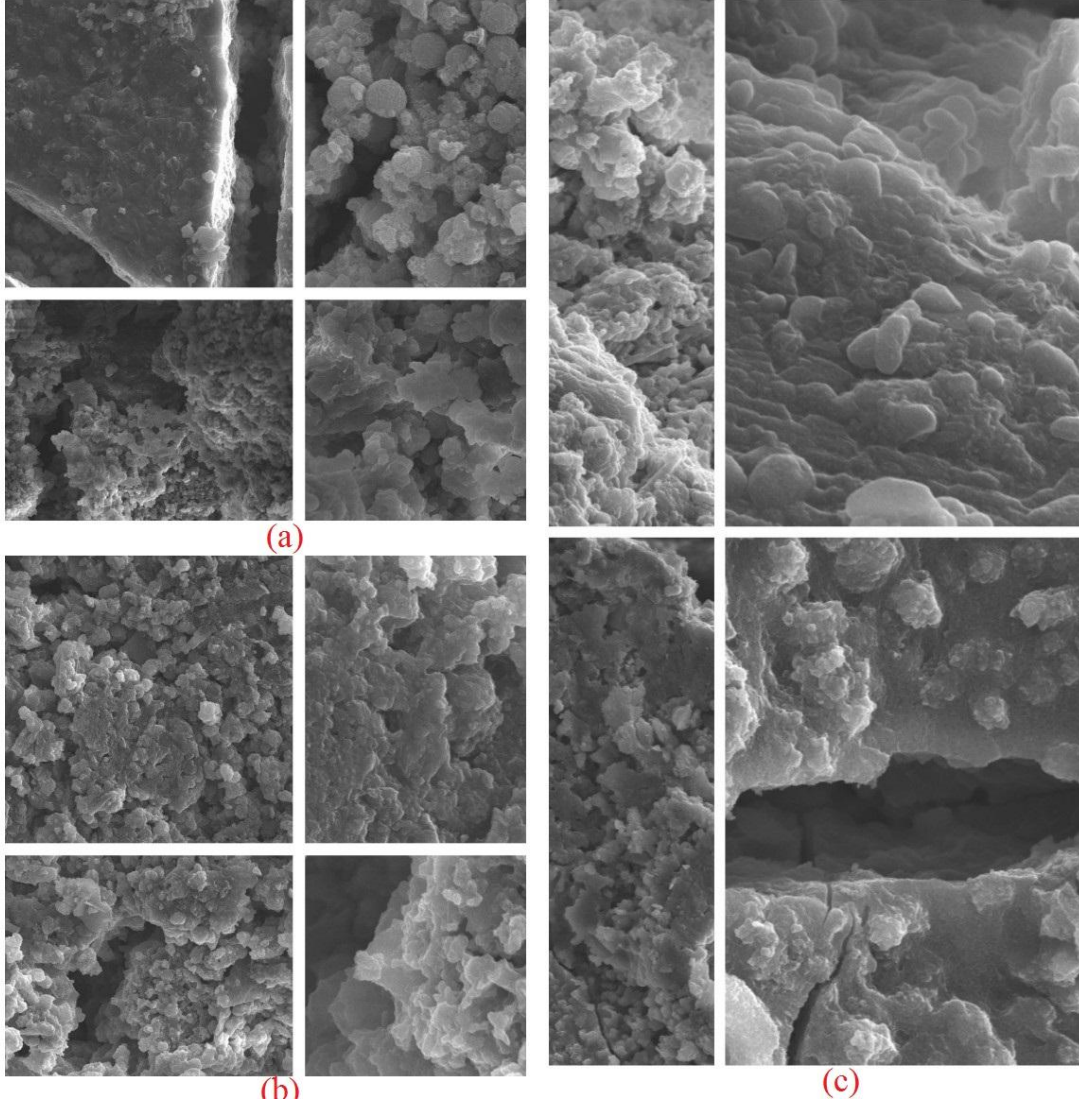
Şekil 5.25 G-32(a), G-33(b), G-34(c), G-44(d), G-45(e) numunelerinin SEM görüntüleri.

Katkı maddelerinin eklenmesi ile elde edilen bazı örneklerle ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 5.26) kayısı çekirdeğinin kullanıldığı G-55 nolu örnekteki farklı yapılaşma kendini göstermektedir. Bu yapılar iğnemi nanopartiküller şeklinde belirlenmiştir. Al_2O_3 ve SiO_2 nin yapı içerisindeki değişimi G-59 nolu örnekte görülmektedir. Gbelirli bölgelerde topaklaşmayla birlikte kafes oluşumları gözlenmektedir. Bentonitten elde edilen G-60 nolu örnekte mezogözenek yapı daha çok dikkati çekmektedir. Oluşan ikincil yapılar tamamlanmamış reaksiyonların göstergesi olmaktadır.



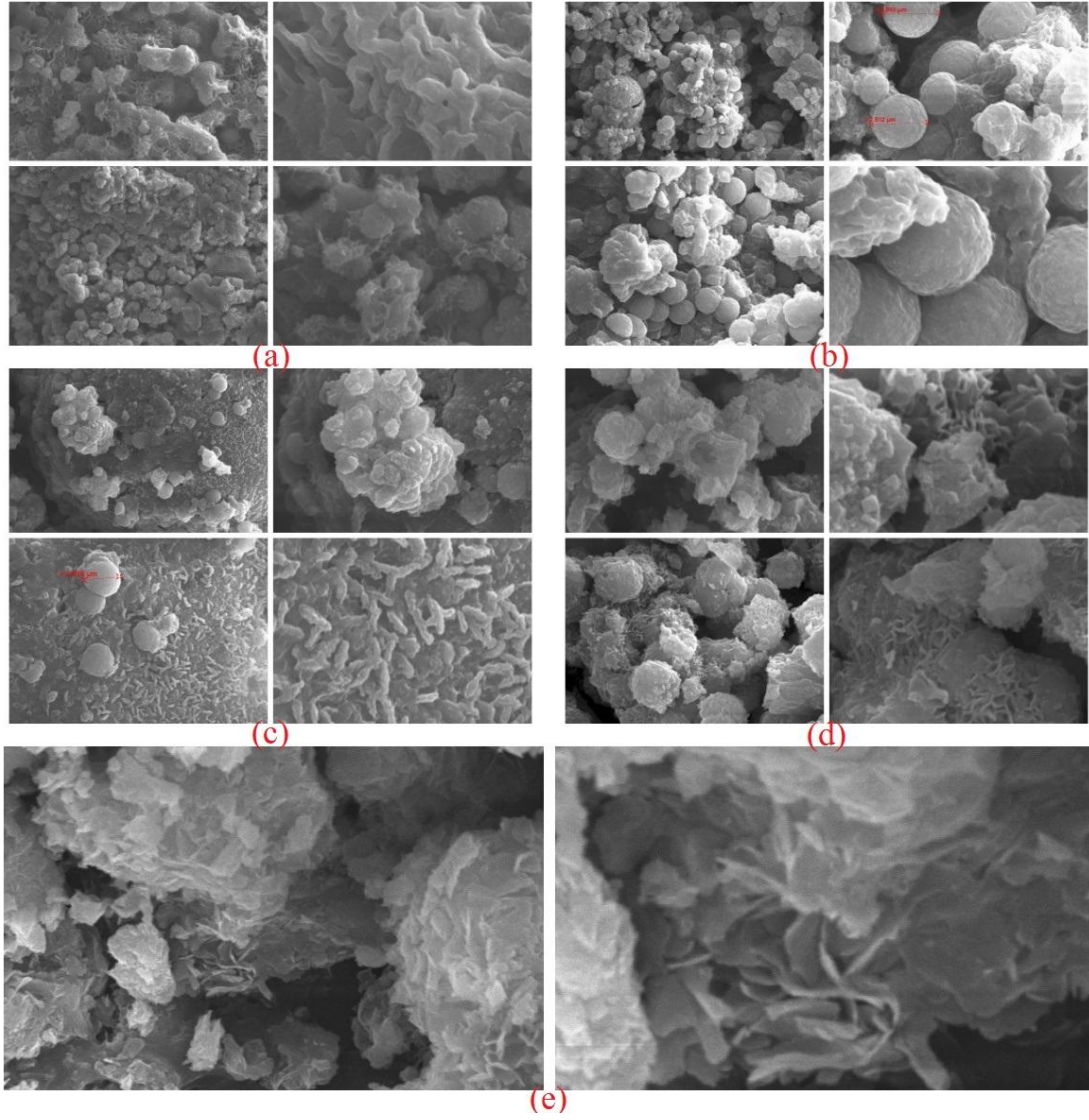
Şekil 5.26 G-4b(a), G-35(b), G-55(c), G-59(d), G-60(e) numunelerinin SEM görüntüleri.

NaOH molaritesinin değişiminin incelendiği örneklerle ait SEM görüntüleri Şekil 5.27 de verilmektedir. Şekil incelendiğinde molaritenin artması ile reaksiyonda meydana gelen değişimlere bağlı olarak mezogözenek yapıların oluştuğu ve mikrogözenekliliğin görülmediği belirlenmektedir. Reaksiyona girmeyen uçucu kül düzensiz yapılaşmayı ortaya çıkarmaktadır.



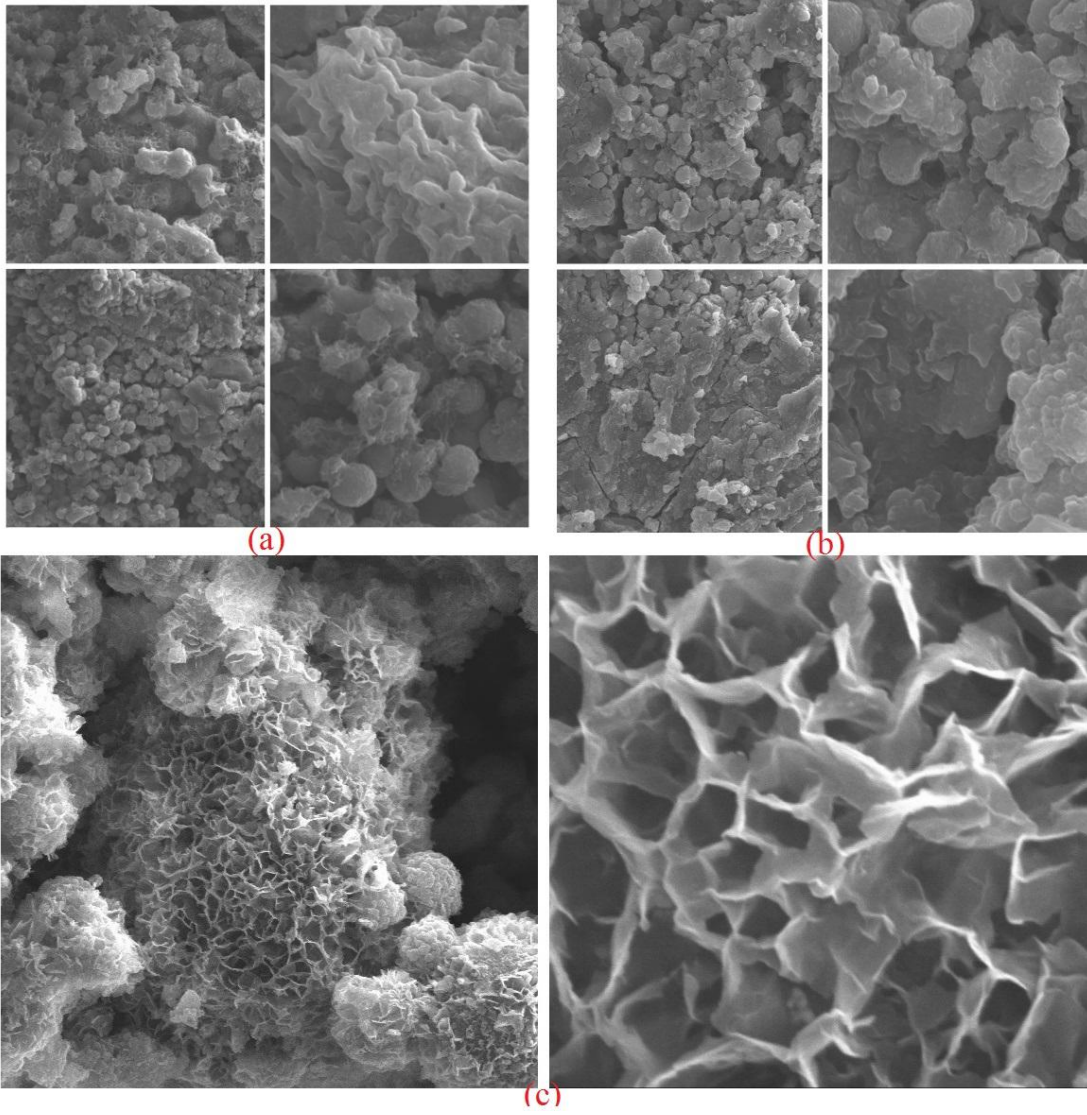
Şekil 5.27 G-41(a), G-42(b), G-43(c) numunelerinin SEM görüntüleri.

Kırmızı kilin kullanıldığı örneklerde kristal yapı gelişimi topaklanma şeklinde kendini göstermektedir (Şekil 5.28). Kilin su ile tepkimesi sonucu şişmesine bağlı olarak bu yapıların oluştuğu söylenebilir. Kalsine örneklerde daha fazla mikrogözeneklilik dikkat çekmektedir.

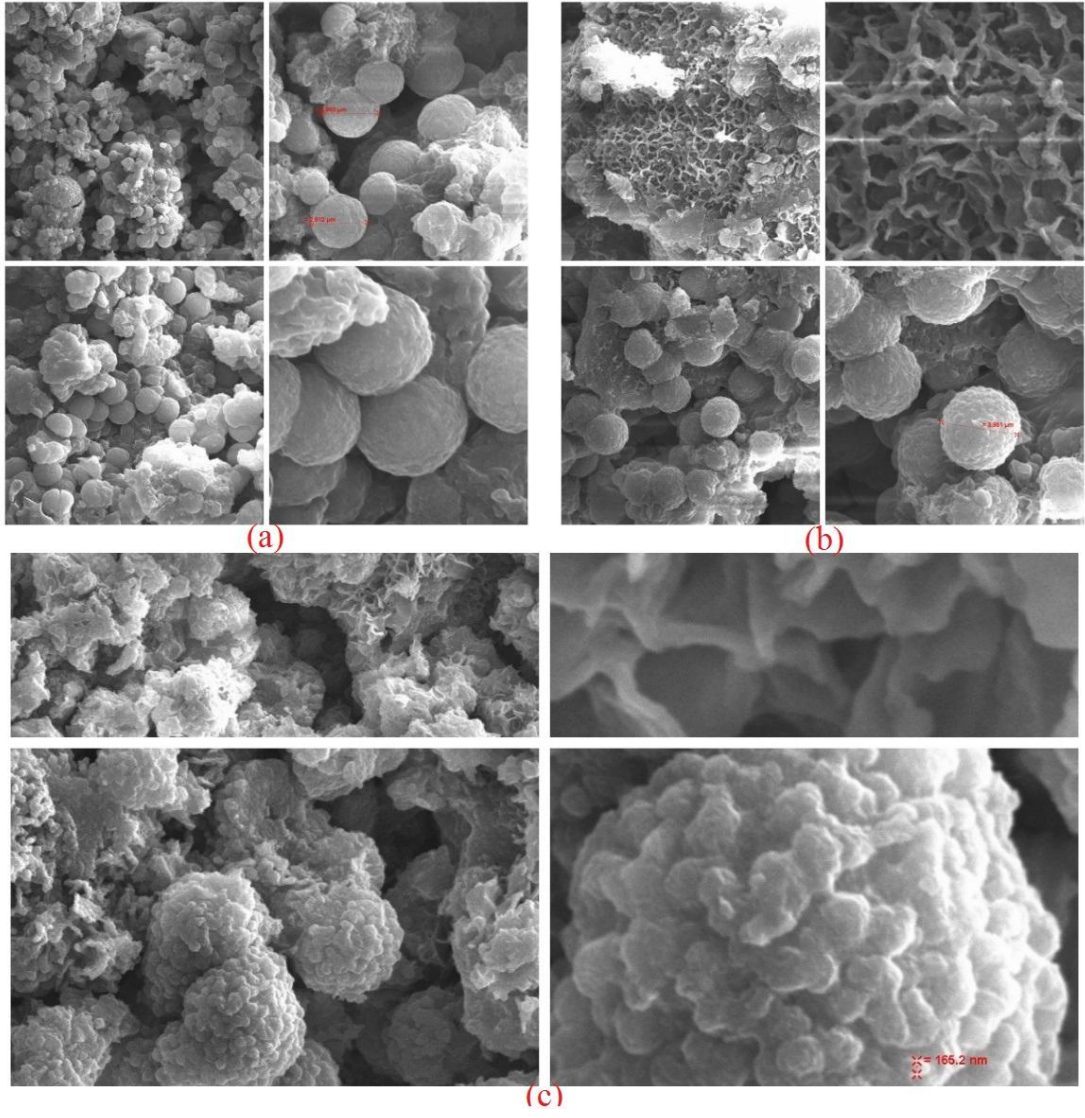


Şekil 5.28 G46(a), G-47(b), G-48(c), G-53(d), G-54(e) numunelerinin SEM görüntüleri.

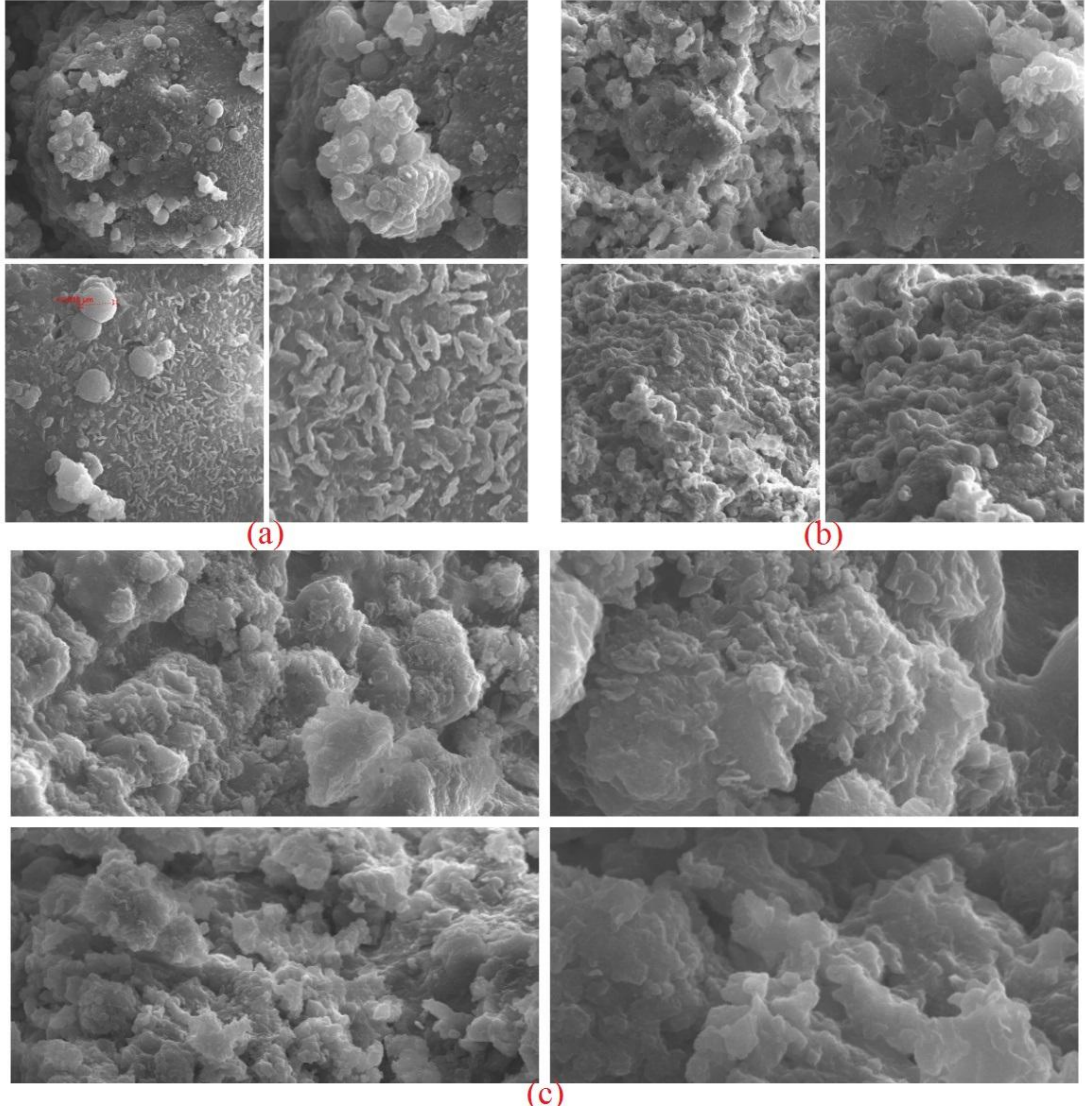
Kürlemenin etkisi Şekil 5.29-5.33'de görülmektedir. Sıcaklığın artışı ile daha net bir gözenek oluşumu ortaya çıkmaktadır. Bu durum G-46 nolu örnekte kafes oluşumları ile kendini göstermektedir. Ayrıca suyun hızlıca uzaklaşmasına bağlı olarak mikrokristal yapılar ortaya çıkmaktadır. Aynı durum diğer örneklerde de belirgin bir şekilde ortaya çıkarken G-49 nolu örnekte geopolimer oluşumundaki jelleşmeler daha fazladır.



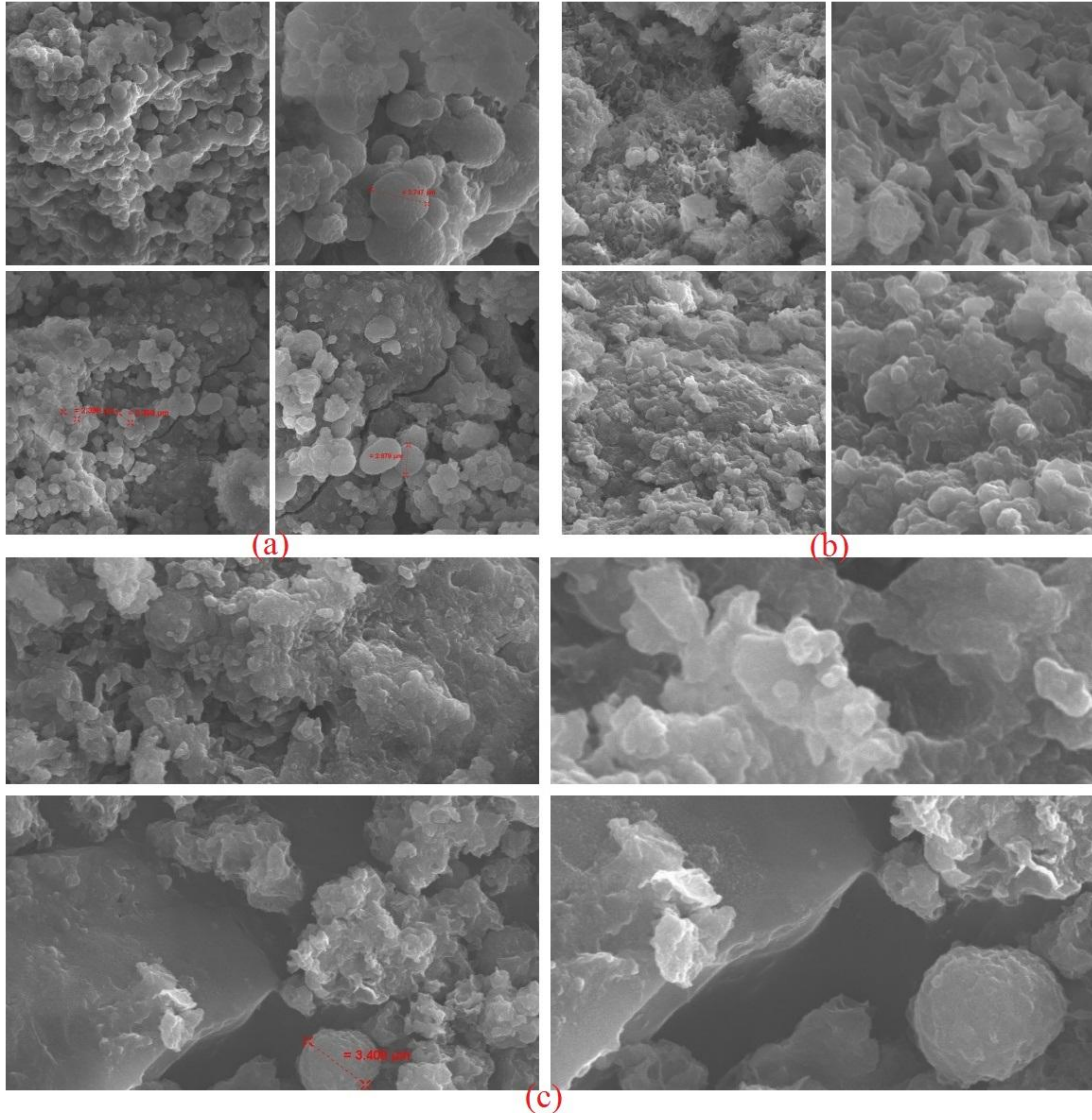
Şekil 5.29 G-46(a), G-46T50(b), G-46T70(c) numunelerinin SEM görüntüleri.



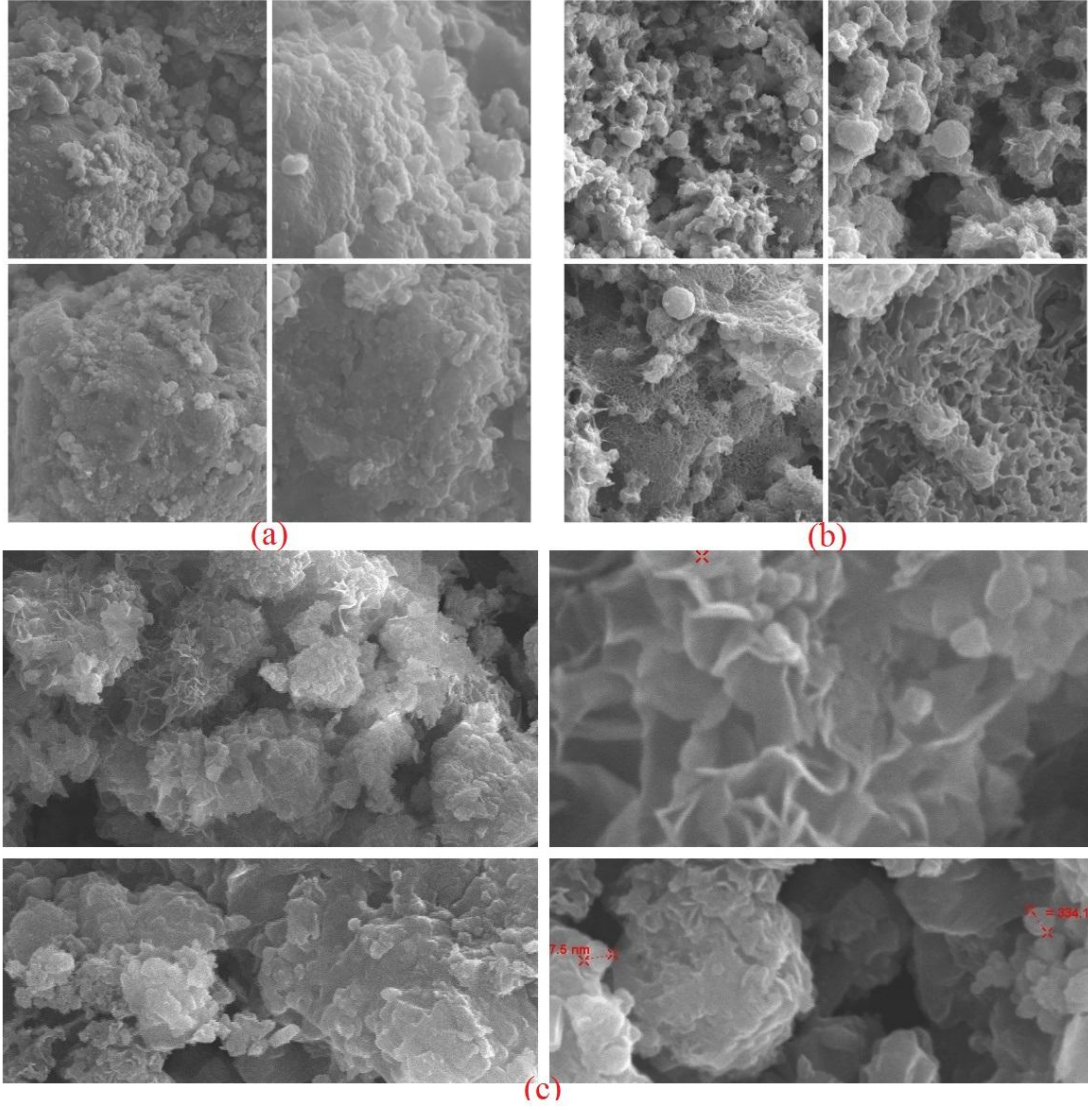
Şekil 5.30 G-47(a), G-47T50(b), G-47T70(c) numunelerinin SEM görüntüleri.



Şekil 5.31 G-48(a), G-48T50(b), G-48T70(c) numunelerinin SEM görüntüleri.



Şekil 5.32 G-49(a), G-49T50(b), G-49T70(c) numunelerinin SEM görüntüleri.

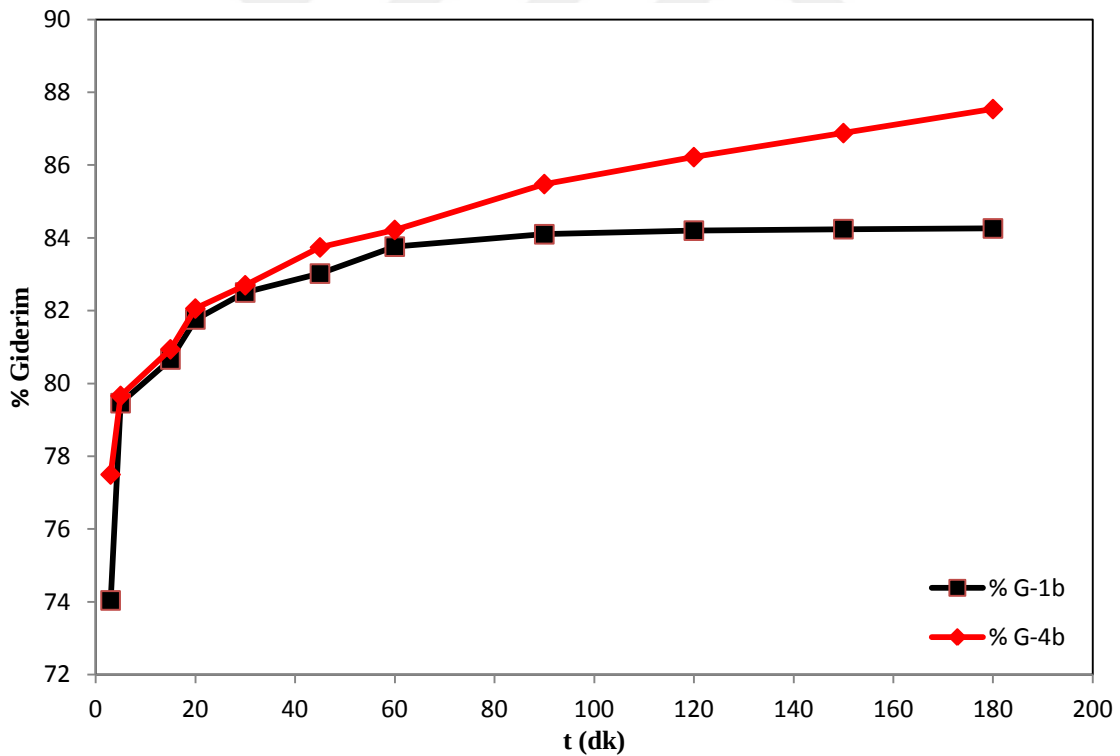


Şekil 5.33 G-50(a), G-50T50(b), G-50T70(c) numunelerinin SEM görüntüleri

5.4 Fotokataliz Çalışmaları

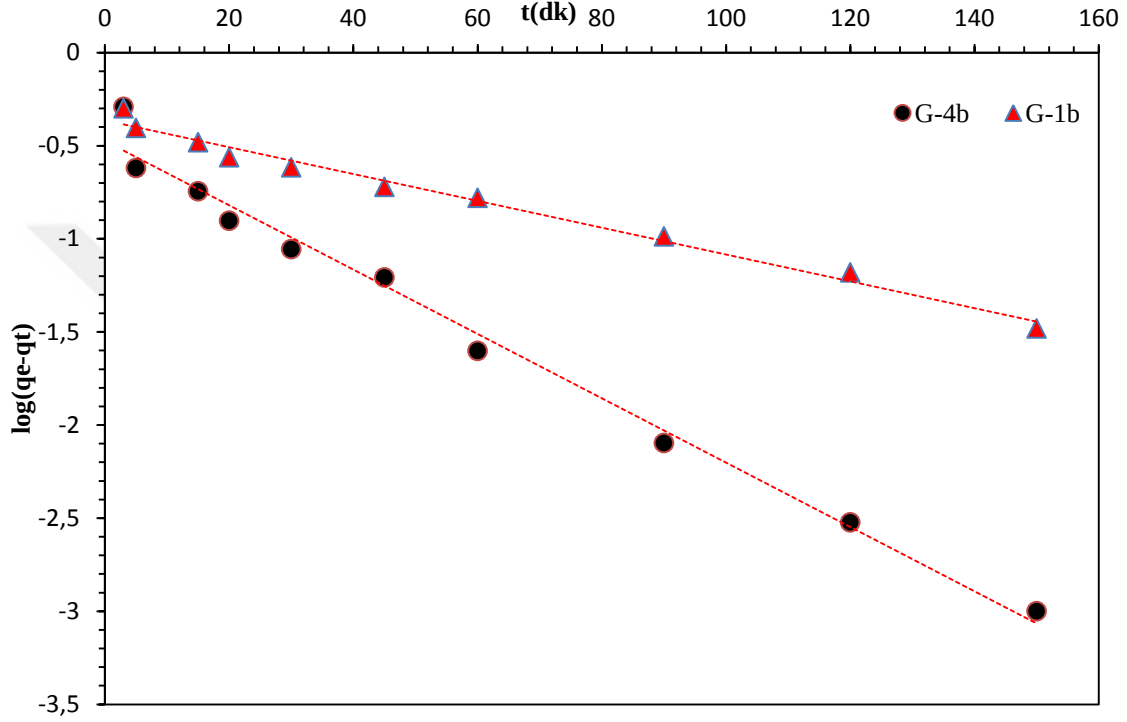
Elde edilen örneklerden sadece uçucu kül kullanılarak sentezlenen G-1b nolu örnek ile TiO_2 katkı maddesi eklenerek sentezlenen G-4b nolu örnek fotokataliz çalışmalarında kullanılmıştır. Elde edilen geopolimerlerin yapı malzemesi olarak değerlendirmesinde kendi kendini güneş ışınları ile temizleyebilme özelliğinin test edebilmek amacı ile bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmada deneyler laboratuvar ortamı ve gün ışığı olarak yapılmıştır. Gün ışığında Temmuz ayında dış mekanda güneş ışığının dik olarak geldiği 12:00-15:00 saatleri arasında deneyler yapılmıştır.

Laboratuvar ortamında yapılan deneylerde elde edilen denge değerlerinin grafiğe geçirilmesi Şekil. 5.34 de verilmektedir. Şekil incelendiğinde artan süre ile birlikte adsorpsiyon miktarının arttığı 100 dakikadan sonra G-1b nolu örnekte artmanın % 85 civarında sabitlendiği görülmektedir. Fotokatalitik etkinin görüldüğü G-4b nolu örnekte ise % 88 'e kadar giderim sağlanmaktadır.

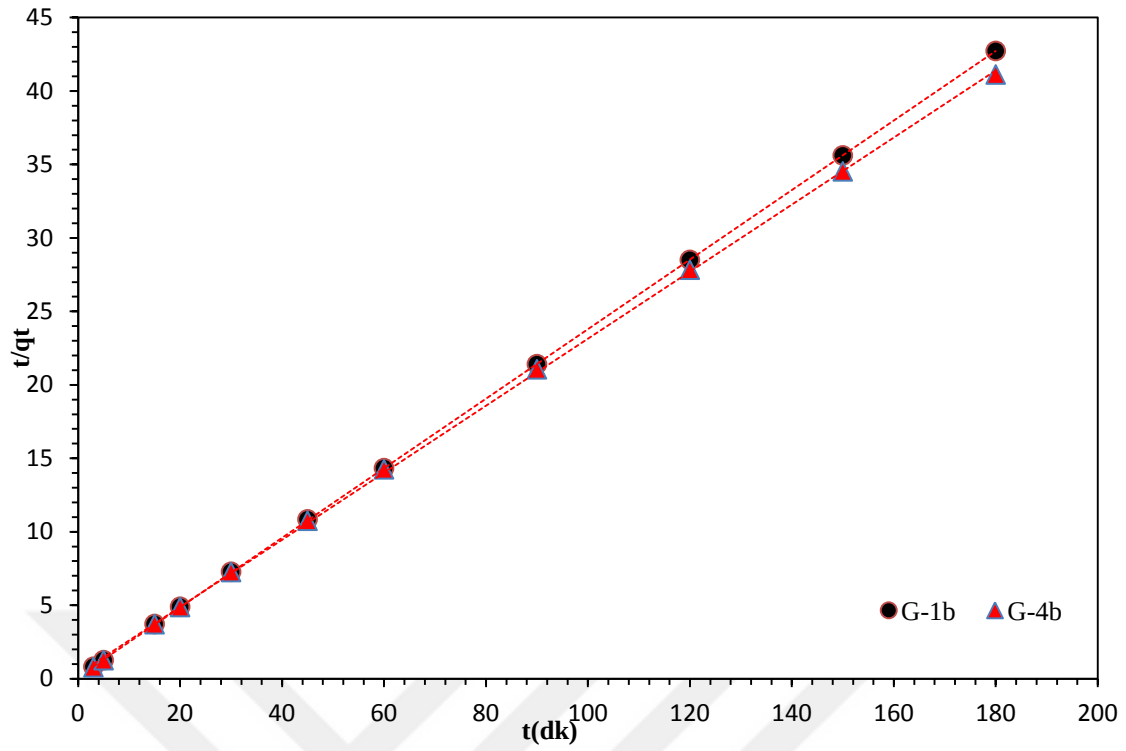


Şekil 5.34 Laboratuvar koşullarında G-1b ve G-4b numunelerinin % giderim grafiği.

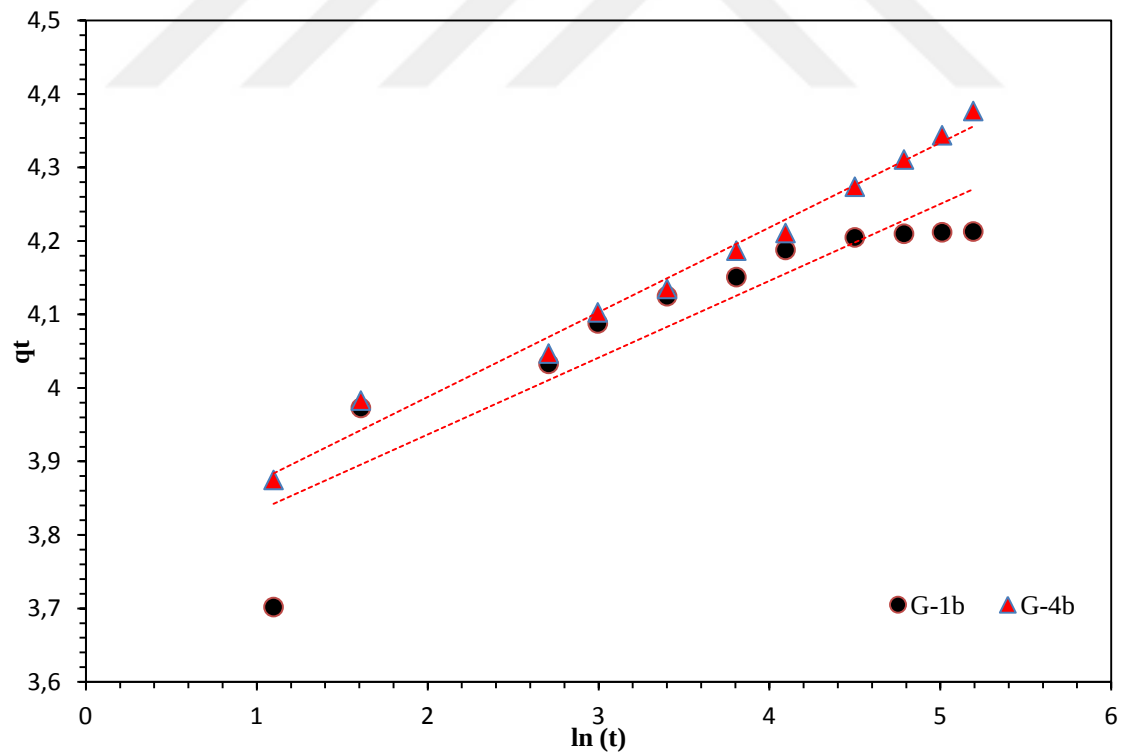
Fotokatalitik etkinin kinetik açıdan değerlendirilmesinde yalancı birinci mertebe (Şekil. 5.35) yalancı ikinci mertebe (Şekil.5.36) ve Elovich (Şekil.5.37) kinetik modelleri incelenmiştir. Çizilen grafiklerden metilen mavisinin gideriminde fotokatalitik etkinin kinetik modelinin yalancı ikinci mertebeye uyum gösterdiği görülmektedir. Çizelge 5.3 de elde edilen verilerde yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyumu göstermektedir. Korelasyon katsayısının (R^2) değeri 0,99 ve 1 ile en yüksek bu modelde hesaplanmıştır.



Şekil 5.35 Laboratuvar koşullarında G-1b ve G-4b numunelerinin adsorpsiyon verilerinin Yalancı 1. Mertebe denklemine göre grafiği.



Şekil 5.36 Laboratuvar koşullarında G-1b ve G-4b numunelerinin adsorpsiyon verilerinin Yalancı 2. Mertebe denkelemine göre grafiği.



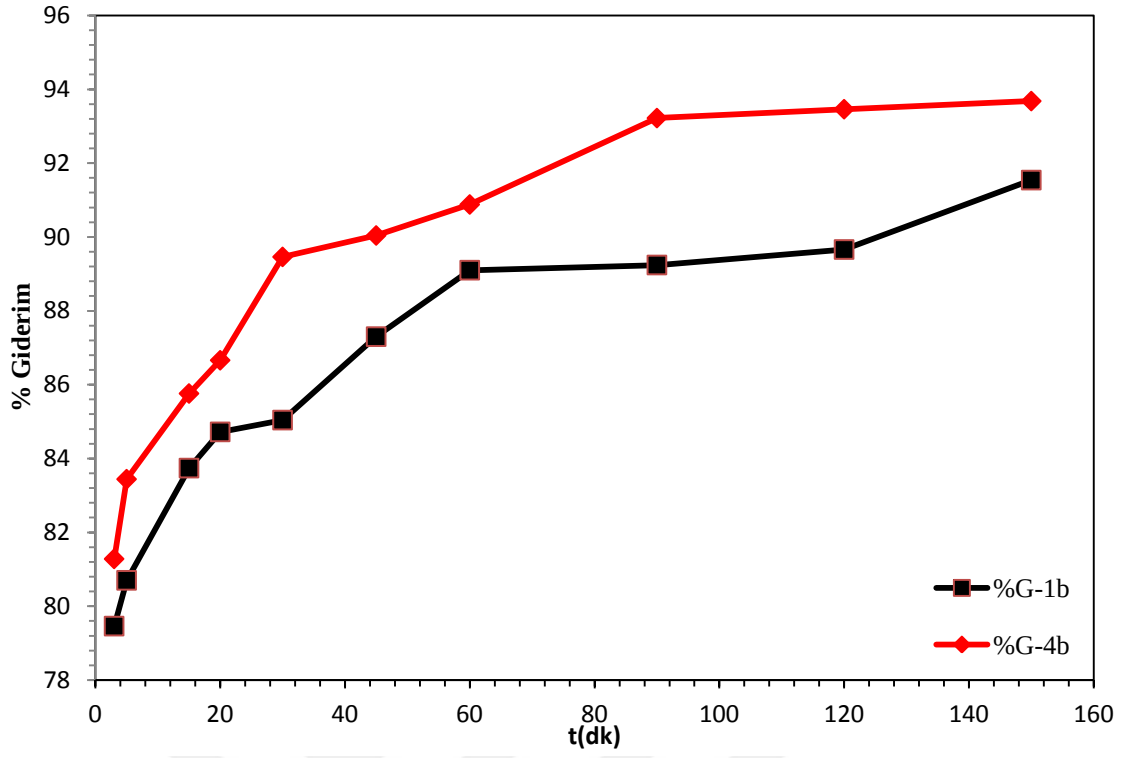
Şekil 5.37 Laboratuvar koşullarında G-1b ve G-4b numunelerinin adsorpsiyon verilerinin Elovich denkelemine göre grafiği.

Çizelge 5.3 Laboratuvar koşullarında yapılan çalışmaların sonuçları.

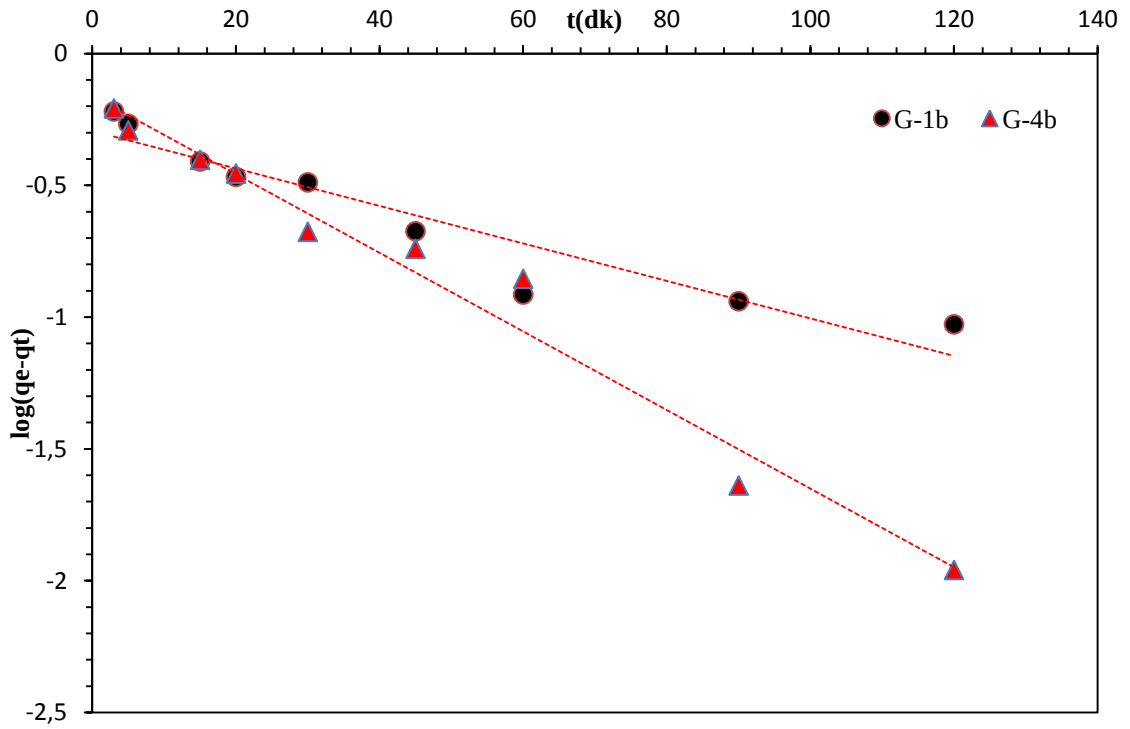
Kinetik Denklemler/Sabitler	Yalancı 1. Mertebe		Yalancı 2. Mertebe		Elovich	
Numune Kodu	G-1b	G-4b	G-1b	G-4b	G-1b	G-4b
q_e	4,213	4,377	4,23	4,38	-	-
k₁	0,040	0,017	-	-	-	-
k₂	-	-	0,401	0,161	-	-
R²	0,9873	0,9858	1	0,9998	0,8446	0,9865
β	-	-	-	-	9,57	8,67
α. 10⁻¹⁴	-	-	-	-	3,23	16,3

Güneşin dik olarak geldiği 12:00-15:00 saatleri arasında dış ortamda yapılan fotokataliz çalışmaları sonucu elde edilen örneklerle ait metilen mavisi giderim sonuçları Şekil 5.38 de verilmektedir. Her iki örnek için elde edilen veriler incelendiğinde TiO₂ varlığında daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Bu durum güneş ışığının TiO₂ aktive etmesine bağlı olarak giderimin daha fazla olması ile açıklanmaktadır. Laboratuvar ortamında % 88 lere kadar olan giderim güneş ışığı altında % 95'e kadar çıkmaktadır.

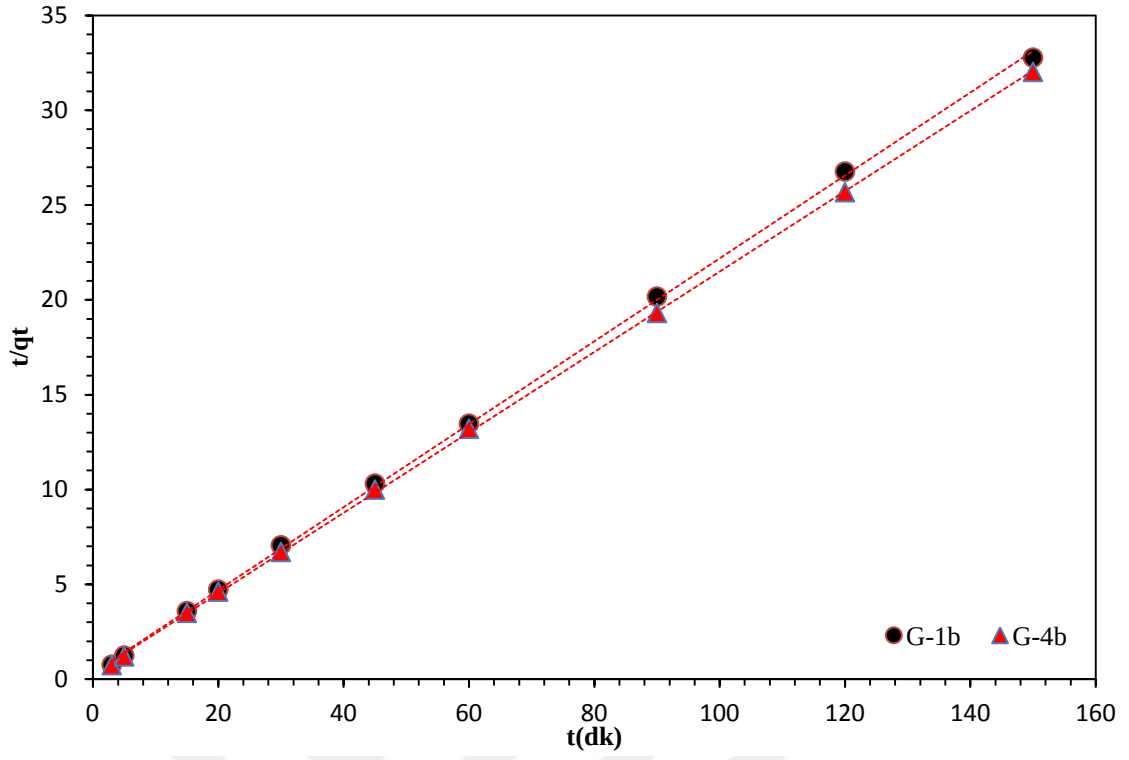
Gün ışığında kinetik modellerin incelenmesinde (Şekil 5.37-39) en uygun grafik laboratuvar koşullarında yapılan çalışmalarda da olduğu gibi yalancı ikinci mertebe kinetik model de belirlenmiştir. Çizelge 5.4 'de kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları verilmektedir. Korelasyon katsayıları dikkate alındığında 0,999 değeri ile her iki örnekte de yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyum gözlenmiştir.



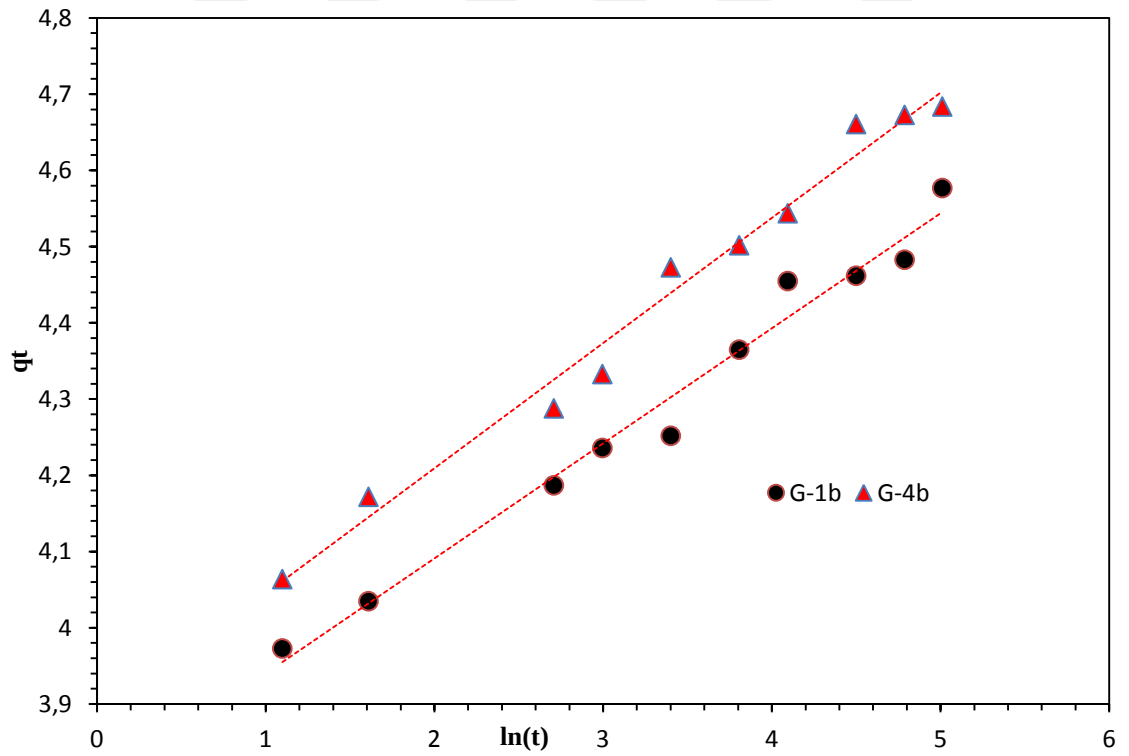
Şekil 5.38 Güneş ışığı etkisinde G-1b ve G-4b numunelerinin % giderim grafiği.



Şekil 5.39 Güneş ışığı etkisinde G-1b ve G-4b numunelerinin adsorpsiyon verilerinin Yalancı 1. Mertebe denkelemine göre grafiği.



Şekil 5.40 Güneş ışığı etkisinde G-1b ve G-4b numunelerinin adsorpsiyon verilerinin Yalancı 2. Mertebe denkelemine göre grafiği.



Şekil 5.41 Güneş ışığı etkisinde G-1b ve G-4b numunelerinin adsorpsiyon verilerinin Elovich denkelemine göre grafiği.

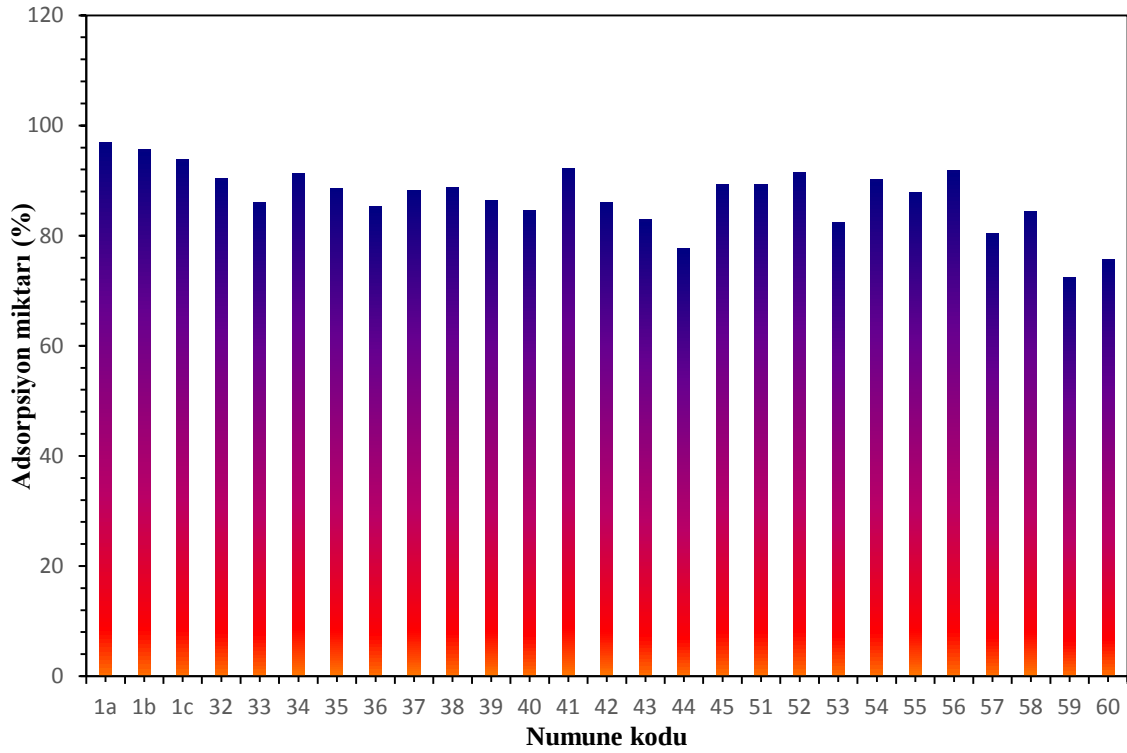
Çizelge 5.4 Güneş ışığı etkisinde yapılan çalışmaların sonuçları.

Kinetik Denklemler/Sabitler	Yalancı 1. Mertebe		Yalancı 2. Mertebe		Elovich	
Numune Kodları	G-1b	G-4b	G-1b	G-4b	G-1b	G-4b
q_e	4,577	4,684	4,572	4,720	-	-
k₁	0,0164	0,0343	-	-	-	-
k₂	-	-	0,150	0,154	-	-
R²	0,9033	0,9745	0,9997	0,9999	0,9801	0,9834
β	-	-	-	-	6,623	6,086
α. 10⁻¹⁰					1,193	0,2971

5.5 Adsorpsiyon Çalışmaları

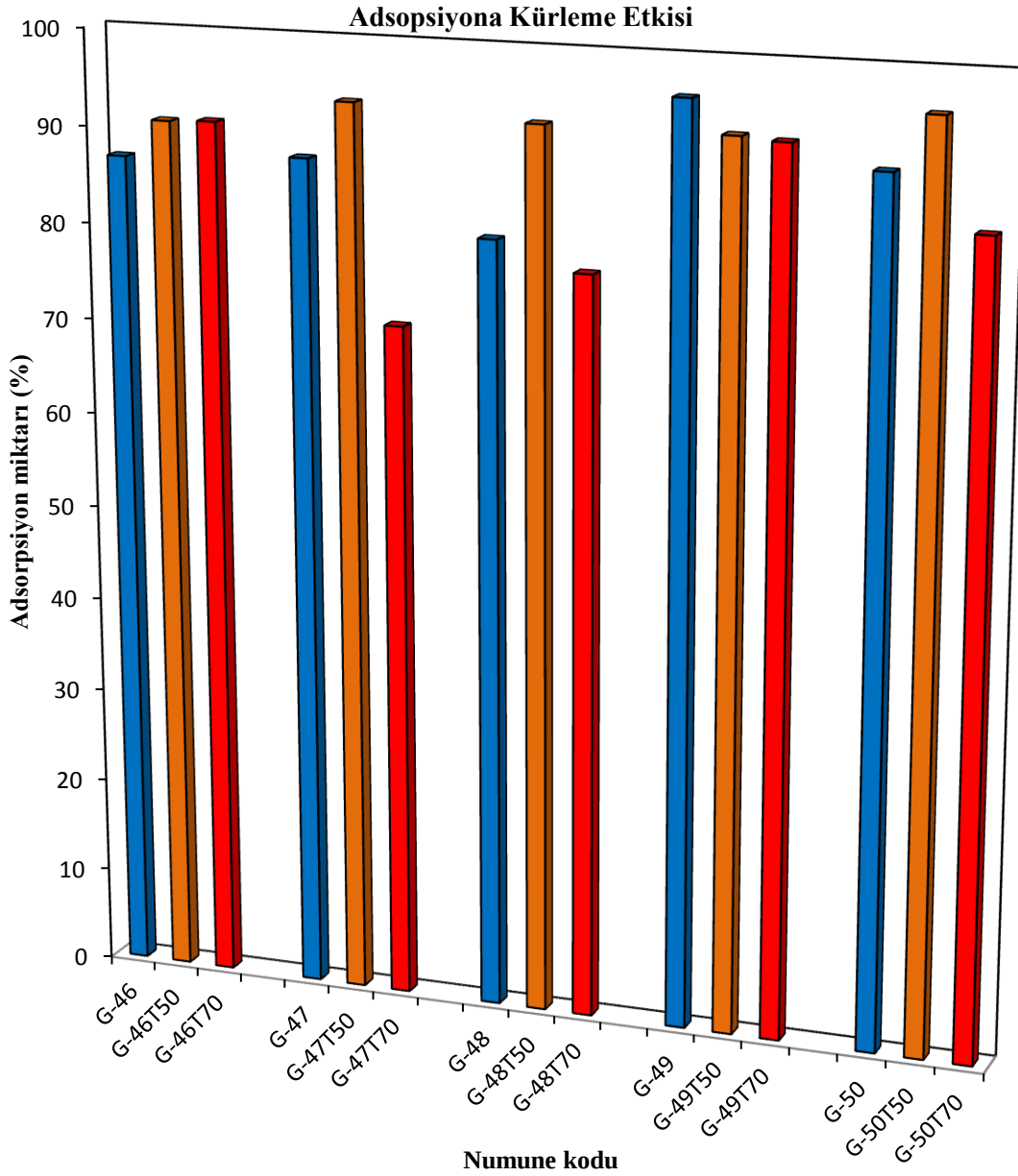
5.5.1 Geopolimer numunelerin adsorpsiyon miktarı ve kütleme etkisi

Elde edilen geopolimerlerin yüzey özelliklerinin incelenmesi, yapının adsorban karakterinin belirlenmesi amacı ile metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 5.42 Geopolimer numunelerin % adsorpsiyon miktarları.

Şekil 5.42'den görüldüğü gibi adsorpsiyon çalışmaları sonucunda en düşük adsorpsiyon kapasitesi % 70 ile G-59 nolu örnekte elde edilmiştir. En yüksek adsorpsiyon değeri de % 98 ile en fazla G-1a nolu örnekte görülmektedir. Genel olarak geopolimerlerin adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu; SEM görüntüleri sonucu mikrogözenek oluşumlarının görüldüğü örneklerde daha iyi adsorban özellik belirlenmiştir.

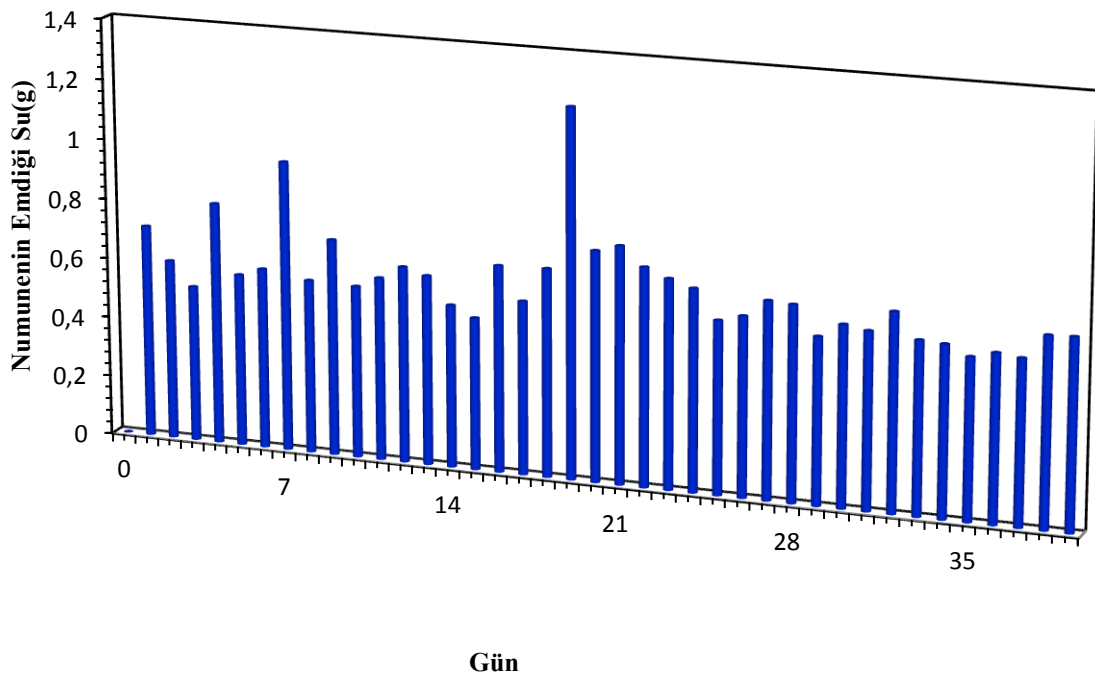


Şekil 5.43 Adsorpsiyona geopolimerlerin kürleme etkisi.

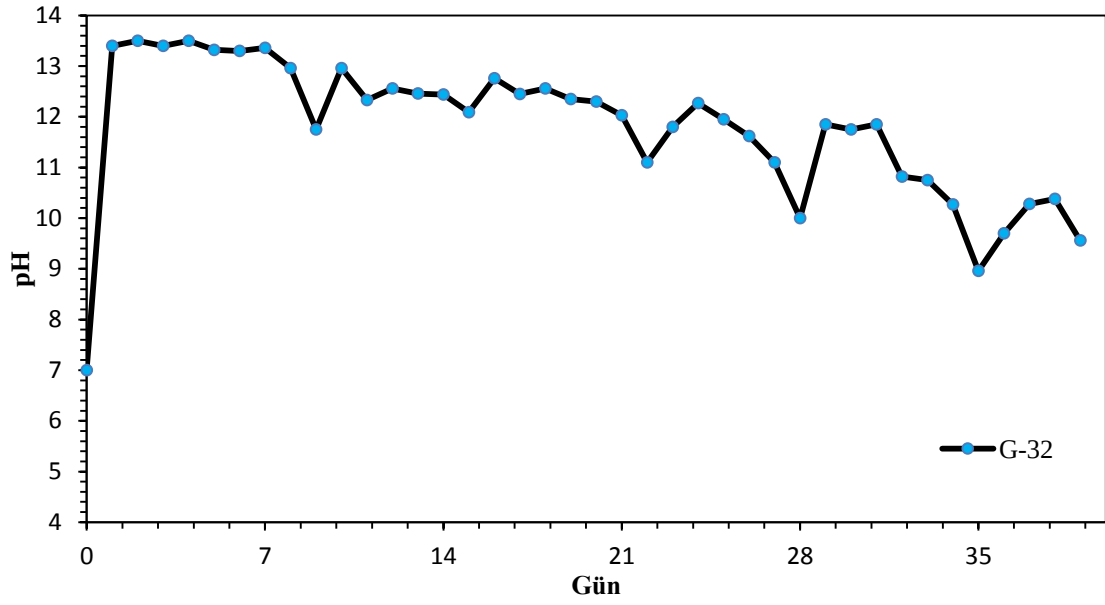
K rleme yapılan numunelerin kodlarının sonuna 50 C için T50, 70 C için ise T70 ekleri gelmektedir. K rleme sonucu elde edilen örneklerin adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde sıcaklık değişimi sonucu örneklerin mikrog zeneklerinin değişimi ile farklı değerler elde edilmiştir ( ekil 5.43). 50 C'deki k rlemelerde daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. G-47 ve G-48 nolu örneklerde sıcaklık artışı ile açılan gözeneklerin tekrar kapanmasına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerinde azalma gözlenmiştir.

5.5.2 Geopolimer numunelerin su adsoplama kapasiteleri ve pH değişimi

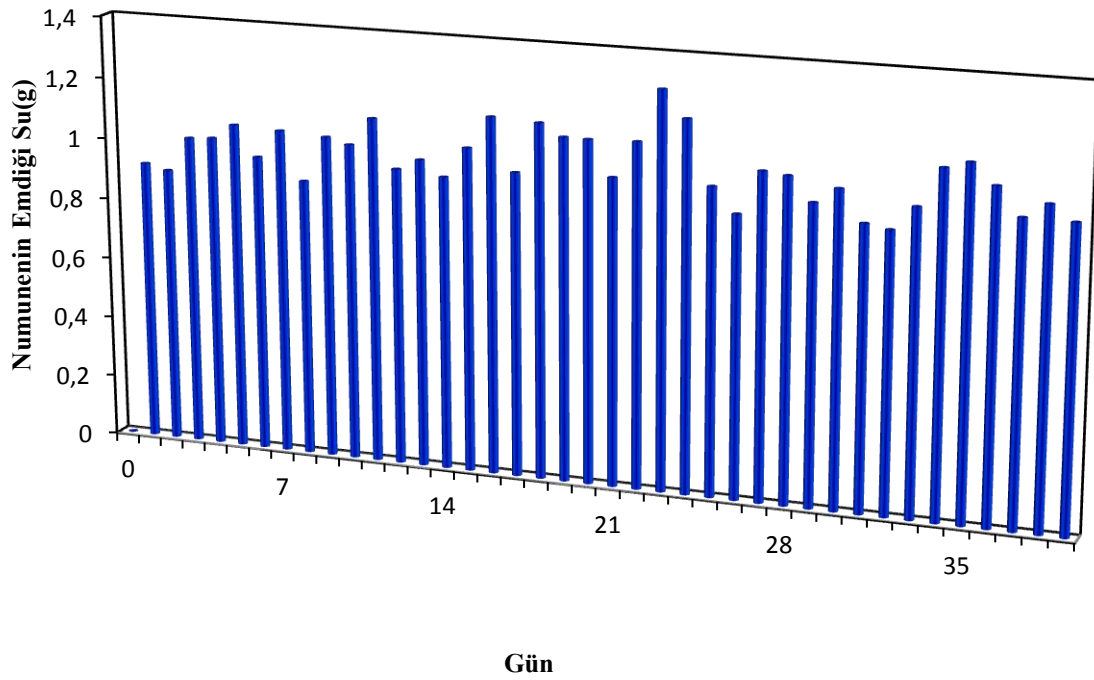
Elde edilen G-32, G-33 ve G-34 nolu numunelerin 7-28 günlük süre içerisinde emdiği su miktarları şekil 5.44, 5.46, ve 5.48 ile bu süre esnasında pH değişimleri şekil 5.45, 5.47 ve 5.49'da verilmektedir. Su emme kapasitesi için çizilen grafikler incelendiğinde  örneklerde 28 gün sonunda dengeye ulaşıldığı görülmektedir. G-32 ve G-34 nolu örneklerde su emme kapasitesi 0,6 g iken, G-33 nolu örneklerde bu değer 1 g'a kadar çıkmaktadır. G-33 nolu örneklerdeki XRD değişimleri ve boya adsorpsiyon değerlerinin farklılığıda bu durumu desteklemektedir. pH değişimleri bütün örneklerde benzer bir yol izlemiş ve pH 10 civarında sabit kalmıştır.



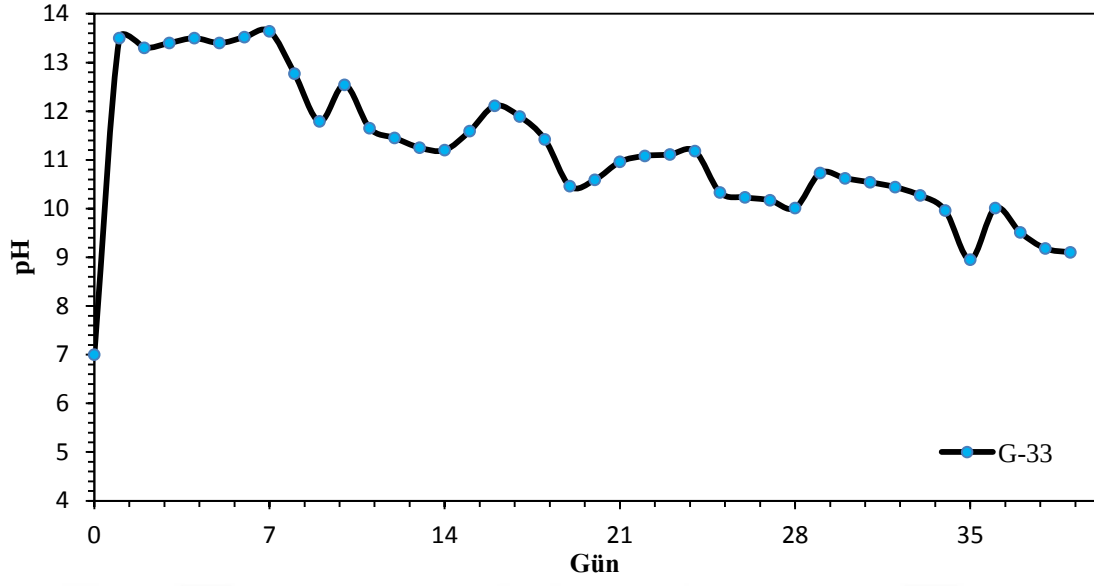
şekil 5.44 G-32 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük su emme miktarları.



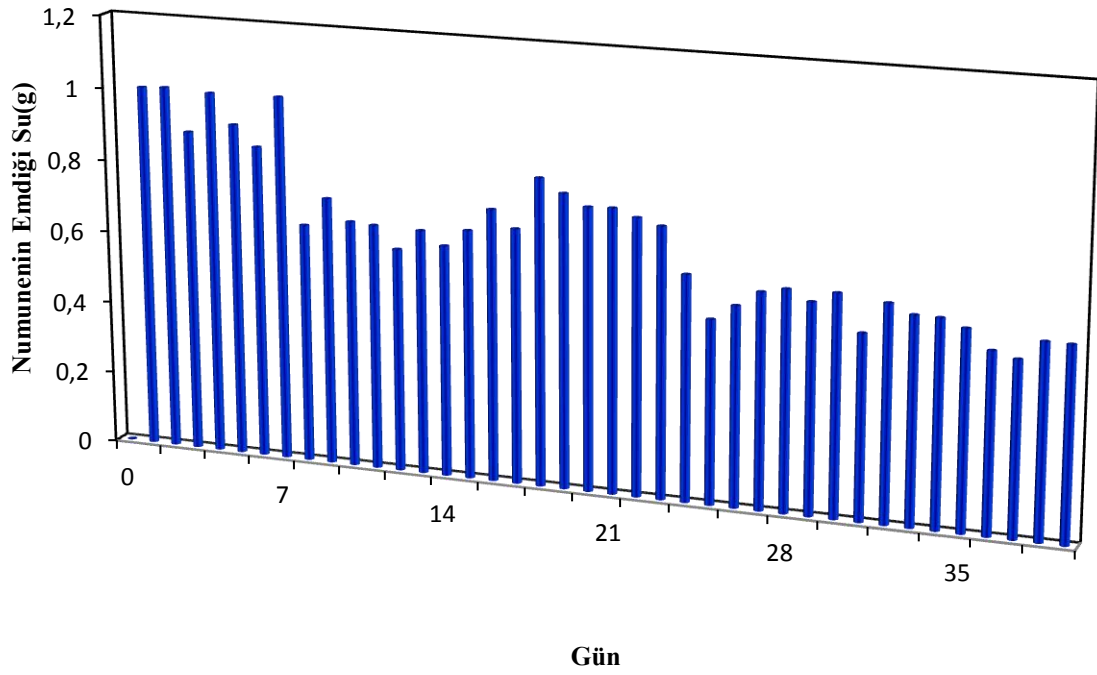
Şekil 5.45 G-32 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük pH miktarları.



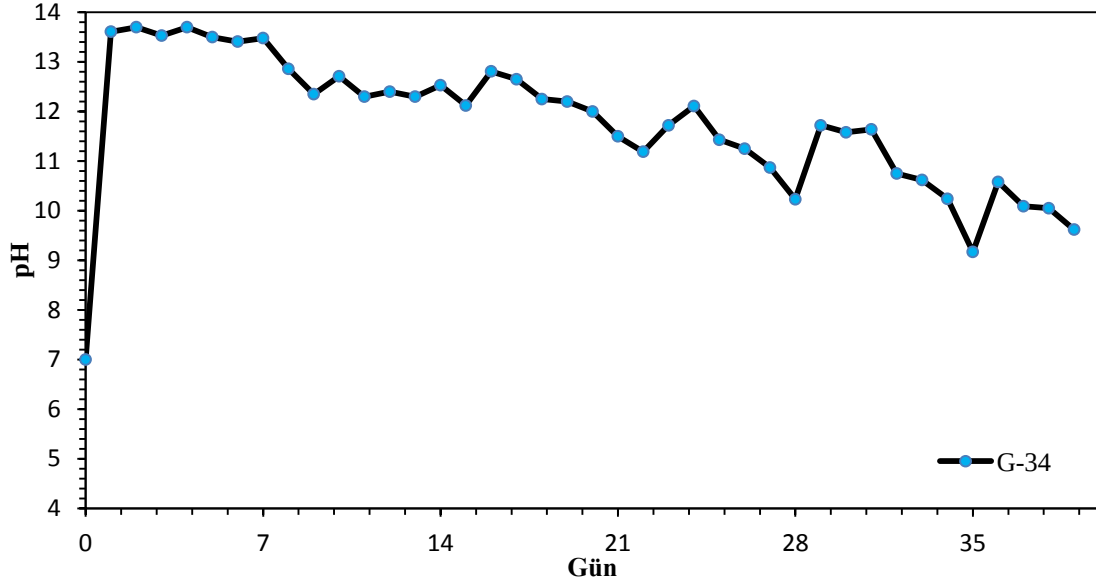
Şekil 5.46 G-33 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük su emme miktarları.



Şekil 5.47 G-33 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük pH miktarları.



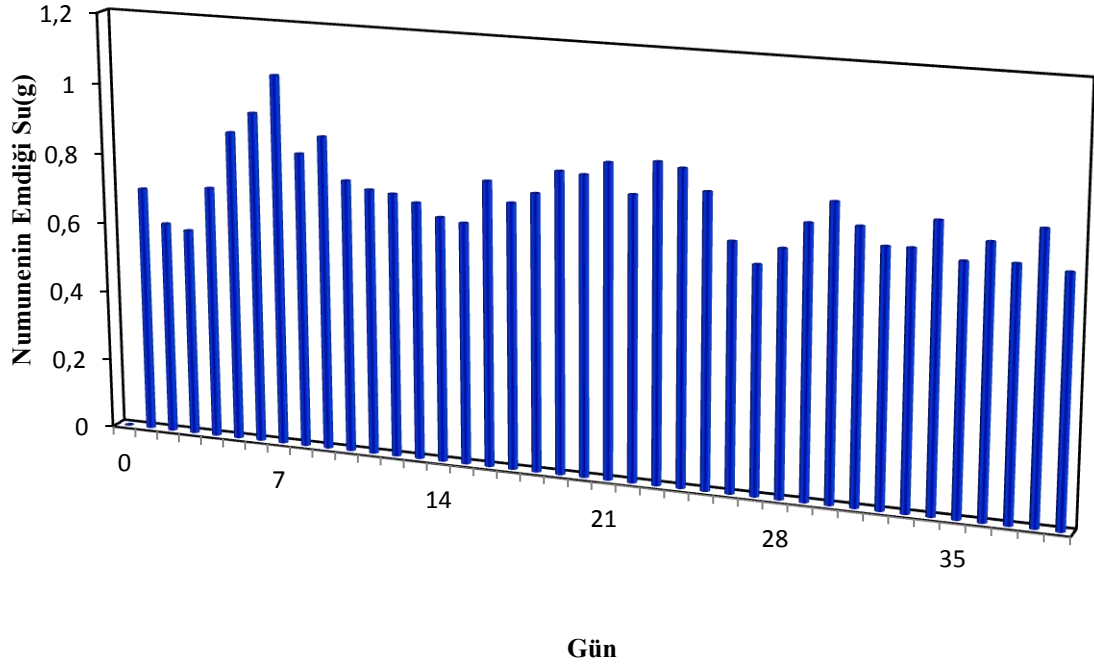
Şekil 5.48 G-34 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük su emme miktarları.



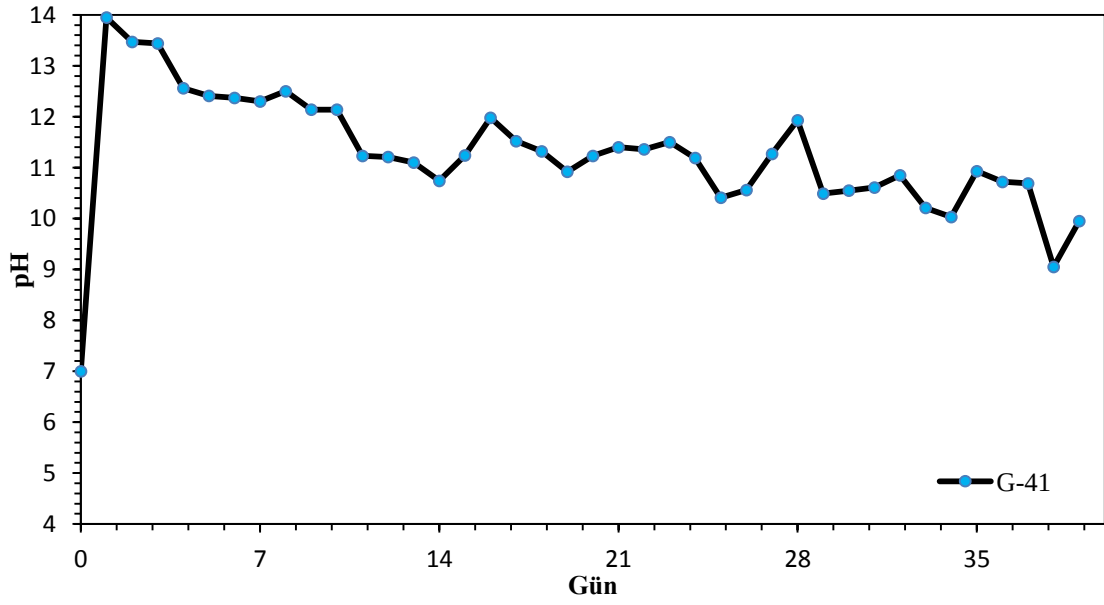
Şekil 5.49 G-34 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük pH miktarları.

G-41, G-42, G-43 ve G-59 nolu örneklerle ait su adsorplama grafikleri Şekil 5.50, 5.52, 5.54, 5.56'da verilmektedir. pH değişimleri ise Şekil 5.51, 5.53, 5.55, 5.57 de incelenmiştir. NaOH konsantrasyon değişimine bağlı su emme miktarlarının ölçüldüğü bu çalışmalarda konsantrasyon değişiminin su emme miktarında çok fazla etkin olmadığını göstermektedir. İlk 7 gün değişimler daha hızlı gerçekleşmekte, sonraki günlerde gözeneklerin dolmasına bağlı olarak yavaşlamalar dikkat çekmektedir.

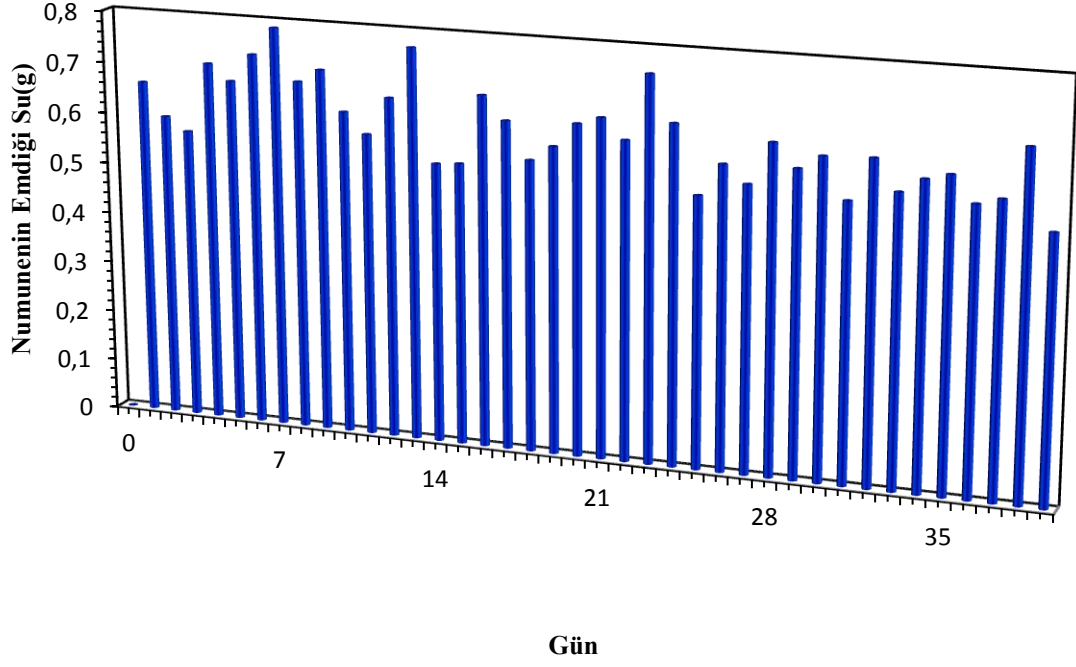
59 nolu örnekte ise yapı içerisinde yer alan Al_2O_3 ve SiO_2 gruplarıyla 5 grama yaklaşan su emme değerleri gözlenmektedir. Yapıda yer alan bu bağlayıcıların gözeneklilik etkiside sistem içerisinde gösterdiği belirgindir. pH değişimleri incelendiğinde G-41, G-42, ve G-43 nolu örneklerde benzer değişimlerin olduğu pH'ın 10 civarında değişime uğradığı gözlenmektedir. G-59 nolu örnekte ise su emmedeki farklılaşma pH değerlerinde de kendini göstermekte; 28 günün sonunda hızlı bir düşüş ile 9 civarına gelmektedir.



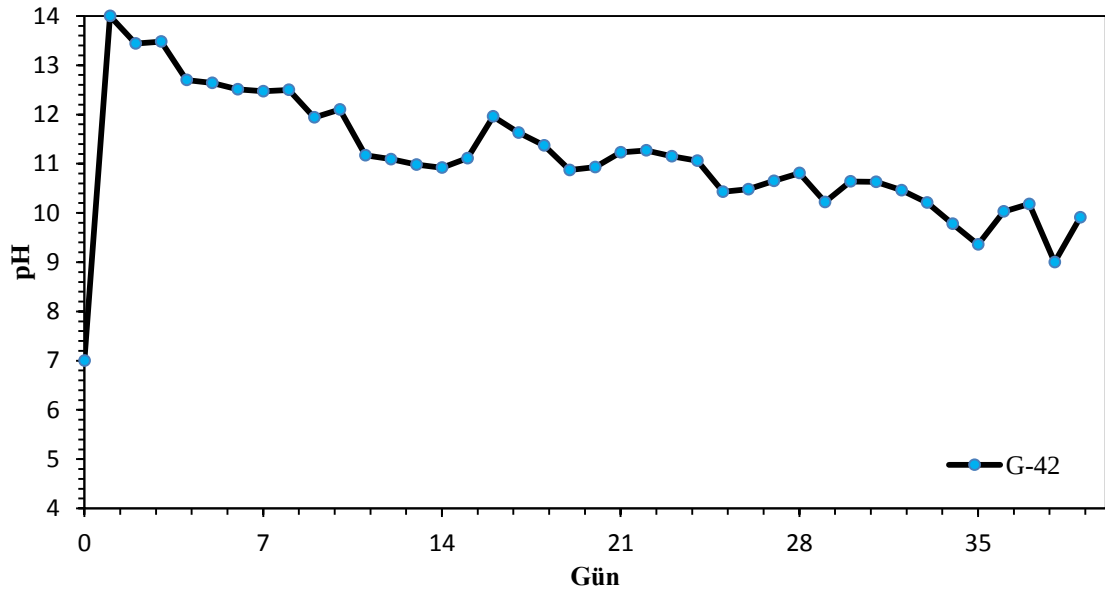
Şekil 5.50 G-41 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük su emme miktarları.



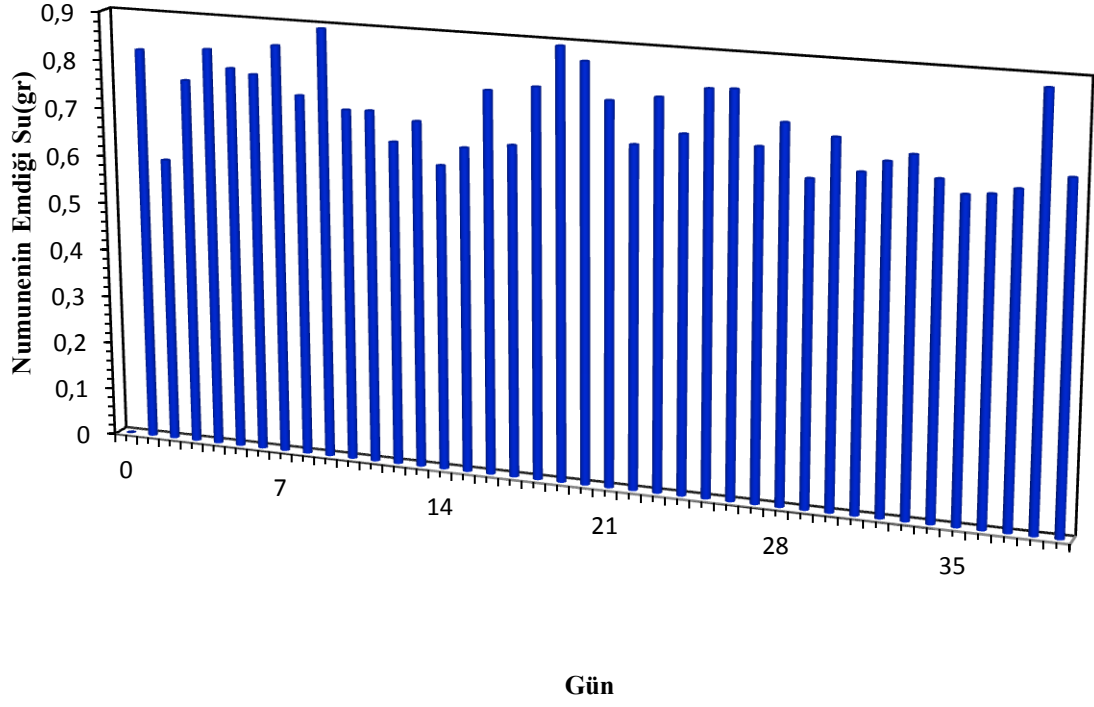
Şekil 5.51 G-41 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük pH miktarları.



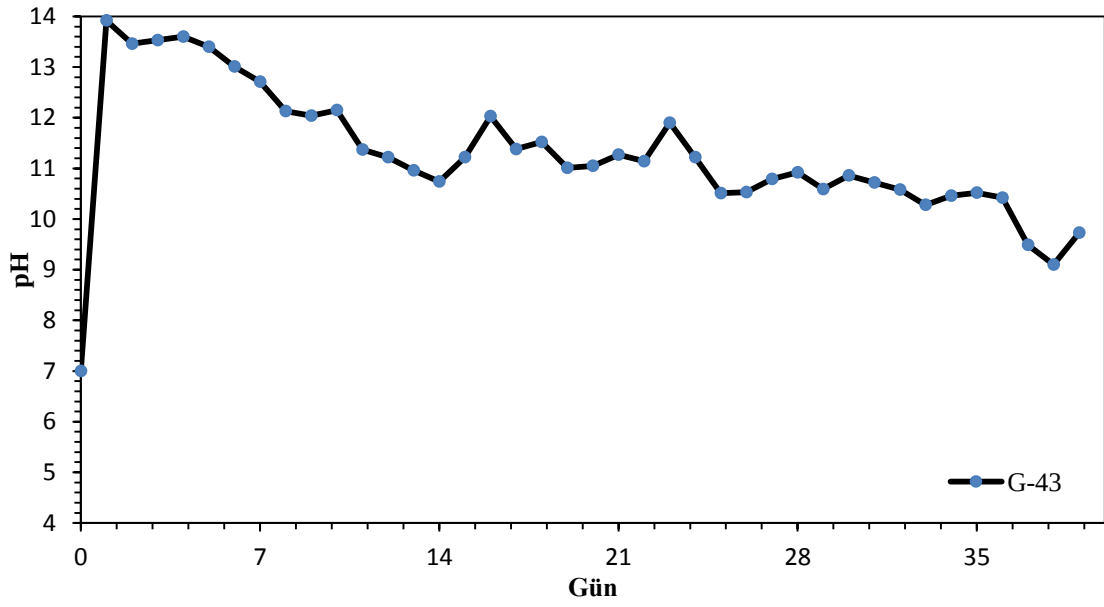
Şekil 5.52 G-42 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük su emme miktarları.



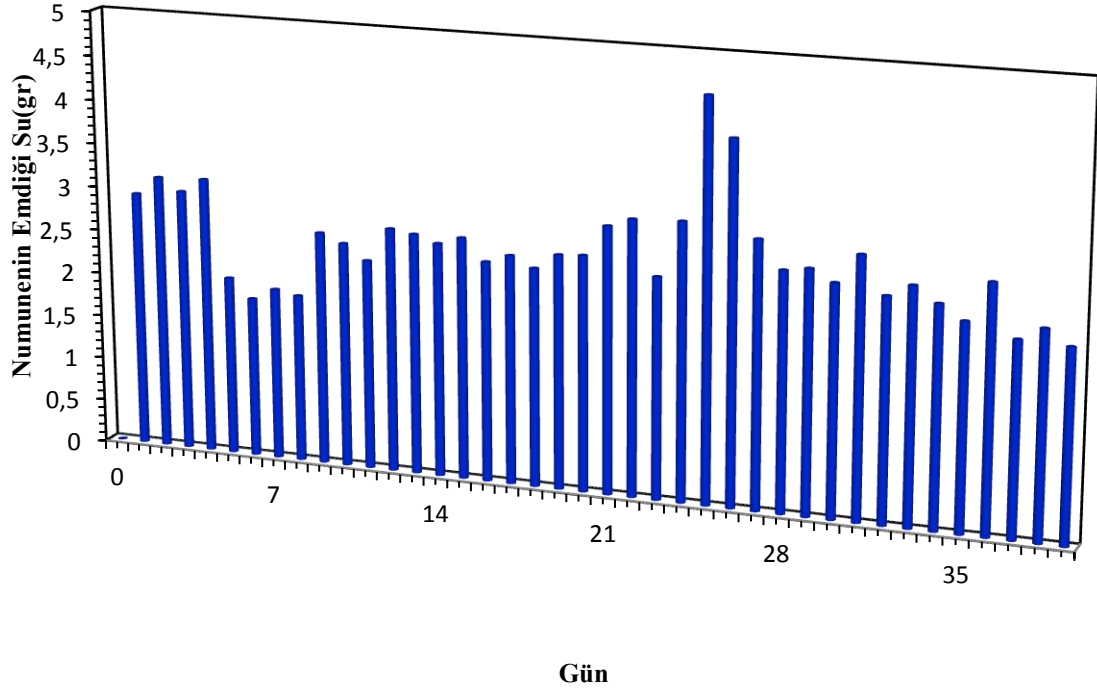
Şekil 5.53 G-42 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük pH miktarları.



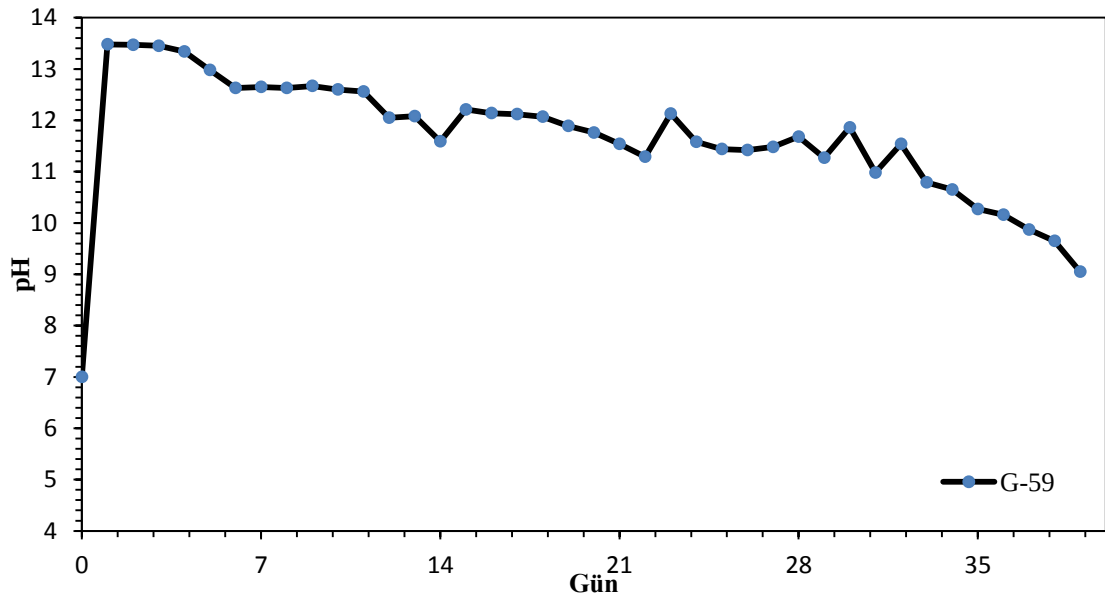
Şekil 5.54 G-43 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük su emme miktarları.



Şekil 5.55 G-43 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük pH miktarları.

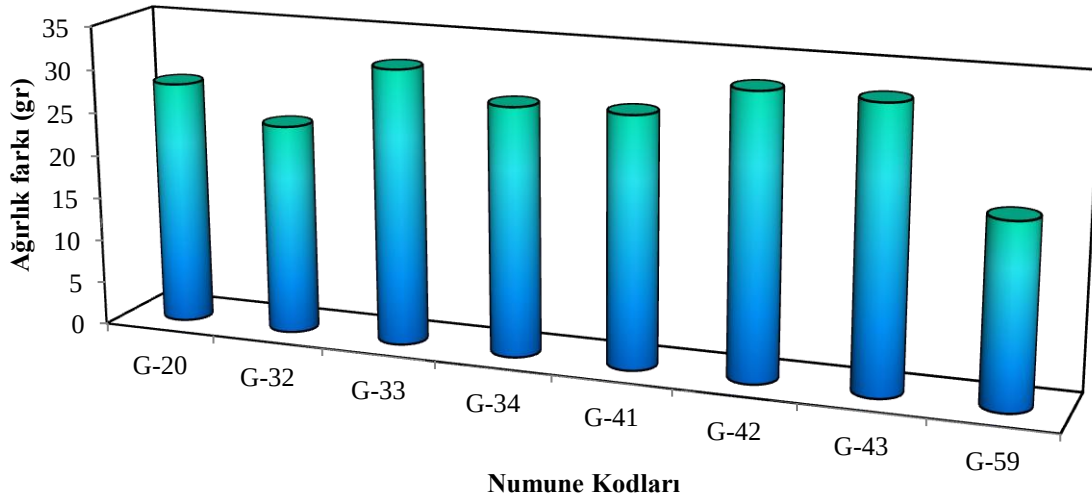


Şekil 5.56 G-59 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük su emme miktarları.



Şekil 5.57 G-59 numunesinin 7, 14 ve 28 günlük pH miktarları.

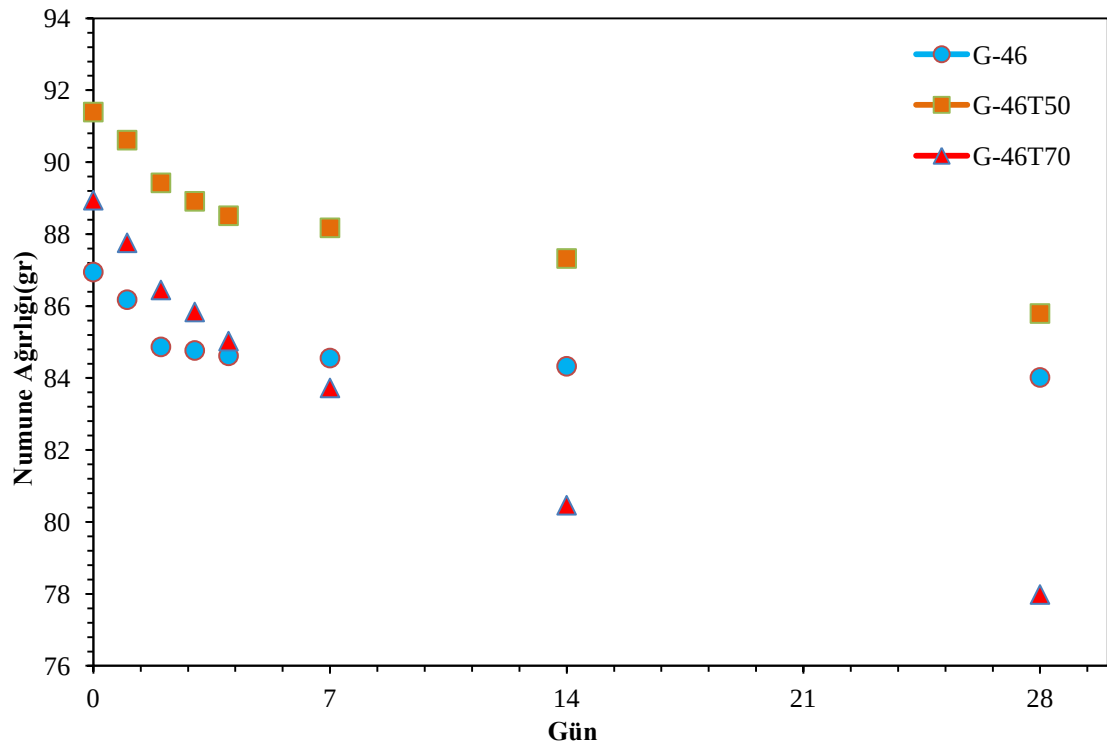
Su içerisinde 35 gün kalan ve sonrasında 70°C de kürlenene örneklerin ağırlık miktarlarının farkları Şekil 5.58'de verilmektedir. Numunelerin ortalama ağırlık farkı 30 g civarında olduğu sadece G-59 nolu numunede bu değerin 20 gram civarına düştüğü gözlenmektedir. Bu durum G-59 nolu örneğin çok fazla su emmesine bağılı olarak 70 °C deki etüvde fiziksel bağılı bu suyun uzaklaşması şeklinde yorumlanabilir.



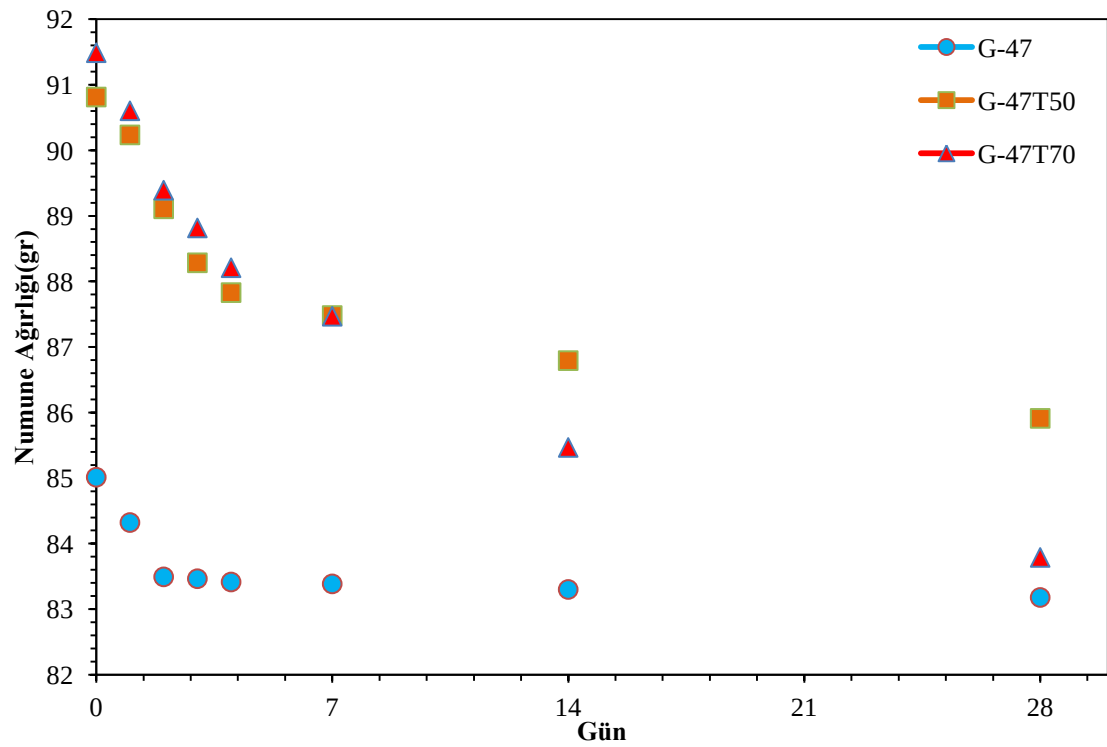
Şekil 5.58 Su içerisinde 35 gün kalan numunelerin 6 saat (70°C) kürlendikten sonraki ağırlık farkları.

5.5 Geopolimer Kürlenme Kinetiği

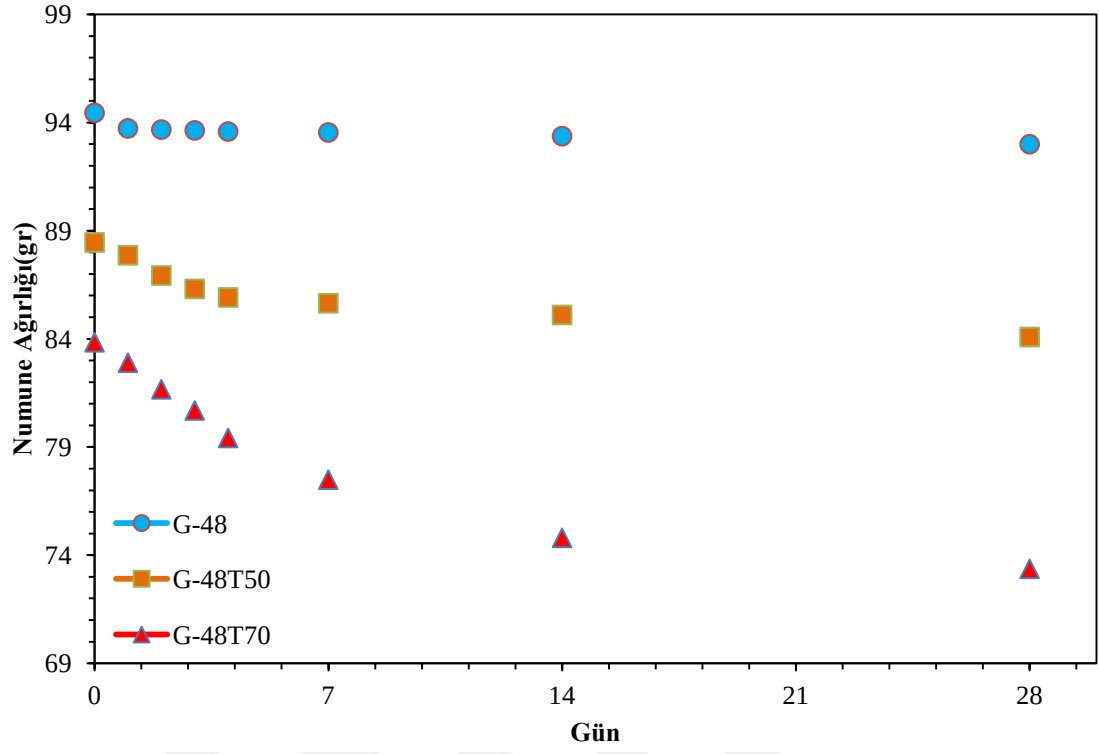
Şekil 5.59-5.63 de 50°C ve 70°C'de yapılan kürlenme işlemi sonrasında zamanla numune ağırlığındaki değişim miktarları verilmektedir. Şekiller incelendiğinde sıcaklık değişimi ile birlikte su kaybına bağılı olarak numune ağırlıklarında değişim gözlenmiştir. Bu değişimlerin G-47 ve G-49 nolu örnekte daha düzenli bir şekilde ilerlediği görülmektedir. Bu örneklerdeki uçucu kül miktarlarının aynı olması bu durumu ortaya çıkarabilmektedir. Aynı zamanda XRD difraktogramları ve SEM görüntülerinden örneklerdeki kristal yapı gelişimi ve gözeneklilik meydana gelen etkiyi açıklamaktadır.



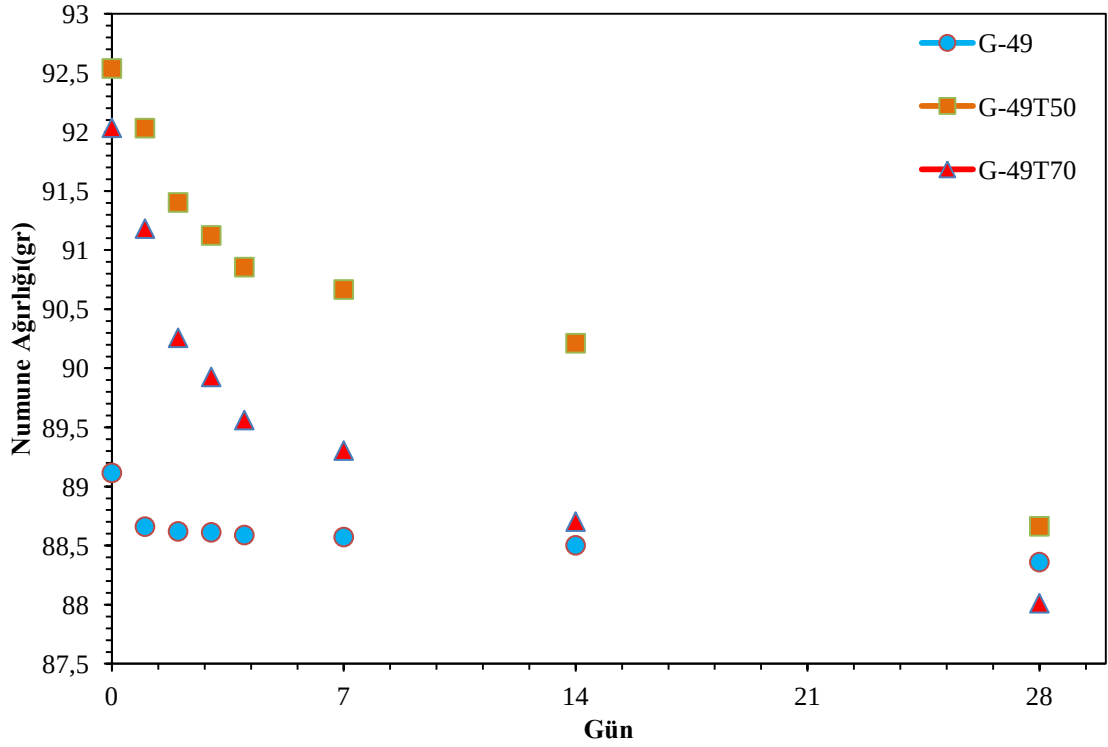
Şekil 5.59 G-46, G46T50, G46T70 numunelerinin 7, 14 ve 28 günlük kürlenme kinetiği.



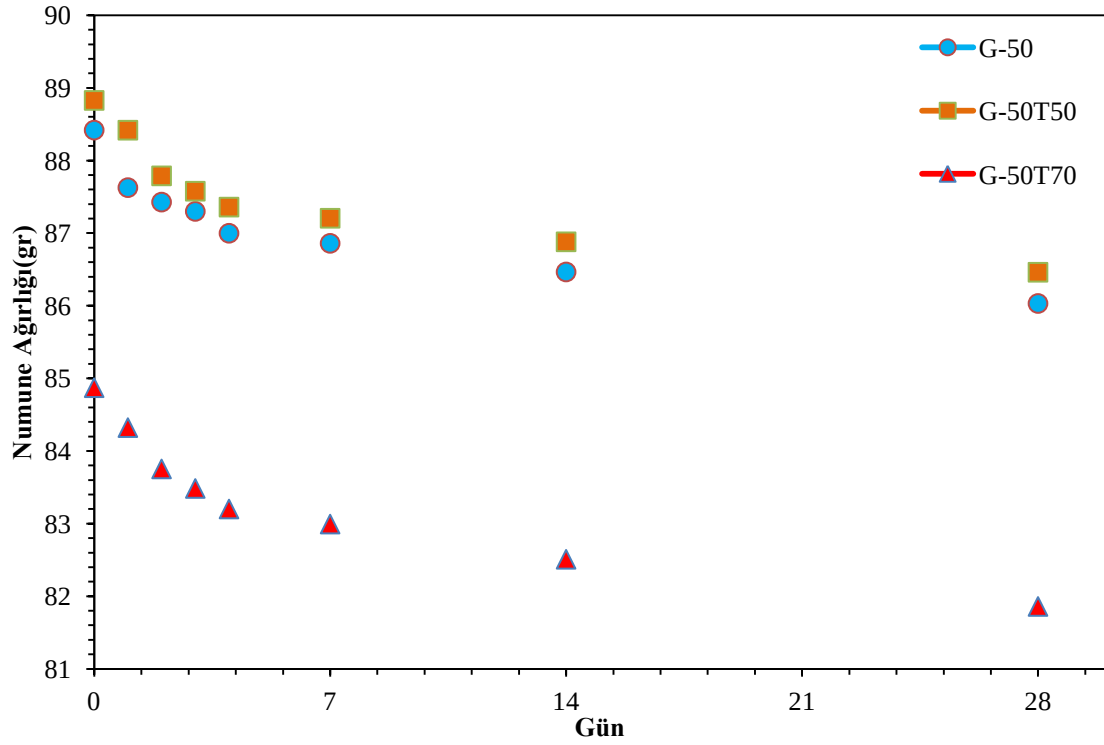
Şekil 5.60 G-47, G47T50, G47T70 numunelerinin 7, 14 ve 28 günlük kürlenme kinetiği.



Şekil 5.61 G-48, G48T50, G48T70 numunelerinin 7, 14 ve 28 günlük kûrlenme kinetiği.



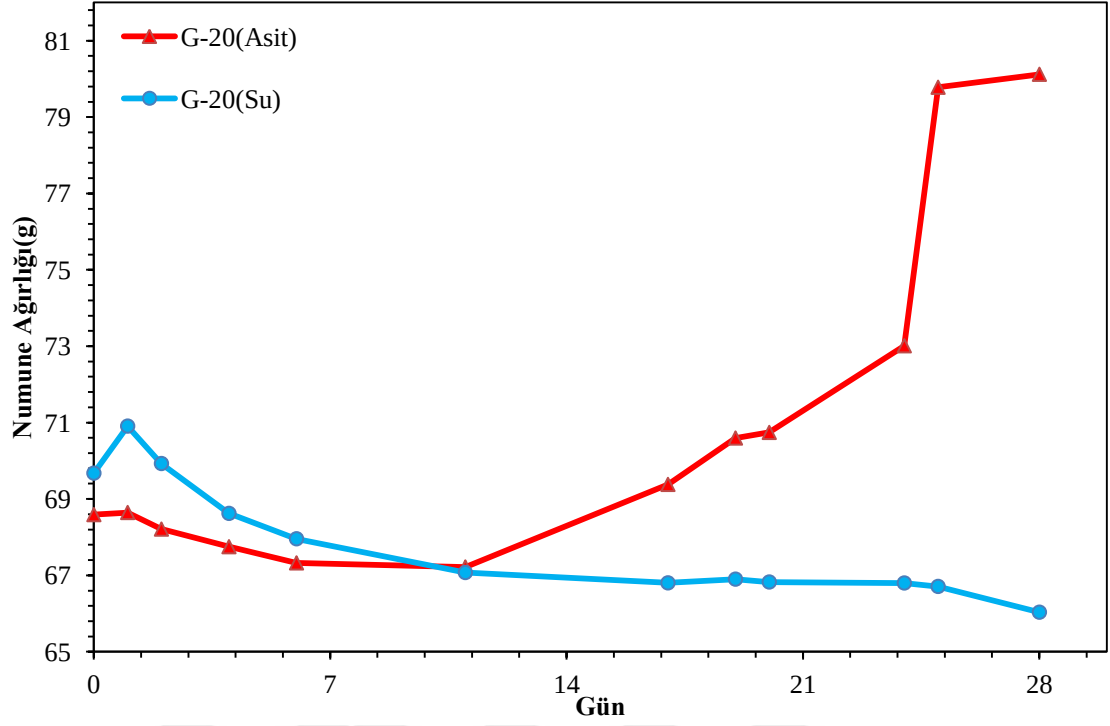
Şekil 5.62 G-49, G49T50, G49T70 numunelerinin 7, 14 ve 28 günlük kûrlenme kinetiği.



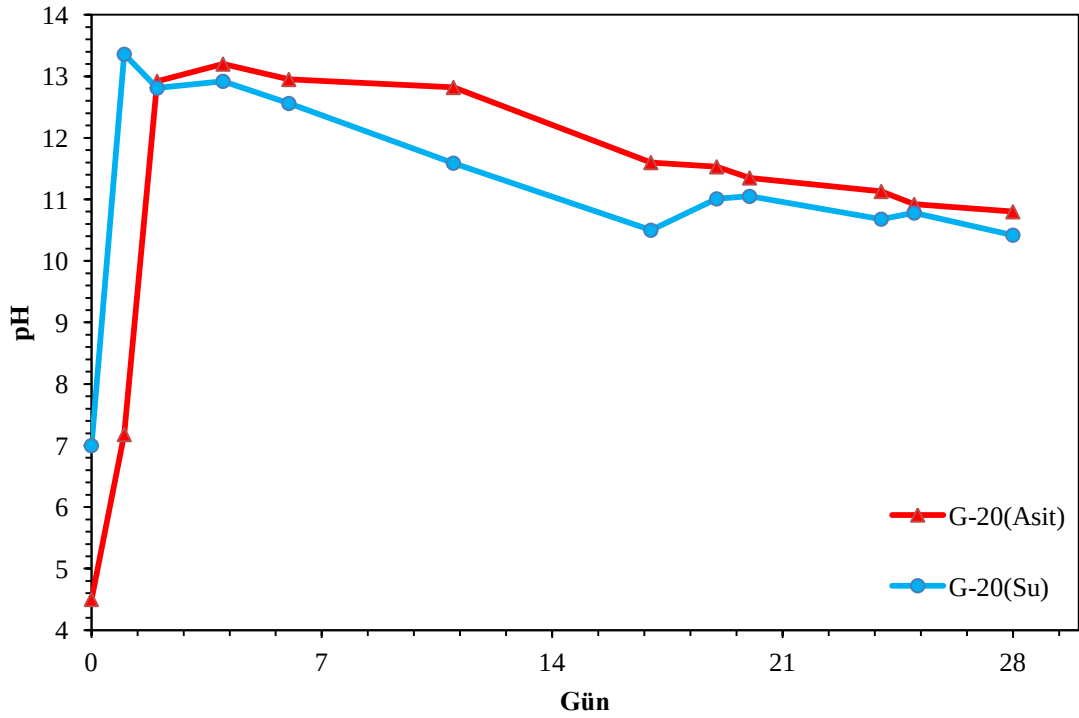
Şekil 5.63 G-47, G47T50, G47T70 numunelerinin 7, 14 ve 28 günlük kürlenme kinetiği.

5.6 Asit - Su Dayanım Testi pH Ve Ağırlık Değişimleri

Örneklerden G-20 nolu örnek üzerinde asit testi gerçekleştirilmiş ve meydana gelen değişimler Şekil.5.63-5.64 ve 5.1'de gösterilmiştir. Örneklerin büyük bir çoğunluğu asit dayanımı göstermemiştir. Dayanım gösterenler arasında en iyisi olan G-20 nolu örnekteki değişimde ise, numune ağırlığında asit içerisinde kaldığı sürede, zamanla artış gözlenmiştir. Aynı zamanda çözeltinin renginde zamanla değişim belirlenmiştir. Bu durum NaOH ile sülfürik asit arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu oluşan tuza bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Fotoğrafta örnek etrafında oluşan tuz molekülleri de belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.64 G-20 numunesinin su ve %1'lik sülfürik asite karşı 7, 14 ve 28 günlük ağırlık değişimleri.



Şekil 5.65 G-20 numunesinin su ve %1'lik sülfürik asite karşı 7, 14 ve 28 günlük pH değişimleri.



(a)



(b)



(a-c)



(c)

Şekil 5.66 (a) G-20 numunesinin suda 28 gün bekledikten sonraki görseli, (b) G-20 numunesinin başlangıç görseli, (a-c) G-20 numunesinin 14 gün sonundaki (su-asit) görseli, (c) G-20 numunesinin %1'lik sülfürik asitte 28 gün bekledikten sonraki görseli.

5.7 Geopolimer Numunelerin Yoğunlukları

Elde edilen geopolimerlerin yoğunluk değerleri Çizelge 5.5'de verilmektedir. Yoğunluk beton ve kompozit yapılar için önemli bir faktördür. Bu açıdan elde ettiğimiz numunelerin yoğunluklarının da değerlendirilmesi gerekmektedir. Yoğunluk hesabında kalıp şekline göre hacim hesabı ve mezür içerisinde çeper ıslanması dikkate alınarak yoğunluklar hesaplanmış ve ortalama olarak verilmiştir. Yoğunluğun 1-1,75 g/cm³ aralığında değiştiği gözlenmektedir.

Çizelge 5.5 Geopolimer numunelerin iki farklı yaklaşım ile yoğunlukları.

Ölçüm Türü	Çeper ıslanması			Koninin Hacmi			Ortalama yoğunluk g/cm ³
NUMUNE NUMARASI	Hacim(V) cm ³	Islatılan su hacmi cm ³	Yoğunluk g/cm ³	Hacim (cm ³)	Ağırlık (gr)	Yoğunluk g/cm ³	
G-1a	3,8	1,46	1,2820513	43,98	39,035	0,8875625	1,0848069
G-1b	3,2	1,75	2,0689655	43,56	41,471	0,9520432	1,5105043
G-1c	3,1	1,57	1,9607843	47,091	45,013	0,9558727	1,4583285
G-32	3,3	1,47	1,6393443	45,92	73,25	1,5951655	1,6172549
G-33	3,2	1,62	1,8987342	39,17	65,67	1,6765382	1,7876362
G-34	3,1	1,5	1,875	41,72	71,192	1,7064238	1,7907119
G-35	3,2	1,48	1,744186	45,47	65,138	1,4325489	1,5883675
G-36	3,1	1,51	1,8867925	44,07	64,747	1,4691854	1,6779889
G-37	3,2	1,44	1,7045455	37,57	54,51	1,4508917	1,5777186
G-38	3,1	1,49	1,863354	40,42	65,838	1,6288471	1,7461006
G-39	3,1	1,5	1,875	38,53	55,554	1,4418375	1,6584188
G-40	3,3	1,48	1,6483516	46,67	68,633	1,4706021	1,5594769
G-41	3,3	1,4	1,5789474	44,2	70,451	1,593914	1,5864307
G-42	3,2	1,38	1,6483516	45,37	75,187	1,6571964	1,652774
G-43	3,3	1,48	1,6483516	46,66	77,06	1,6515216	1,6499366
G-44	3,1	1,45	1,8181818	46,256	76,152	1,6463162	1,732249
G-45	3,2	1,46	1,7241379	44,084	70,321	1,5951592	1,6596486
G-51	3,3	1,6	1,7647059	42,325	68,41	1,6163024	1,6905042
G-52	3,2	1,55	1,8181818	45,344	66,218	1,4603476	1,6392647
G-53	3,3	1,5	1,6666667	46,817	69,123	1,4764509	1,5715588
G-54	3,2	1,6	1,875	44,23	68,678	1,552747	1,7138735
G-55	3,3	1,45	1,6216216	46,564	55,177	1,160058	1,3908398
G-56	3,2	1,5	1,7647059	44,364	68,253	1,5384771	1,6515915
G-57	3,2	1,57	1,8404908	47,231	73,66	1,5595689	1,7000299
G-58	3,1	1,5	1,875	45,756	69,426	1,5173092	1,6961546
G-59	3,2	1,45	1,7142857	48,389	75,839	1,5672777	1,6407817
G-60	3,3	1,61	1,7751479	46,947	76,458	1,6286025	1,7018752

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

Bu çalışmada uçucu kül kullanılarak geopolimer eldesi amaçlanmıştır. Çalışmada birçok katkı maddesi kullanılmıştır. Konsantrasyonun ve kullanılan katkı maddelerinin miktarlarının geopolimer eldesindeki etkisi incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında FTIR, XRD ve SEM yöntemleri kullanılmıştır. Yüzey özelliklerinin belirlenmesi için adsorpsiyon yöntemlerine başvurulmuştur. Aynı zamanda elde edilen geopolimerlerin fotokatalitik etkisini belirlemek amacı ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda;

- FTIR analizleri sonrasında elde edilen geopolimer örneklerinde fiziksel ve kimyasal olarak bağlı H-O-H grupları, Si-O-Si, Si-O-Al fonksiyonel grupları, Ti-O grupları belirlenmiştir. XRD analizleri sonrasında amorf yapılar gözlenmiş aynı zamanda çoğu örnekte geopolimer jelleşmesinin gözlemlendiği saptanmıştır. SEM görüntüleri ile gözenek yapıları hakkında bilgi elde edilmiş ve daha çok mezogözenek yapıların olduğu belirlenmiştir.
- NaOH miktarındaki artış 10 M'a kadar yapıyı güçlendirmiştir, sonrasında etki görülmediği gibi yapı içerisindeki serbest sodyum hidroksitin sıvı ortamında çözünmesinden dolayı yapıyı zayıflatan etki gösterdiği düşünülmektedir.
- Metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonu sonrasında 60 dk'da % 80 nin üzerinde giderim elde edilmiştir. Aynı zamanda fotokataliz çalışmaları sonrasında TiO_2 içeren geopolimerin gün ışığında etkin giderim sağladığı belirlenmiş, yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyum saptanmıştır.
- Su emme deneyleri sonrasında örneğin gözenek yapısına bağlı olarak değişimler belirlenmiş olup daha çok gözenekliliğe sahip örneklerde daha fazla emmenin gerçekleştiği bulunmuştur. Elde edilen örneklerin asit dayanımlarının çok iyi olmadığı görülmüştür, agrega kullanılmadığı için bu durum normal görülmektedir. Ayrıca bu durumun kullanılan uçucu külün kimyasal yapısına, silisyum ve alüminyum içeriğine bağlı olduğu düşünülmektedir.
- Na_2SiO_3 kullanımının geopolimerizasyona pozitif etkisi özellikle yüksek oranlarda kullanımında görülmüştür. Monomerlerin türleşmesi safhasında daha etkin olduğu tahmin edilmektedir.

- CaO miktarındaki artışın yüzeyde kılcal çatlaklara neden olduğu görülmüştür.
- Kullanılan reçine, geopolimerlerde bağlayıcı etki göstermemiştir ancak %5'lik kullanımda bile beklenen gözenekli yapıyı oluşturmuştur. Reçine miktarı çok fazla arttırıldığında gözenek çaplarında büyümeler görülmüş ve kullanılabilirliğini kaybettiği gözlemlenmiştir.
- Geopolimere kürlenmenin etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda en iyi sonucu 70°C'lerdeki numuneler vermiştir. Sıcaklık etkisi ile numunelerin yapılarında polimerizasyonun artmasına bağlı, molekül ağırlıklarının arttığı düşünülmektedir. SEM görüntülerinde de bu durum belirgin bir şekilde görülmüştür.

6.2 Öneriler

Yapılan analizler elde edilen sonuçlar doğrultusunda aşağıda belirtilen önerilerin geopolimer eldesine farklı bir bakış getireceği söylenebilir;

- Geopolimer eldesinde kullanılan uçucu külün farklı kimyasal formları yeni çalışmalarda kullanılabilir.
- Nükleer santrallerde kaplama ve toksik giderici olarak kullanılacak geopolimer eldesinde NaOH yerine farklı alkali grupları tercih edilebilir.
- Yapı malzemesi olarak kullanılacak geopolimerlerde katkı maddesinin çeşitlendirilmesi ile daha dayanıklı malzeme elde edilebilir.
- Özellikle bazı eserlerin korunmasında geopolimer kullanılması durumunda asit dayanımının kuvvetlendirilmesi için ilave yöntemlerden faydalanılabilir.
- Farklı karıştırma süreleri ve sıcaklıklarda geopolimer eldesi araştırılabilir.
- Özellikle kompozit yapılar için reçine kullanımı sonucu gözenekli yapının oluşumu yalıtım malzemesi olarak kullanılabilirliğini artırabilir ve bu gözeneklere uygun bir enkapsülasyon işlemi ile antibakteriyellik benzeri istenilen nitelikler kazandırılması çalışılabilir veya bu gözenekler radyoaktif koruyucu etkiye sahip materyaller ile doldurularak radyo aktif koruma etkisinin artırılması çalışılabilir.
- TiO₂ herhangi bir kaplama veya spreyci yöntemiyle uygulanarak fotokataliz etkisi incelenebilir.
- Geopolimer malzemelerde kürlenmenin önemi görülmüştür. Sadece bu konuda dahi çalışılması uygundur, kürlenme geopolimerizasyonu doğrudan etkilemektedir. Bu

konuda kalıplama safhasından başlayarak, artan bir eğri şeklinde kürleme süresi ve kürleme ısı dikkate alınarak çalışılabilir.

- Kürlemede çok yüksek sıcaklıklar tavsiye edilmez. Sıcaklığın etkisi ile yapıdan yoğun bir şekilde su buharı çıkışı olması porları sıkıştırarak genişlemesine ve yapının mukavemetini kaybetmesine sebep olmaktadır. Ayrıca sertleşme evresi öncesindeki yüksek sıcaklıklarda NaOH'in erimeye ve sistemi terk etmeye başladığı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Turner, L. K., & Collins, F. G. (2013). Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. *Construction and Building Materials*, 43, 125-130.
- [2] Zannerni, G. M., Fattah, K. P., & Al-Tamimi, A. K. (2020). Ambient-cured geopolymer concrete with single alkali activator. *Sustainable Materials and Technologies*, 23, e00131.
- [3] Tiffo, E., Mbah, J. B. B., Belibi, P. D. B., Djobo, J. N. Y., & Elimbi, A. (2020). Physical and mechanical properties of unheated and heated kaolin based-geopolymers with partial replacement of aluminium hydroxide. *Materials Chemistry and Physics*, 239, 122103.
- [4] Top, S., Vapur, H., Altiner, M., Kaya, D., & Ekicibil, A. (2020). Properties of fly ash-based lightweight geopolymer concrete prepared using pumice and expanded perlite as aggregates. *Journal of Molecular Structure*, 1202, 127236.
- [5] Cai, J., Tan, J., & Li, X. (2020). Thermoelectric behaviors of fly ash and metakaolin based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 237, 117757.
- [6] Zhang, H. Y., Qiu, G. H., Kodur, V., & Yuan, Z. S. (2020). Spalling behavior of metakaolin-fly ash based geopolymer concrete under elevated temperature exposure. *Cement and Concrete Composites*, 106, 103483.
- [7] Shi, C., & Fernández-Jiménez, A. (2006). Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *Journal of hazardous materials*, 137(3), 1656-1663.
- [8] Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J., & Lorenzen, L. (1997). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. *Minerals engineering*, 10(7), 659-669.
- [9] He, P., Cui, J., Wang, M., Fu, S., Yang, H., Sun, C., ... & Zhou, Y. (2020). Interplay between storage temperature, medium and leaching kinetics of hazardous wastes in Metakaolin-based geopolymer. *Journal of hazardous materials*, 384, 121377.
- [10] Si, R., Dai, Q., Guo, S., & Wang, J. (2020). Mechanical property, nanopore structure and drying shrinkage of metakaolin-based geopolymer with waste glass powder. *Journal of Cleaner Production*, 242, 118502.
- [11] Zhang, P., Gao, Z., Wang, J., & Wang, K. Numerical modeling of rebar-matrix bond behaviors of nano-SiO₂ and PVA fiber reinforced geopolymer composites. *Ceramics International*.
- [12] Huang, T., & Sun, Z. (2020). Advances in multifunctional graphene-geopolymer composites. *Construction and Building Materials*, 121619.

- [13] Pişkin, E. (1987). *Polimer teknolojisine giriş*. İnkılap Kitabevi, İstanbul.
- [14] Saçak, M. (2005). *Polimer Teknolojisi*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- [15] Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., & Jalali, S. (2008). Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials*, 22(7), 1305-1314.
- [16] Xu, H., & Van Deventer, J. S. J. (2000). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International journal of mineral processing*, 59(3), 247-266.
- [17] Rahier, H., Van Mele, B., Biesemans, M., Wastiels, J., & Wu, X. (1996). Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. *Journal of Materials Science*, 31(1), 71-79.
- [18] Palomo, A., & dela Fuente, J. L. (2003). Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part I. Stabilisation of boron. *Cement and Concrete Research*, 33(2), 281-288.
- [19] Davidovits, J. (2002, October). years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs. In *Geopolymer 2002 Conference* (Vol. 28, p. 29). Saint-Quentin, France; Melbourne, Australia: Geopolymer Institute.
- [20] Mallicoat, S., Sarin, P., & Kriven, W. M. (2009, September). Novel, alkali-bonded, ceramic filtration membranes. In *Developments in Advanced Ceramics and Composites: A Collection of Papers Presented at the 29th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, January 23-28, 2005, Cocoa Beach, Florida, Ceramic Engineering and Science Proceedings* (Vol. 298, p. 37). Wiley-American Ceramic Society.
- [21] Bao, Y., Grutzeck, M. W., & Jantzen, C. M. (2005). Preparation and properties of hydroceramic waste forms made with simulated hanford low-activity waste. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(12), 3287-3302.
- [22] Bakharev, T. (2006). Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, 36(6), 1134-1147.
- [23] Davidovits, J. (2008). *Geopolymer Chemistry & Application*, Geopolymer Institute Saint-Quentin France.
- [24] Fernandez-Jimenez, A. M., Palomo, A., & Lopez-Hombrados, C. (2006). Engineering properties of alkali-activated fly ash concrete. *ACI Materials Journal*, 103(2), 106.
- [25] Davidovits, J. (1994, October). Properties of geopolymer cements. In *First international conference on alkaline cements and concretes* (Vol. 1, pp. 131-149). Kiev State Technical University, Ukraine: Scientific Research Institute on Binders and Materials.
- [26] Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & van Deventer, J. S. (2007). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of materials science*, 42(9), 2917-2933.
- [27] Nowak, R. (2008). Build 'em high, and make them green'. *New Scientist*, 197(2640), 28-29.

- [28] Lloyd, R. R., Provis, J. L., & Van Deventer, J. S. (2010). Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement. *Cement and Concrete Research*, 40(9), 1386-1392.
- [29] Davidovits, J. (1991). Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, 37(8), 1633-1656.
- [30] Davidovits, J., & Cordi, S. A. (1979). Synthesis of new high temperature geopolymers for reinforced plastics/composites. *Spe Pactec*, 79, 151-154.
- [31] Mladenović, N. N., Ivanović, M. M., Kljajević, L. M., Nenadović, S. S., Gulicovski, J. J., Pavlović, V. P., & Trivuna, K. V. (2018). Application of aluminosilicate polymers based on metakaolin in adsorption of cadmium ions from wastewater. *Tehnika*, 73(6), 749-756.
- [32] Provis, J. L., Lukey, G. C., & Shallcross, D. C. (2005). Modeling multicomponent ion exchange: Application of the single-parameter binary system model. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(7), 2250-2257.
- [33] Provis, J. L., Duxson, P., Harrex, R. M., Yong, C. Z., & Van Deventer, J. S. J. (2009). Valorisation of fly ashes by geopolymerisation. *Global NEST Journal*, 11(2), 147-154.
- [34] Fletcher, R. A., MacKenzie, K. J., Nicholson, C. L., & Shimada, S. (2005). The composition range of aluminosilicate geopolymers. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(9), 1471-1477.
- [35] Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., & Sanz, J. (2006). The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous materials*, 91(1-3), 111-119.
- [36] Shi, C., Jiménez, A. F., & Palomo, A. (2011). New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and concrete research*, 41(7), 750-763.
- [37] Iler, K. R. (1979). *The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica*. John Wiley & Sons, New York.
- [38] Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2005). Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and concrete research*, 35(10), 1984-1992.
- [39] Xu, H., & Van Deventer, J. S. (2002). Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals engineering*, 15(12), 1131-1139.
- [40] Oelkers, E. H., Schott, J., & Devidal, J. L. (1994). The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(9), 2011-2024.
- [41] Sagoe-Crentsil, K., & Weng, L. (2007). Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. *Journal of materials science*, 42(9), 3007-3014.
- [42] Iler, R. K. (1955). *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*. Cornell University Press, New York.

- [43] Weng, L., & Sagoe-Crentsil, K. (2007). Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems. *Journal of materials science*, 42(9), 2997-3006.
- [44] North, M. R., & Swaddle, T. W. (2000). Kinetics of silicate exchange in alkaline aluminosilicate solutions. *Inorganic chemistry*, 39(12), 2661-2665.
- [45] IUPAC (2012). Compendium of Chemical Terminology, International Union of Pure and Applied Chemistry.
- [46] McMurry, J. and Fay R. C. (2001). *Chemistry*, 4th ed., Prentice-Hall Inc, New Jersey.
- [47] Fernández-Jimenez, A., De La Torre, A. G., Palomo, A., López-Olmo, G., Alonso, M. M., & Aranda, M. A. G. (2006). Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity. *Fuel*, 85(5-6), 625-634.
- [48] Pankow, J. F. (1991). Solubility behavior of metal carbonates in closed systems. *his Aquatic Chemistry Concepts*. Chelsea, Mich.: Lewis Publishers.
- [49] De Silva, P., Sagoe-Crenstil, K., & Sirivivatnanon, V. (2007). Kinetics of geopolymerization: role of Al₂O₃ and SiO₂. *Cement and Concrete Research*, 37(4), 512-518.
- [50] Loewenstein, W. (1954). The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 39(1-2), 92-96.
- [51] Kallala, M., Jullien, R., & Cabane, B. (1992). Crossover from gelation to precipitation. *Journal de Physique II*, 2(1), 7-25.
- [52] Harris, D. C. (2007). Dissolving samples for analysis. *Quantitative Chemical Analysis*. New York: WH Freeman and Company.
- [53] Provis, J. L., Lukey, G. C., & van Deventer, J. S. (2005). Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. *Chemistry of materials*, 17(12), 3075-3085.
- [54] Duxson, P., Lukey, G. C., Van De Venter, J. S., Mallicoat, S. W., & Kriven, W. M. (2005). Microstructural characterisation of metakaolin-based geopolymers. *Ceramic Transactions*, 165, 71-85.
- [55] Naser, M. Z., & Chehab, A. I. (2020). Polymers in space exploration and commercialization. In *Polymer Science and Innovative Applications* (pp. 457-484). Elsevier.
- [56] Krivenko, P. V. (1994). Alkaline cements. In *Proceedings of the 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, 1994* (Vol. 1, pp. 11-129). Vipol Stock Company.
- [57] Chowdhury, S., Mohapatra, S., Gaur, A., Dwivedi, G., & Soni, A. (2020). Study of various properties of geopolymer concrete—A review. *Materials Today: Proceedings*.
- [58] Provis, J. L., & Van Deventer, J. S. J. (Eds.). (2009). *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*. Elsevier.

- [59] Aitcin, P. C. (2007). *Binders for durable and sustainable concrete*. CRC Press, New York.
- [60] Reeves, C. M. (1986). 3 The use of ground granulated blast furnace slag to produce durable concrete. In *Improvement of concrete durability* (pp. 59-95). Thomas Telford Publishing.
- [61] Lecomte-Nana, G., Goure-Doubi, H., Smith, A., Wattiaux, A., & Lecomte, G. (2012). Effect of iron phase on the strengthening of lateritic-based “geomimetic” materials. *Applied clay science*, 70, 14-21.
- [62] Kasthurba, A. K., Santhanam, M., & Mathews, M. S. (2007). Investigation of laterite stones for building purpose from Malabar region, Kerala state, SW India– Part 1: Field studies and profile characterisation. *Construction and Building Materials*, 21(1), 73-82.
- [63] Mitchell, J. K., & Soga, K. (2005). *Fundamentals of soil behavior* (Vol. 3). John Wiley & Sons :New York.
- [64] Musa, M. (2010). Properties of apricot kernel and oils as fruit juice processing waste. *Food and Nutrition Sciences*, 2010.
- [65] Wu F., Liu C., Sun W., Zhang L. (2018). Mechanical properties of bio-based concrete containing blended peach shell and apricot shell waste. *Materiali in tehnologije*, 52(5), 645-651.
- [66] Tavakoli-Hosseiniabady, B., Ziarati, P., Ballali, E., & Umachandran, K. (2018). Detoxification of heavy metals from leafy edible vegetables by agricultural waste: apricot pit shell. *J Environ Anal Toxicol*, 8(548), 2161-0525.
- [67] Bağcı, E., & Dıgırak, M. (1997). In vitro antimicrobial activities of some fir essential oils. *Turkish Journal of Biology*, 21(3), 273-281.
- [68] Alkan, M., Alkan, H., Albayrak, Ö., & Önel A. (2016). Çam, Vişne Ve Kayısı Reçinelerinin Antibakteriyal özelliklerinin İncelenmesi. *Caucasian Journal of Science*, 3(1), 52-57.
- [69] Kaya A., & Kar F., (2016). Properties of concrete containing waste expanded polystyrene and natural resin. *Construction and Building Materials*, 105, 572-578.
- [70] Bicer, A., & Celik, N. (2020). Influence of pine resin on thermo-mechanical properties of pumice-cement composites. *Cement and Concrete Composites*, 103668.
- [71] Smith, J. M. (1981). *Chemical engineering kinetics*. McGraw-Hill International, London.
- [72] Sarıkaya, Y. (1997). Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- [73] Perry, R. H. ,Green, D. (1984), *Perry's Chemical Engineer' Handbook*, Sixth Edition, McGraw-Hill Inc., NewYork.
- [74] Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 127279.
- [75] Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical engineering journal*, 70(2), 115-124.

- [76] Florence, A. T., & Siepmann, J. (Eds.). (2009). *Modern Pharmaceutics Volume 1: Basic Principles and Systems*. CRC Press. New York.
- [77] Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., & Guo, S. (2008). Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb (II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies. *Industrial crops and products*, 28(3), 294-302.
- [78] Weber, W. J. (1972), *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, New York.
- [79] Othmer, K, Separation Technology, Second Edition, Vol.1, John Wiley & Sons, (2008) USA.
- [80] Küçükgül, E. Y. (2004), *Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi*, DEÜ Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(3) 41-56.
- [81] Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373-380.
- [82] Önal, Y., Akmil-Başar, C., Eren, D., Sarıcı-Özdemir, Ç., & Depci, T. (2006). Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2-3), 150-157.
- [83] Abou-Gamra, Z. M., & Ahmed, M. A. (2015). TiO₂ nanoparticles for removal of malachite green dye from waste water. *Advances in Chemical Engineering and science*, 5(03), 373.
- [84] Sarıcı-Özdemir, Ç., & Önal, Y. (2010). Equilibrium, kinetic and thermodynamic adsorptions of the environmental pollutant tannic acid onto activated carbon. *Desalination*, 251(1-3), 146-152.
- [85] Omonmhenle, S. I., & Shannon, I. J. (2016). Synthesis and characterisation of surfactant enhanced Mg–Al hydrotalcite-like compounds as potential 2-chlorophenol scavengers. *Applied Clay Science*, 127, 88-94.
- [86] Cheung, C. W., Porter, J. F., & McKay, G. (2000). Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char. *Separation and Purification Technology*, 19(1-2), 55-64.
- [87] Teng, H., & Hsieh, C. T. (1999). Activation energy for oxygen chemisorption on carbon at low temperatures. *Industrial & engineering chemistry research*, 38(1), 292-297.
- [88] Clarke, K., Edge, R., Land, E. J., Navaratnam, S., & Truscott, T. G. (2008). The sulphate radical is not involved in aqueous radiation oxidation processes. *Radiation Physics and Chemistry*, 77(1), 49-52.
- [89] Duan, X., Zhou, X., Wang, R., Wang, S., Ren, N. Q., & Ho, S. H. (2020). Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects. *Chemical Engineering Journal*, Volume 409.
- [90] Kochany, J., & Bolton, J. R. (1992). Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. Measurement of the primary rate constants for reaction of hydroxyl radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26(2), 262-265.

- [91] Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., ... & Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.
- [92] Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671-698.
- [93] Oturan, M. A., & Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577-2641.
- [94] Karakurt, H. (2017). *Titanyum dioksit nanotüplerin hidrotermal yöntem ile sentezi ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi* (Master's thesis, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [95] Sun, Y., & Pignatello, J. J. (1993). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2, 4-D by iron (3+)/hydrogen peroxide/UV. *Environmental Science & Technology*, 27(2), 304-310.
- [96] Serway, R., & Jewett, J. (2013). *Physics for Scientists and Engineers, Volume 5, Chapters*. Nelson Education, Canada.
- [97] Alwis, D. D. D. H., Chandrika, U. G., & Jayaweera, P. M. (2021). Photostability of apocarotenoids on surface of TiO₂ semiconductor nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 407, 113061.
- [98] Landmann, M., Rauls, E. W. G. S., & Schmidt, W. G. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of physics: condensed matter*, 24(19), 195503.
- [99] Oi, L. E., Choo, M. Y., Lee, H. V., Ong, H. C., Abd Hamid, S. B., & Juan, J. C. (2016). Recent advances of titanium dioxide (TiO₂) for green organic synthesis. *RSC Advances*, 6(110), 108741-108754.
- [100] Miray, G. (2010). Nanomaterials in the Context of Nanoarchitecture. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 15(2).
- [101] Ortelli, S., Costa, A. L., & Dondi, M. (2015). TiO₂ nanosols applied directly on textiles using different purification treatments. *Materials*, 8(11), 7988-7996.
- [102] Macwan, D. P., Dave, P. N., & Chaturvedi, S. (2011). A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*, 46(11), 3669-3686.
- [103] Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154-168.
- [104] Mishra, M., & Chun, D. M. (2015). α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General*, 498, 126-141.
- [105] Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J., & Lukey, G. C. (2002). The effect of composition and temperature on the properties of fly ash-and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal*, 89(1-3), 63-73.

- [106] Hardjito, D., & Rangan, B. V. (2005). Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete.
- [107] Salimi, M., & Ghorbani, A. (2020). Mechanical and compressibility characteristics of a soft clay stabilized by slag-based mixtures and geopolymers. *Applied Clay Science*, 184, 105390.
- [108] Noushini, A., Castel, A., Aldred, J., & Rawal, A. (2020). Chloride diffusion resistance and chloride binding capacity of fly ash-based geopolymer concrete. *Cement and Concrete Composites*, 105, 103290.
- [109] Zulkifly, K., Cheng-Yong, H., Yun-Ming, L., Abdullah, M. M. A. B., Shee-Ween, O., & Khalid, M. S. B. (2020). Effect of phosphate addition on room-temperature-cured fly ash-metakaolin blend geopolymers. *Construction and Building Materials*, 121486.
- [110] Ren, B., Zhao, Y., Bai, H., Kang, S., Zhang, T., & Song, S. (2020). Eco-friendly geopolymer prepared from solid wastes: A critical review. *Chemosphere*, 128900.
- [111] Singh, K. (2020). Experimental study on metakolin and baggashe ash based geopolymer concrete. *Materials Today: Proceedings*.
- [112] Sanalkumar, K. U. A., & Yang, E. H. Self-cleaning performance of nano-TiO₂ modified metakaolin-based geopolymers. *Cement and Concrete Composites*, 115, 103847.
- [113] Wang, S., Xue, Q., Zhu, Y., Li, G., Wu, Z., & Zhao, K. (2020). Experimental study on material ratio and strength performance of geopolymer-improved soil. *Construction and Building Materials*, 267, 120469.
- [114] Jamil, N. H., Abdullah, M. M. A. B., Pa, F. C., Mohamad, H., Ibrahim, W. M. A. W., & Chaiprapa, J. (2020). Influences of SiO₂, Al₂O₃, CaO and MgO in phase transformation of sintered kaolin-ground granulated blast furnace slag geopolymer. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 14922-14932.
- [115] Rajan, H. S., & Kathirvel, P. (2020). Sustainable development of geopolymer binder using sodium silicate synthesized from agricultural waste. *Journal of Cleaner Production*, 124959.
- [116] Kaze, C. R., Lemougna, P. N., Alomayri, T., Assaedi, H., Adesina, A., Das, S. K., ... & Leonelli, C. (2020). Characterization and performance evaluation of laterite based geopolymer binder cured at different temperatures. *Construction and Building Materials*, 121443.
- [117] Wang, Y., Zheng, T., Zheng, X., Liu, Y., Darkwa, J., & Zhou, G. (2020). Thermo-mechanical and moisture absorption properties of fly ash-based lightweight geopolymer concrete reinforced by polypropylene fibers. *Construction and Building Materials*, 251, 118960.
- [118] Türker, P., Erdoğan, B., Katnaş, F., & Yeğınobalı, A. (2009). Türkiye'deki Uçucu Küllerin Sınıflandırılması Ve Özellikleri. *ANKARA, TÇMB*.
- [119] Payne, J., Gautron, J., Doudeau, J., Joussein, E., & Rossignol, S. (2017). Influence of calcium addition on calcined brick clay based geopolymers: a thermal and FTIR spectroscopy study. *Construction and Building Materials*, 152, 794-803.

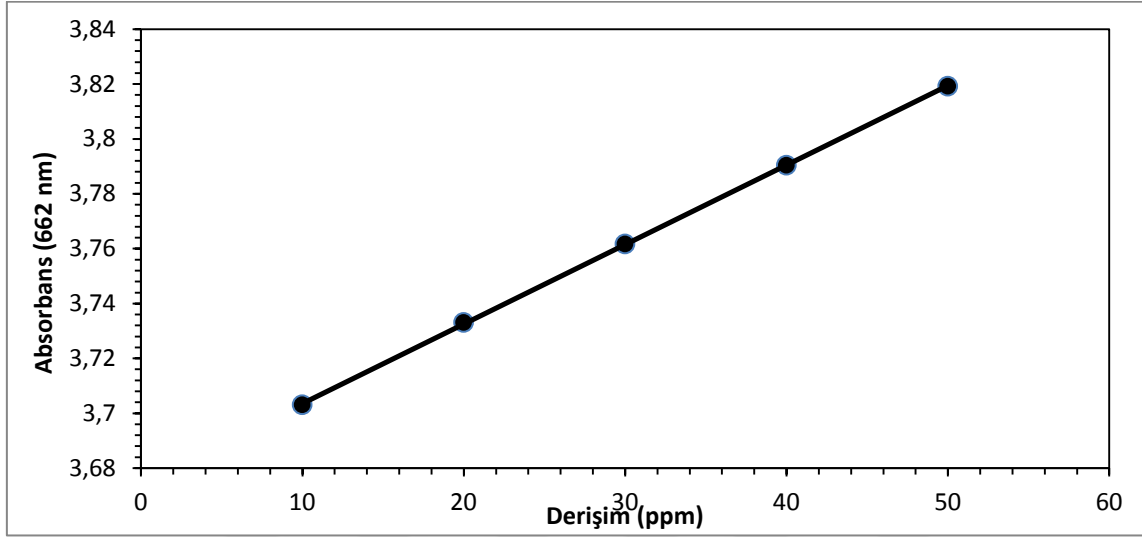
- [120] Iftikhar, S., Rashid, K., Haq, E. U., Zafar, I., Alqahtani, F. K., & Khan, M. I. (2020). Synthesis and characterization of sustainable geopolymer green clay bricks: An alternative to burnt clay brick. *Construction and Building Materials*, 259, 119659.
- [117] Rajini, B., Rao, A. N., & Sashidhar, C. (2020). Micro-level studies of fly ash and GGBS-based geopolymer concrete using Fourier transform Infra-Red. *Materials Today: Proceedings*.
- [121] Payakaniti, P., Chuewangkam, N., Yensano, R., Pinitsoontorn, S., & Chindaprasirt, P. (2020). Changes in compressive strength, microstructure and magnetic properties of a high-calcium fly ash geopolymer subjected to high temperatures. *Construction and Building Materials*, 265, 120650.
- [122] Maiti, M., Sarkar, M., Maiti, S., Malik, M. A., & Xu, S. (2020). Modification of geopolymer with size controlled TiO₂ nanoparticle for enhanced durability and catalytic dye degradation under UV light. *Journal of Cleaner Production*, 255, 120183.
- [123] Kaze, C. R., Alomayri, T., Hasan, A., Tome, S., Lecomte-Nana, G. L., Nemaleu, J. G. D., ... & Rahier, H. (2020). Reaction kinetics and rheological behaviour of meta-halloysite based geopolymer cured at room temperature: Effect of thermal activation on physicochemical and microstructural properties. *Applied Clay Science*, 196, 105773.
- [124] Zhang, B., Guo, H., Deng, L., Fan, W., Yu, T., & Wang, Q. (2020). Undehydrated kaolinite as materials for the preparation of geopolymer through phosphoric acid-activation. *Applied Clay Science*, 199, 105887.
- [125] Cong, P., & Mei, L. Using silica fume for improvement of fly ash/slag based geopolymer activated with calcium carbide residue and gypsum. *Construction and Building Materials*, 275, 122171.
- [126] Guo, X., & Xiong, G. Resistance of fiber-reinforced fly ash-steel slag based geopolymer mortar to sulfate attack and drying-wetting cycles. *Construction and Building Materials*, 269, 121326.
- [127] Fu, C., Ye, H., Zhu, K., Fang, D., & Zhou, J. (2020). Alkali cation effects on chloride binding of alkali-activated fly ash and metakaolin geopolymers. *Cement and Concrete Composites*, 114, 103721.
- [128] Freire, A. L., Moura-Nickel, C. D., Scaratti, G., De Rossi, A., Araújo, M. H., Júnior, A. D. N., ... & Moreira, R. D. F. P. M. (2020). Geopolymers produced with fly ash and rice husk ash applied to CO₂ capture. *Journal of Cleaner Production*, 273, 122917.
- [129] Das, S. K., Mustakim, S. M., Adesina, A., Mishra, J., Alomayri, T. S., Assaedi, H. S., & Kaze, C. R. (2020). Fresh, strength and microstructure properties of geopolymer concrete incorporating lime and silica fume as replacement of fly ash. *Journal of Building Engineering*, 32, 101780.
- [130] Sastry, K. G. K., Sahitya, P., & Ravitheja, A. (2020). Influence of nano TiO₂ on strength and durability properties of geopolymer concrete. *Materials Today: Proceedings*.

- [131] Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M., & Van Deventer, J. S. (2005). Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269(1-3), 47-58.

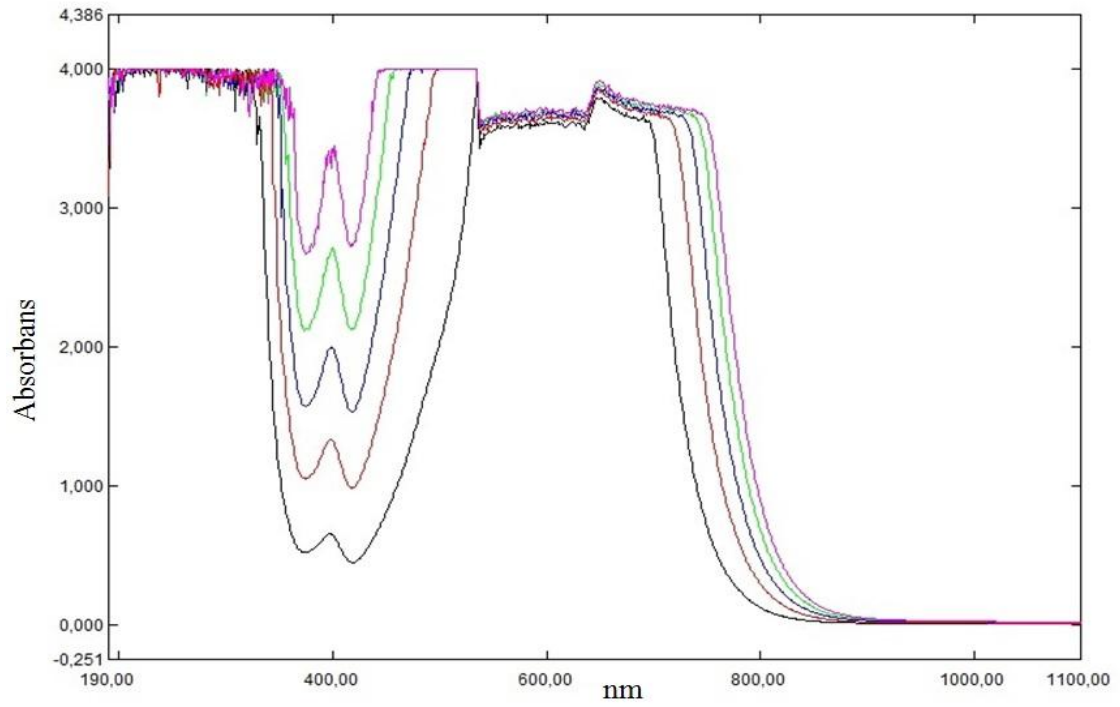


EKLER

EK A



Şekil A. 1 Metilen mavisi kalibrasyon grafiği.



Şekil A. 2 Metilen mavisi dalga boyu taraması.

ÖZ GEÇMİŞ

Adı Soyadı : Abdulkadir BAKIRDÖVEN

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lisans : İnönü Üniversitesi - 2017

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü - 2021

