

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENDÜSTRİYEL ATIKLARDAN ELDE EDİLEN
GEOPOLİMERLERİN SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNDE
ADSORBAN OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Funda DEMİR

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Kasım, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENDÜSTRİYEL ATIKLARDAN ELDE EDİLEN
GEOPOLİMERLERİN SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNDE
ADSORBAN OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Funda DEMİR tarafından hazırlanan tez çalışması 01.11.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak Kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Prof. Dr. Saadet Kevser PABUCCUOĞLU, Üye

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Doç. Dr. Müge SARI YILMAZ, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Endüstriyel Atıklardan Elde Edilen Geopolimerlerin Sulardan Ağır Metal Gideriminde Adsorban Olarak Değerlendirilmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Funda DEMİR

İmza



Bu çalışma Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün
FBA-2017-3053 numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim süresince ve çalışmalarım boyunca bana her zaman destek olan, bilgi, tecrübe ve hoşgörüsünü benden esirgemeyen, fikirleriyle çalışmama ışık tutan, her anlamda yanımda olan, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince bilgi birikimi ve önerileri ile bana yol gösteren, çalışmamın her aşamasında desteğini yanımda hissettiğim sevgili hocam Sayın Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezimin hazırlanma aşamasındaki desteklerinden, yönlendirmelerinden ve değerli yardımlarından dolayı kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e ve Prof. Dr. Tülin Banu İYİM'e çok teşekkür ederim.

Tezimin hazırlanması aşamasında benden fikirlerini esirgemeyen, Doç. Dr. A. Seyhun KIPÇAK'a ve Doç. Dr. Müge SARI YILMAZ'a, Dr. Öğr. Üyesi Fatma Tuğçe ŞENBERBER'e teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca destekleri, yardımları ve yol arkadaşlıkları için Dr. Meral YILDIRIM ÖZEN'e, Dr. Nevin KARMAHMET MERMER'e, Kimya Yüksek Mühendisi Sıla KIZILTAŞ DEMİR'e ve Kimya Yüksek Mühendisi Gizem BALKAN KÜÇÜKER'e çok teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarına verdikleri desteklerden dolayı Dr. İnci GÜÇLÜ'ye, Dr. Yusuf Ziya YILMAZ'a ve Dr. Sevgi AKBAL'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman bana destek olan ve eğitim hayatımda boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan çok sevdiğim babam Hayrettin DEMİR'e, annem Fatma DEMİR'e, kardeşim Serdar DEMİR'e ve kuzenim Semih GÜNER'e sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Bu tez çalışmamı çok sevdiğim, kıymetli aileme armağan ediyorum.

Funda DEMİR

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	xii
KISALTMA LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
TABLO LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
ABSTRACT	xxiii
1 Giriş	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
2 Geopolimer Kimyası ve Kullanım Alanları	5
2.1 Geopolimer	5
2.2 Geopolimer Kimyası ve Mekanizması	7
2.3 Geopolimer Bileşenleri	9
2.3.1 Alüminasilikat İçerikli Malzemeler	9
2.3.2 Alkali Aktivatörler	11
2.4 Geopolimer Üretim Yöntemleri	12
2.4.1 Alkali Füzyon Yöntemi	12
2.4.2 Geleneksel Yöntem	13
2.5 Geopolimer Kullanım Alanları.....	13
3 Cevap Yüzey Yöntemi	15
3.1 Cevap Yüzey Yöntemi	15

3.1.1 Box-Wilson Merkez Esaslı Kompozit Dizayn.....	18
3.1.2 Box-Behnken Dizaynı	18
3.2 ANOVA Testi.....	19
4 Adsorpsiyon	21
4.1 Adsorpsiyon Çeşitleri	23
4.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon.....	23
4.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	23
4.1.3 İyonik Adsorpsiyon	24
4.2 Adsorpsiyon Tipleri.....	24
4.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	25
4.4 Adsorpsiyon İzotermi	26
4.4.1 Langmuir İzotermi.....	28
4.4.2 Freundlich İzotermi	30
4.4.3 Temkin İzotermi	31
4.4.4 Halsey İzotermi.....	32
4.4.5 Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi.....	32
4.5 Adsorpsiyon Kinetiği	33
4.5.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli.....	33
4.5.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli.....	34
4.5.3 Elovich Kinetik Modeli	34
5 Deneysel Çalışmalar	36
5.1 Hammaddeler	36
5.1.1 Altın Madeni Arıtma Çamuru	36
5.1.2 Uçucu Kül	36
5.1.3 Kimyasal Malzemeler	37

5.2	Enstrümantal Analiz Cihazları	37
5.2.1	X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF).....	37
5.2.2	X-Işınları Difraktometresi (XRD)	38
5.2.3	Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR).....	38
5.2.4	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	39
5.2.5	Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	39
5.2.6	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP/OES). 40	
5.3	Ekipmanlar	40
5.3.1	Polipropilen Sentez Kapları	40
5.3.2	Yüksek Sıcaklık Fırını	41
5.3.3	Nikel Kroze	41
5.4	DeneySEL Yöntem.....	42
5.4.1	Alkali Füzyon Yöntemi	42
5.4.2	Farklı Silika Kaynaklarından Al ₂ O ₃ Katkılı Geopolimer Üretimi ve DeneySEL Tasarımı.....	43
5.4.3	HCl Çözümleme Yöntemi.....	45
5.4.4	İstatiksel Analizler	45
5.4.5	Adsorpsiyon Çalışmaları	46
6	DeneySEL Sonuçlar	47
6.1	Hammaddelere ait Karakterizasyon Sonuçları.....	47
6.2	Geopolimer Sentezi için Öndeneme Sonuçları.....	58
6.2.1	Alkali Türünün Belirlenmesi	58
6.2.2	Sıvı (Na ₂ SiO ₃) / Katı (Füzyon Sonrasındaki Karışım) Oranının Belirlenmesi	59
6.2.3	NaOH / (Hammadde+Al ₂ O ₃) Oranının Belirlenmesi	62

6.3 Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) ile Altın Madeni Arıtma Çamurundan Geopolimer Üretimi Sonuçları.....	65
6.4 Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) ile Uçucu Kül Den Geopolimer Üretimi Sonuçları	70
6.5 Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) ile Altın Madeni Arıtma Çamurundan Üretilen Optimum Geopolimer Numunesinin Karakterizasyonu.....	76
6.5.1 AAÇ-optimum GP için XRD Analizi Sonuçları.....	76
6.5.2 AAÇ-optimum GP için FT-IR Analizi Sonuçları	77
6.5.3 AAÇ-optimum GP için SEM Analizi Sonuçları.....	79
6.5.4 AAÇ-optimum GP için BET Analizi Sonuçları	81
6.6 Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) ile Uçucu Kül Den Üretilen Optimum Geopolimer Numunesinin Karakterizasyonu.....	82
6.6.1 UK-Optimum-GP için XRD Analizi Sonuçları	82
6.6.2 UK-Optimum-GP için FT-IR Analizi Sonuçları.....	83
6.6.4 UK-optimum GP için SEM Analizi Sonuçları	85
6.6.5 UK-optimum GP için BET Analizi Sonuçları.....	87
6.7 AAÇ-Optimum-GP ile Gerçekleştirilen Cu ⁺² Adsorpsiyonu Sonuçları.....	88
6.7.1 Adsorban Miktarının Cu ⁺² Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	88
6.7.2 Sıcaklığın Cu ⁺² Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi..	89
6.7.3 Temas süresinin Cu ⁺² Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	90
6.7.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Cu ⁺² Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	91
6.8 AAÇ-Optimum-GP ile Gerçekleştirilen Pb ⁺² Adsorpsiyonu Sonuçları.....	92
6.8.1 Adsorban Miktarının Pb ⁺² Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	92

6.8.2	Sıcaklığın Pb^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi...	93
6.8.3	Temas Süresinin Pb^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	94
6.8.4	Başlangıç Konsantrasyonunun Pb^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	95
6.9	UK-Optimum-GP ile Gerçekleştirilen Cu^{+2} Adsorpsiyonu Sonuçları	96
6.9.1	Adsorban Miktarının Cu^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	96
6.9.2	Sıcaklığın Cu^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi...	97
6.9.3	Temas Süresinin Cu^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	98
6.9.4	Başlangıç Konsantrasyonunun Cu^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	99
6.10	UK-Optimum-GP ile Gerçekleştirilen Pb^{+2} Adsorpsiyonu Sonuçları	100
6.10.1	Adsorban Miktarının Pb^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	100
6.10.2	Sıcaklığın Pb^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.	101
6.10.3	Temas Süresinin Pb^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	102
6.10.4	Başlangıç Konsantrasyonunun Pb^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	103
6.11	Adsorpsiyon Deneylerinden Elde Edilen Verilere Göre İzoterm İncelemeleri	104
6.11.1	AAÇ-Optimum-GP ile Cu^{+2} Giderimine Ait Adsorpsiyon İzotermi.....	104
6.11.2	AAÇ-Optimum-GP ile Pb^{+2} Giderimine Ait Adsorpsiyon İzotermi.....	106

6.11.3 UK-Optimum-GP ile Cu^{+2} Giderimine Ait Adsorpsiyon İzotermi	109
6.11.4 UK-Optimum-GP ile Pb^{+2} Giderimine Ait Adsorpsiyon İzotermi	112
6.12 Adsorpsiyon Deneylerinden Elde Edilen Verilere Göre Kinetik İncelemeleri	115
Sonuç ve öneriler	121
A FT-IR Analizi Sonuçları	125
B XRD Analizi Sonuçları	138
Kaynakça	152
Tezden Üretilmiş Yayınlar	158

SİMGE LİSTESİ

%	Yüzde
°C	Celcius derece
Cu	Bakır
Pb	Kurşun
-OH	Hidroksil grubu
µm	Mikrometre
µV	Mikrovolt
g	Gram
Al ₂ O ₃	Alümina
KBr	Potasyum bromür
kV	Kilovolt
ml	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
NaOH	Sodyum hidroksit
SiO ₂	Silisyum dioksit

KISALTMA LİSTESİ

AAÇ Altın madeni arıtma çamuru

AAÇ-GP Altın madeni arıtma çamurundan sentezlenen geopolimer numunesi

AAÇ-Optimum-GP Altın madeni arıtma çamurundan sentezlenen optimum geopolimer numunesi

BET Brunauer-Emmett-Teller

ÇK Çözünmeden kalan kısım

dak dakika

FT-IR Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

HM Hammadde

P/Po BET analizinde bağıl basınç değeri

SBET BET yüzey alanı

SEM Taramalı elektron mikroskobu

T Sıcaklık

TS Türk standartları

UK Uçucu kül

UK-GP Uçucu külden sentezlenen geopolimer numunesi

UK-Optimum-GP Uçucu külden sentezlenen optimum geopolimer numunesi

XRD X-ışınları kırınımı (X-ray Diffraction)

XRF X-Işını floresans spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Davidovits tarafından geliştirilen geopolimer yapısı	6
Şekil 2.2 Üç boyutlu polisiyalat yapısı	6
Şekil 2.3 Polimerik $M_n-(\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O})_n$ poli (sialat) moleküler gösterimleri	8
Şekil 3.1 Proses şematik diyagramı	16
Şekil 3.2 RSM dizaynlarının geometrik şekilleri.....	19
Şekil 4.1 Adsorpsiyon işlemi	22
Şekil 4.2 Adsorpsiyon mekanizması.....	22
Şekil 4.3 Fiziksel adsorpsiyon.....	23
Şekil 4.4 Kimyasal adsorpsiyon.....	24
Şekil 4.5 Adsorpsiyon tipleri grafikleri	25
Şekil 4.6 Adsorpsiyon izoterm eğrisi	27
Şekil 5.1 XRF cihazı	38
Şekil 5.2 XRD Cihazı	38
Şekil 5.3 FT-IR Spektrometresi cihazı.....	39
Şekil 5.4 SEM ve SEM-EDS Cihazları.....	39
Şekil 6.1 Altın madeni arıtma çamurunun XRD analizi sonuçları	48
Şekil 6.2 Uçucu külün XRD analizi sonuçları.....	49
Şekil 6.3 Bergama altın madeni arıtma çamuruna ait FT-IR grafikleri.....	50
Şekil 6.5 Altın madeni arıtma çamurunun x5.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri.....	53
Şekil 6.6 Altın madeni arıtma çamurunun x20.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri.....	53
Şekil 6.9 Uçucu külün x20.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri.....	55
Şekil 6.10 Uçucu külün EDX sonuçları.....	56
Şekil 6.11 Altın madeni arıtma çamuruna ait BET analizi grafiği	57
Şekil 6.12 Uçucu küle ait BET analizi grafiği.....	58
Şekil 6.13 Altın madeni arıtma çamurundan farklı sıvı/katı oranları kullanılarak	60
sentezlenen geopolimerlerin FT-IR sonuçları	60

Şekil 6.14 Uçucu külden farklı sıvı/katı oranları kullanılarak sentezlenen geopolimerlerin FT-IR sonuçları.....	60
Şekil 6.15 Altın madeni arıtma çamuru kullanılarak farklı sıvı/katı oranlarında sentezlenen geopolimerlerin XRD sonuçları	61
Şekil 6.17 Altın madeni arıtma çamurundan NaOH/(AA+Al ₂ O ₃):1 oranı ile sentezlenen geopolimerin ve altın madeni atığının XRD sonuçlarının karşılaştırılması	64
Şekil 6.18 Uçucu külden NaOH/(AA+Al ₂ O ₃):1 oranı ile sentezlenen geopolimerin ve uçucu külün XRD sonuçlarının karşılaştırılması	64
Şekil 6.19 Reaksiyon dönüşüm yüzdesi için öngörülen değerlerle deneysel değerlerin karşılaştırılması.....	67
Şekil 6.20 Al ₂ O ₃ ilavesi ve kür sıcaklığın reaksiyon yüzdesine olan etkisinin üç boyutlu gösterimi.....	69
Şekil 6.21 Reaksiyon dönüşüm yüzdesi için öngörülen değerlerle deneysel değerlerin karşılaştırılması.....	73
Şekil 6.22 Al ₂ O ₃ ilavesi ve kür sıcaklığın reaksiyon yüzdesine olan etkisinin üç boyutlu gösterimi.....	74
Şekil 6.23 AAÇ ve AAÇ-optimum GP numunelerinin karşılaştırmalı XRD sonuçları.....	76
Şekil 6.24 AAÇ ve AAÇ-optimum GP numunelerinin karşılaştırmalı FT-IR sonuçları	77
Şekil 6.25 AAÇ- optimum GP numunesinin x20.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri.....	79
Şekil 6.26 AAÇ-optimum GP numunesinin x5.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri.....	80
Şekil 6.27 Altın madeni arıtma çamurundan sentezlenen optimum numunenin EDX sonuçları	80
Şekil 6.28 AAÇ-optimum GP numunesine ait BET analizi grafiği.....	82
Şekil 6.29 UK-optimum GP numunesine ait XRD analizi grafiği.....	83
Şekil 6.30 UK ve UK-optimum GP numunelerinin karşılaştırmalı FT-IR sonuçları	84
Şekil 6.31 UK- optimum GP numunesinin x20.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri.....	85
Şekil 6.32 UK- optimum GP numunesinin x5.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri.....	85
Şekil 6.33 Uçucu külden sentezlenen optimum numunenin EDX sonuçları.....	86
Şekil 6.34 UK-optimum GP numunesine ait BET analizi grafiği	87
Şekil 6.35 AAÇ-Optimum-GP miktarının Cu ⁺² adsorpsiyonuna etkisi.....	88
Şekil 6.36 Sıcaklığın Cu ⁺² adsorpsiyonuna etkisi	89

Şekil 6.37 Temas süresinin Cu^{+2} adsorpsiyonuna etkisi	91
Şekil 6.38 Başlangıç konsantrasyonunun Cu^{+2} adsorpsiyonuna etkisi.....	92
Şekil 6.39 Adsorban miktarının Cu^{+2} adsorpsiyonuna etkisi	93
Şekil 6.40 Sıcaklığın Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi	94
Şekil 6.41 Temas süresinin Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi	95
Şekil 6.42 Başlangıç konsantrasyonunun Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi.....	96
Şekil 6.43 Adsorban miktarının Cu^{+2} adsorpsiyonuna etkisi.....	97
Şekil 6.44 Sıcaklığın Cu^{+2} adsorpsiyonuna etkisi	98
Şekil 6.45 Temas süresinin Cu^{+2} adsorpsiyonuna etkisi	99
Şekil 6.46 Başlangıç konsantrasyonunun Cu^{+2} adsorpsiyonuna etkisi.....	100
Şekil 6.47 Adsorban miktarının Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi	101
Şekil 6.48 Sıcaklığın Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi	102
Şekil 6.49 Temas süresinin Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi	103
Şekil 6.50 Başlangıç konsantrasyonunun Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi.....	103
Şekil 6.51 AAÇ-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait Langmuir adsorpsiyonu izotermi.....	104
Şekil 6.52 AAÇ-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait Freundlich adsorpsiyonu izotermi.....	105
Şekil 6.53 AAÇ-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait Temkin adsorpsiyonu izotermi ...	105
Şekil 6.54 AAÇ-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait Halsey adsorpsiyonu izotermi	105
Şekil 6.56 AAÇ-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait Freundlich adsorpsiyonu izotermi.....	107
Şekil 6.57 AAÇ-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait Temkin adsorpsiyonu izotermi ...	108
Şekil 6.58 AAÇ-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait Halsey adsorpsiyonu izotermi	108
Şekil 6.59 UK-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait Langmuir adsorpsiyonu izotermi.....	110
Şekil 6.60 UK-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait Freundlich adsorpsiyonu izotermi.....	110
Şekil 6.61 UK-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait Temkin adsorpsiyonu izotermi.....	111
Şekil 6.62 UK-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait Halsey adsorpsiyonu izotermi	111
Şekil A1.1 AAÇ-1-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu.....	125
Şekil A1.2 AAÇ-2-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu.....	125
Şekil A1.3 AAÇ-3-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu.....	126

Şekil A1.4 AAÇ-4-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu.....	126
Şekil A1.5 AAÇ-5-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu.....	127
Şekil A1.6 AAÇ-6-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu.....	127
Şekil A1.7 AAÇ-7-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu.....	128
Şekil A1.8 AAÇ-8 GP numunesinin FT-IR analizi sonucu	128
Şekil A1.9 AAÇ-9 GP numunesinin FT-IR analizi sonucu	129
Şekil A1.10 AAÇ-10 GP numunesinin FT-IR analizi sonucu.....	129
Şekil A1.11 AAÇ-11 GP numunesinin FT-IR analizi sonucu.....	130
Şekil A1.12 AAÇ-12 GP numunesinin FT-IR analizi sonucu.....	130
Şekil A1.13 AAÇ-12 GP numunesinin FT-IR analizi sonucu.....	131
Şekil A2.1 UK-1-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu	131
Şekil A2.2 UK-2-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu	132
Şekil A2.3 UK-3-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu	132
Şekil A2.4 UK-4-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu	133
Şekil A2.5 UK-5-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu	133
Şekil A2.6 UK-6-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu	134
Şekil A2.7 UK-7-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu	134
Şekil A2.8 UK-8-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu	135
Şekil A2.9 UK-9-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu	135
Şekil A2.10 UK-10-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu.....	136
Şekil A2.11 UK-11-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu.....	136
Şekil A2.12 UK-12-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu.....	137
Şekil A2.13 UK-12-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu.....	137
Şekil B1.1 AAÇ-1-GP numunesinin XRD analizi sonucu.....	138
Şekil B1.2 AAÇ-2-GP numunesinin XRD analizi sonucu.....	139
Şekil B1.3 AAÇ-3-GP numunesinin XRD analizi sonucu.....	139
Şekil B1.4 AAÇ-4-GP numunesinin XRD analizi sonucu.....	140
Şekil B1.5 AAÇ-5-GP numunesinin XRD analizi sonucu.....	140
Şekil B1.6 AAÇ-6-GP numunesinin XRD analizi sonucu.....	141
Şekil B1.7 AAÇ-7-GP numunesinin XRD analizi sonucu.....	141
Şekil B1.8 AAÇ-8-GP numunesinin XRD analizi sonucu.....	142
Şekil B1.9 AAÇ-9-GP numunesinin XRD analizi sonucu.....	142

Şekil B1.10 AAÇ-10-GP numunesinin XRD analizi sonucu	143
Şekil B1.11 AAÇ-11-GP numunesinin XRD analizi sonucu	143
Şekil B1.12 AAÇ-12-GP numunesinin XRD analizi sonucu	144
Şekil B1.13 AAÇ-13-GP numunesinin XRD analizi sonucu	144
Şekil B2.1 UK-1-GP numunesinin XRD analizi sonucu	145
Şekil B2.3 UK-3-GP numunesinin XRD analizi sonucu	146
Şekil B2.4 UK-4-GP numunesinin XRD analizi sonucu	146
Şekil B2.5 UK-5-GP numunesinin XRD analizi sonucu	147
Şekil B2.6 UK-6-GP numunesinin XRD analizi sonucu	147
Şekil B2.7 UK-7-GP numunesinin XRD analizi sonucu	148
Şekil B2.8 UK-8-GP numunesinin XRD analizi sonucu	148
Şekil B2.9 UK-9-GP numunesinin XRD analizi sonucu	149
Şekil B2.10 UK-10-GP numunesinin XRD analizi sonucu.....	149
Şekil B2.11 UK-11-GP numunesinin XRD analizi sonucu.....	150
Şekil B2.12 UK-12-GP numunesinin XRD analizi sonucu.....	150
Şekil B2.13 UK-13-GP numunesinin XRD analizi sonucu.....	151

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Geopolimerlerin uygulama alanları.....	14
Tablo 3.1 Farklı sayıdaki değişkenler için n_0 ve α değerleri.....	19
Tablo 3.2 Kullanılan modelin ANOVA testi ile istatistiksel olarak değerlendirilmesi	20
Tablo 4.1 R_L değerlerine göre izoterm tipinin gösterilmesi.....	30
Tablo 5.1 Kullanılan kimyasal maddeler	37
Tablo 5.2 Deneyssel tasarımda kullanılan bağımsız değişkenler	44
Tablo 5.3 Deneyssel tasarım matrisi	44
Tablo 6.1 Altın madeni atığı ve uçucu küle ait XRF sonuçları	47
Tablo 6.2 Altın madeni atığı ve uçucu küle ait XRD analizi sonuçları	50
Tablo 6.3 Hammaddelerin FT-IR analizi sonuçları.....	52
Tablo 6.4 Altın madeni arıtma çamurunun EDX sonuçlarının kütlece (%) dağılımı.....	54
Tablo 6.5 Uçucu külün EDX sonuçlarının kütlece (%) dağılımı.....	56
Tablo 6.6 Farklı sıvı/katı oranları kullanılarak sentezlenen geopolimerlerin reaksiyon yüzdeleri (%).....	59
Tablo 6.7 Farklı NaOH/(HM+Al ₂ O ₃) oranları kullanılarak sentezlenen geopolimerlerin reaksiyon yüzdeleri (%)	63
Tablo 6.8 Sentezlenen geopolimer numunelerinin reaksiyon dönüşümleri (%)	65
Tablo 6.9 Geopolimer üretimi model uyumluluğu için istatistiksel parametreler	66
Tablo 6.10 Modellerin sıralı kareler toplamı	66
Tablo 6.11 Kullanılan modelin ANOVA testi	68
Tablo 6.12 Optimum numune için eşitlik katsayıları	69
Tablo 6.13 Bağımsız değişkenlerin RSM ile elde edilen optimum değerleri	70
Tablo 6.14 Sentezlenen geopolimer numunelerinin reaksiyon dönüşümleri (%)	71
Tablo 6.15 Geopolimer üretimi model uyumluluğu için istatistiksel parametreler.....	71
Tablo 6.16 Modellerin sıralı kareler toplamı	72
Tablo 6.17 Kullanılan modelin ANOVA testi	74
Tablo 6.18 Optimum numune için eşitlik katsayıları	75
Tablo 6.19 Bağımsız değişkenlerin RSM ile elde edilen optimum değerleri.....	75

Tablo 6.20 AAÇ ve AAÇ-optimum GP numunelerinin dalga sayılarının karşılaştırılması	78
Tablo 6.21 AAÇ-Optimum-GP numunesinin EDX sonuçlarının kütlece (%) dağılımı.....	81
Tablo 6.22 UK ve UK-optimum GP numunelerinin dalga sayılarının karşılaştırılması	84
Tablo 6.23 UK-optimum GP numunesinin EDX sonuçlarının kütlece (%) dağılımı	86
Tablo 6.24 AAÇ-Optimum-GP ile Cr^{+2} giderimine ait izoterm sabitleri.....	106
Tablo 6.25 AAÇ-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait izoterm sabitleri	109
Tablo 6.26 UK-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait izoterm sabitleri.....	112
Tablo 6.27 UK-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait izoterm sabitleri.....	114
Tablo 6.28 Kinetik modellerin gösterildiği grafiklere ait parametreler	120



Endüstriyel Atıklardan Elde Edilen Geopolimerlerin Sulardan Ağır Metal Gideriminde Adsorban Olarak Değerlendirilmesi

Funda DEMİR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Sanayi devrimi ile hızla artan endüstriyel faaliyetler çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Çevre kirliliği toprak hava ve su olmak üzere üç başlık altında değerlendirilmektedir. Endüstriyel atıklardan kaynaklanan su kirliliği günümüzde önemli problemlerden biridir. Ağır metallerin sulara karışması suların kirlenmesine neden olarak canlılığı tehdit etmektedir. Sulardan ağır metal giderilmesi sağlık etkileri ve çevre kirliliğinin önlenmesi açısından önem teşkil eder. Yüksek verimliliği ve düşük maliyeti sebebiyle adsorpsiyon, sulardan ağır metal gideriminde yaygın kullanılan bir yöntemdir. Geopolimerler, yapısal birimi alümina ve silika tetrahedrallerden oluşan bir çeşit inorganik polimerler olarak tanımlanmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, çeşitli endüstriyel atıklardan (altın madeni arıtma çamuru ve uçucu kül) üretilen Al_2O_3 katkılı geopolimerler sulardan ağır metal giderilmesinde kullanılmıştır. Geopolimer üretiminde alkali füzyon yöntemi kullanılmıştır. En uygun deneysel koşulları belirlemek amacıyla endüstriyel atıklardan geopolimer üretimi için Response Surface deney tasarım yöntemi

uygulanmıştır. Hammadde olarak kullanılan endüstriyel atıklara ve üretilen geopolimer numunelerine XRD, BET, FT-IR ve SEM analizleri uygulanmıştır. Sentezlenen geopolimer numuneleri sulardan Cu^{+2} ve Pb^{+2} olmak üzere ağır metal adsorpsiyonunda kullanılmış, adsorpsiyon sonuçları ICP-OES analizleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar üretilen geopolimer numunelerinin gözenekli yapıya sahip olduklarını ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanımının başarılı olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Geopolimer, karakterizasyon, Cevap-Yüzey Yöntemi



Evaluation of Geopolymers Synthesized from Industrial Waste as an Adsorbent in Heavy Metal Removal from Water

Funda DEMİR

Department of Chemical Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

The rapidly increasing industrial activities with the industrial revolution caused environmental pollution. Environmental pollution is evaluated under three headings as soil, air and water. Water pollution from industrial wastes is one of the major problems. Heavy metals flowing into water causes water pollution. Removal of heavy metals from water is important in terms of health effects and environmental pollution. Due to its high efficiency and low cost, adsorption is a widely used method for removing heavy metals from water. Geopolymers are defined as a kind of inorganic polymers whose structural unit consists of alumina and silica tetrahedras.

Within the scope of this thesis, Al_2O_3 doped geopolymers produced from various industrial wastes (gold mine sludge and fly ash) were used to remove heavy metals from water. In order to determine the most suitable experimental conditions, Response Surface test design method was used for the production of geopolymer from industrial wastes. XRD, BET, FT-IR and SEM analyzes were performed on

industrial wastes used as raw materials and produced geopolymer samples. The synthesized geopolymer samples were used in heavy metal adsorption of Cu^{+2} and Pb^{+2} from water and the adsorption results were determined by ICP-OES analysis. The obtained results show that the produced geopolymer samples have a porous structure and their use in adsorption studies is successful.

Keywords: Geopolymer, characterization, Response Surface Method



1.1 Literatür Özeti

Günümüzde hızla artan çevre kirliliği tüm canlı organizmalara zarar vererek canlıların sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Gelişen sanayi ile birlikte meydana gelen kontrolsüz katı, sıvı ve gaz atık oluşumu hava, toprak ve su kirliliğine dayanan çevre kirliliğinin artmasına neden olmaktadır. Oluşan atıkların geri dönüştürülmesi veya ikincil hammadde olarak kullanılması hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemli katkılar sağlayacaktır.

Çevre kirliliği sorunlarının başında gelen su kirliliği, dünyadaki atık problemlerinde büyük bir yer tutmakla birlikte canlı sağlığını da yüksek oranlarda etkilemektedir. Su kirliliği, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre "su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılması" olarak tanımlanmaktadır [1].

Endüstriyel faaliyetler, kentsel atıklar, termik ve nükleer santraller ve daha birçok insan faaliyeti su kirliliğine neden olmaktadır. Bu faaliyetler sonucu açığa çıkan başlıca kirleticiler organik ve inorganik bileşikler, mikroorganizmalar, deterjanlar, pestisitler, radyoaktif atıklar ve ağır metaller olarak tanımlanmaktadır [2].

Yoğunluğu 5 g/cm^3 'den, atom numarası ise 20'den büyük olan, toksik özellik gösteren ve kirliliğe neden olan metaller ağır metaller olarak tanımlanmaktadır. Bu özellikleri gösteren nikel (Ni), kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), kobalt (Co), kurşun (Pb), demir (Fe), cıva (Hg) ve çinko (Zn) ağır metaller grubuna dahil edilmektedir [3].

Atık sulardan ağır metal giderilmesinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere pek çok yöntem kullanılmaktadır. Yüksek verimliliği ve düşük maliyeti ile adsorpsiyon kullanılan etkili yöntemlerden biridir. 1950'lerden beri kullanılmakta olan ve özellikle bazı organik ve inorganik materyallerin geri kazanımı proseslerinde kullanılan bir yöntem olan adsorpsiyon bir yüzey birikimi olayıdır ve bir faz içerisinde bulunan molekül ya da iyonların diğer bir faz üzerine birikmesi olarak tanımlanır [4]. Adsorpsiyon işlemlerinde aktif karbon, zeolit, bentonit, uçucu küller gibi çeşitli maddeler kullanılmaktadır. Bununla birlikte son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde alümina ve silikat içeriği yüksek doğal minerallerin ya da endüstriyel atıkların kristal yapıları ile kimyasal kompozisyonlarının çeşitli yöntemlerle değiştirilmesi sonucu sentezlenen alüminosilikat yapılı adsorbanların bir diğer ismi ile geopolimerlerin kullanılmasının yaygınlaşmış olduğu görülmektedir [5].

Geopolimerler ilk olarak Fransız malzeme bilimcisi Joseph Davidovits tarafından 1978 yılında tanımlanmış yapılardır. Bu terim, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından yapısal birimi AlO_4 ve SiO_4 tetrahedralardan oluşan bir çeşit inorganik polimer olarak tanımlanmaktadır [5,6]. Çeşitli yöntemlerle doğal minerallerin kristal yapılarının ve yapısal kompozisyonlarının değiştirilmesi sonucu üretilmektedirler. İnorganik polimer olarak da adlandırılan geopolimerler genelde amorf yapı göstermelerine rağmen bazı durumlarda kristal yapıda da görülebilmektedir. [7]

Literatür çalışmaları incelendiğinde çeşitli hammaddeler kullanılarak üretilen geopolimerlerin boyar madde ve ağır metal adsorpsiyonu çalışmalarında kullanıldığı görülmektedir. Cheng ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada metakaolini geopolimer üretiminde hammadde olarak kullanmışlar ve elde edilen geopolimerlerle Pb, Cu, Cr ve Cd adsorpsiyonu gerçekleştirmişlerdir [8]. Ge ve arkadaşları (2015), metakaolin kullanarak elde ettikleri geopolimer bazlı inorganik membranı atık sulardan Ni giderimi amacıyla kullanmışlardır [9]. Alouani ve arkadaşları (2018), uçucu kül kullanarak elde ettikleri geopolimer tozlarını sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanmışlardır [10]. Kara ve arkadaşları (2017) ve (2018) yıllarında yaptıkları çalışmalarında sentezledikleri

metakaolin bazlı geopolimerleri sırasıyla Zn, Ni ve Mn, Co adsorpsiyonu çalışmalarında değerlendirmişlerdir [11, 12].

1.2 Tezin Amacı

Tez çalışmasının amacı ülkemizde her yıl tonlarcası depolama alanlarına alınan endüstriyel atıkların geopolimer üretiminde değerlendirilmesi, üretilen geopolimerlerin ise sulardan ağır metallerin giderilmesinde adsorban olarak kullanılmasını sağlamaktır. Geopolimer üretiminde kullanılan atıklar altın madeni arıtma çamuru ve uçucu küllerdir.

Tez çalışmasında, üretildikleri tesislerden alınan atıkların karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ardından Design Expert 7.0 Trial programında Cevap-Yüzey yöntemi kullanılarak elde edilen deneysel tasarım modelleri uygulanarak geopolimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen geopolimerler sulardan ağır metal giderimi çalışmalarında adsorban olarak kullanılmıştır.

Böylece çevre kirliliği yaratan endüstriyel atıklar hammadde olarak kullanılmış olup, üretilen geopolimerler ile de su kirliliğinin temel sebeplerinden biri olan ağır metallerin giderimi sağlanmıştır. Tez çalışması kapsamında çevre kirliliğinin önlenmesine iki taraflı katkı sağlanması hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Teknolojik gelişmeler, nüfus artışı, yaşam standartlarının yükselmesi suya olan ihtiyacı büyük bir hızla arttırmaktadır. Günlük hayatta ve sanayide son derece önemli olan su kaynaklarının hatalı kullanımı temiz su kaynaklarının tükenmesine ve yakın zamanda suyun en önemli sorunlardan biri olacağına işaret etmektedir. Hızlı sanayileşmenin bir sonucu olarak su kaynaklarına deşarj olan ağır metallerin neden olduğu ağır metal kirliliği toksik etkileri nedeniyle çevreyi ve canlı sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle hem endüstriyel atıkların değerlendirilmesi hem de su kaynaklarındaki kirliliğin giderilmesi önem arz etmektedir.

İncelenen literatür çalışmalarında kaolin, metakaolin, zeolit gibi doğal malzemelerin yanı sıra uçucu kül, yüksek fırın cürufu, inşaat atıkları, kırmızı kil bazlı tuğla atıkları gibi endüstriyel atıkların da kullanıldığı görülmüştür. Aynı

zamanda iki ya da üç hammaddenin karıştırılarak geopolimer malzemesinin mevcut silisyum ve alüminyum oranlarına ilavelerin yapıldığı çalışmalar da yürütülmüştür. Bu tez çalışması kapsamında ise daha önce literatürde alümina (Al_2O_3) ilavesi ile birlikte kullanılmayan çeşitli endüstriyel atıklar geopolimer sentezinde kullanılmıştır. Tez çalışmasında endüstriyel atık olarak altın madeni arıtma çamuru ve uçucu kül tercih edilmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde altın madeni arıtma çamurunun geopolimer sentezi çalışmalarında daha önce kullanılmadığı görülmüştür. Uçucu kül ise çalışma kapsamında altın madeni arıtma çamuruna alternatif olarak kullanılmıştır. Tez kapsamında altın madeni arıtma çamuru ve uçucu kül, Al_2O_3 ilavesi ile birlikte kullanılarak geopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Geopolimer bileşiminde ön denemeler sonucunda belirlenen $NaOH/(hammadde + Al_2O_3)$ ve sıvı/katı oranları sabit tutularak Al_2O_3 oranları değiştirilmiş, numuneler aynı zamanda farklı sıcaklıklarda kürleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Böylece hem Al_2O_3 ilavesinin hem de kür sıcaklığının geopolimerleşme reaksiyonu üzerine etkileri incelenmiştir. Değişken parametrelerin sentezlenen geopolimerlerin kristal yapılarına, oluşturdukları kimyasal bağlara ve yüzey alanına etkileri çeşitli test ve analizler kullanılarak belirlenmiştir.

Elde edilen geopolimerler aynı zamanda sularda ağır metal kirliliğine neden olan bakır (Cu) ve kurşun (Pb) adsorpsiyonunda da kullanılmışlardır. Böylece atık su arıtımı çalışmalarına da katkıda bulunulması hedeflenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında, sıcaklıklarda ve sürelerde gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada endüstriyel atıkların ağır metal gideriminde adsorban olarak kullanılması hedeflenen geopolimer üretiminde değerlendirilmesi araştırılmıştır. Böylece atıkların depolanması, çevre kirliliği, zararlı sağlık etkileri gibi pek çok olumsuz durumun yok edilmesi ve atık sularda yer alan ağır metal kirliliğinin önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Çalışmalar doğrultusunda çevreye çift taraflı katkı sağlanması hedeflenmiştir. Kullanılan atık ve Al_2O_3 kombinasyonları açısından yapılan çalışma daha önce yürütülen çalışmalardan farklılık arz etmektedir.

2.1 Geopolimer

“Geopolimer”ler ilk olarak Fransız malzeme bilimcisi Joseph Davidovits tarafından 1970’li yılların başında Avrupa’da meydana gelen bir dizi yangın felaketi sonunda yangına dayanıklı alternatif bir malzeme üretmek amacıyla yapılan çalışmalar sonucu üretilmişlerdir [13].

Yapısal birimi alüminat (AlO_4) ve silikat (SiO_4) tetrahedralardan oluşan amorf veya yarı amorf yapı gösteren geopolimerler inorganik polimerler olarak da bilinmektedirler [14,15].

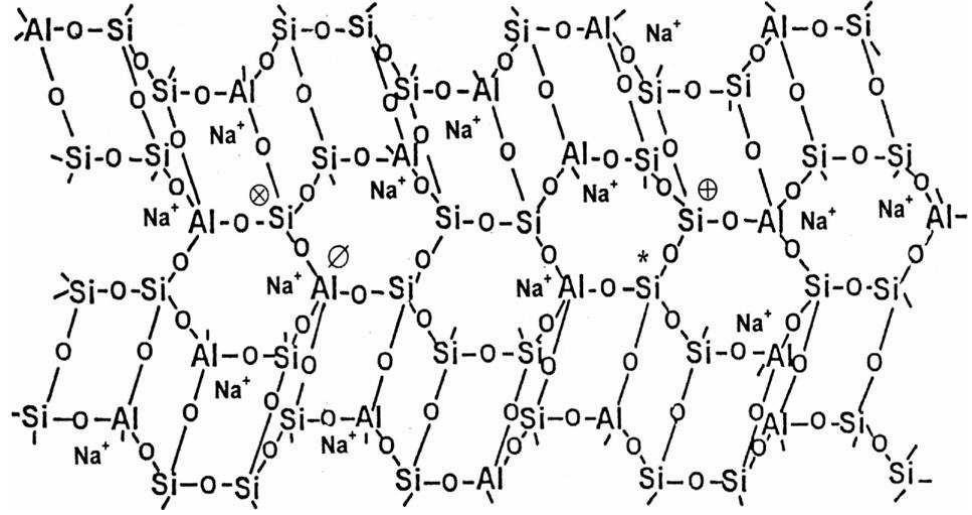
Polimer yapıları ile polikondesasyon, düşük sıcaklıkta setleme gibi birçok ortak özellik göstermelerinin yanı sıra, yaklaşık 1250°C 'ye kadar dayanıklı olmaları, yanıcı olmamaları, sert ve inorganik yapı göstermeleri ile polimerik yapılardan ayrılırlar. Bu özellikleri nedeniyle de GEOpolimer olarak adlandırılmaktadırlar [13].

Genel olarak aşağıdaki formül ile gösterilirler (Eşitlik 2.1).

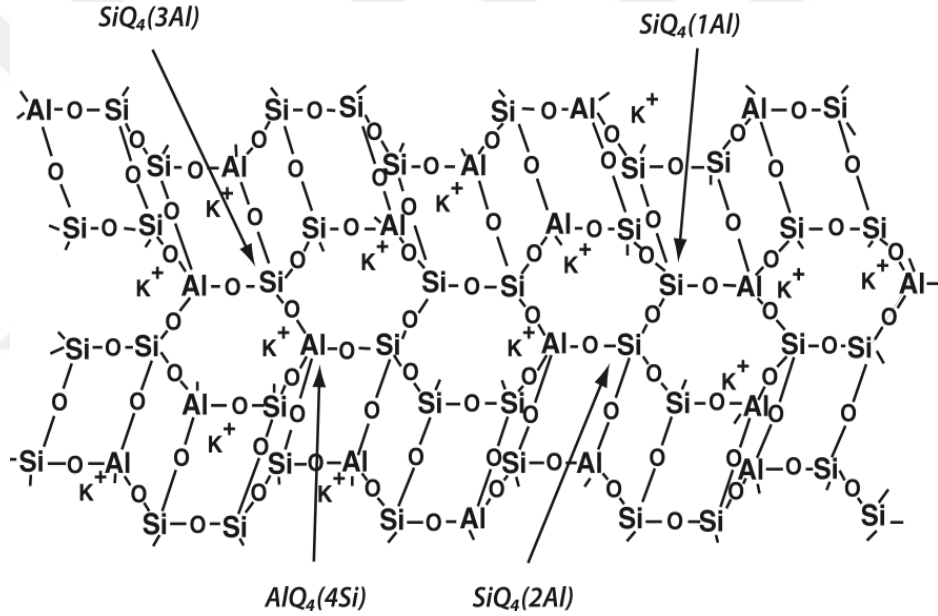
$$\text{M}_n\{ - (\text{SiO}_2)_z - (\text{AlO}_2) \}_n - w\text{H}_2\text{O} \quad (2.1)$$

M:katyon, n:polikondensasyon derecesi, w:su moleküllerinin sayısı, z:1,2,3 olarak tanımlanmaktadır [16].

Geopolimerler alüminasilikat minerallerinin alkali aktivasyonu ile oluşurlar. Alkali ortam sodyum silikat (Na_2SiO_3), sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksit (KOH) çözeltileri ile sağlanır. Alüminasilikat yapılarında bulunan serbest SiO_4 ve AlO_4 yapıları güçlü alkali çözeltide tetrahedral üniteleri oluşturmak için hızla çözünür ve Si-O-Al ve Si-O-Si yapılarında kovalent bağlar oluşturarak polimerizasyon gerçekleştirilir [14, 15].



Şekil 2.1 Davidovits tarafından geliştirilen geopolimer yapısı [17]



Şekil 2.2 Üç boyutlu polisiyalat yapısı [18]

Geopolimer üretiminde molekül yapısını belirleyici olan Si:Al oranlarındaki farklılıklardır. Bu oranın değişiklik göstermesi üretilen geopolimerlerin özelliklerini ve buna bağlı olarak kullanım alanlarını belirlemektedir.

- Si:Al=1 oranında ise yangından koruyucu ürünler, zeolit kristaline benzeyen tuğla ve seramik ürünler elde edilmektedir.
- Si:Al=2 oranında ise düşük CO₂ çimento ve betonları üretilmekte aynı zamanda radyoaktif ve toksik atıkları uzaklaştırmak için kullanılmaktadır.

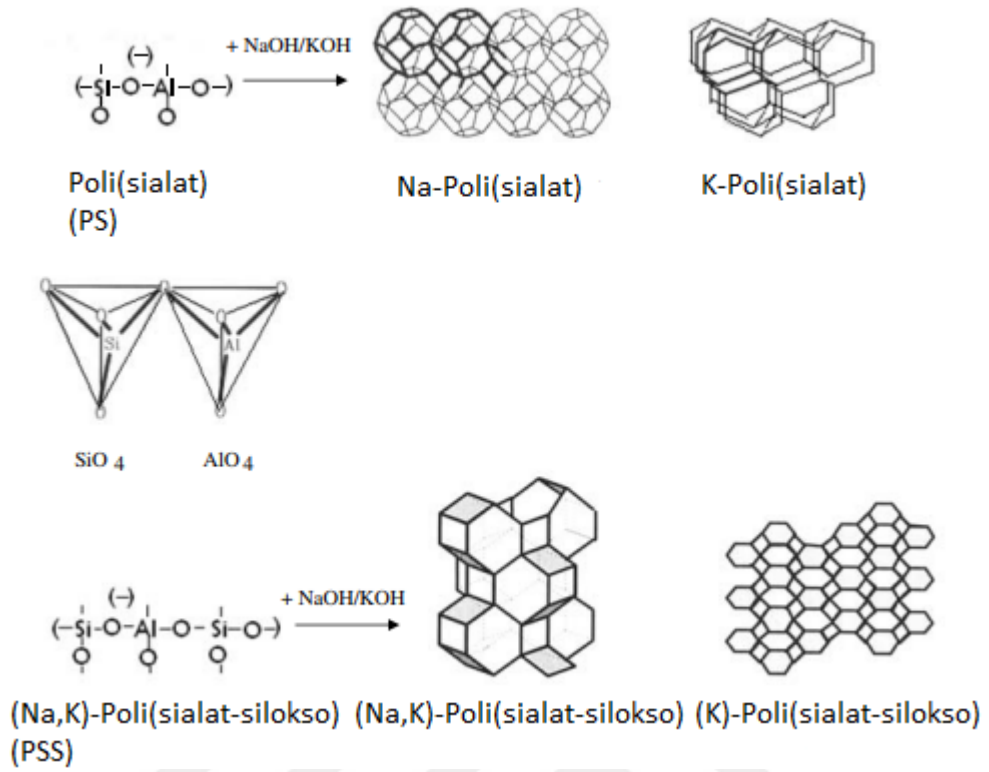
- Si:Al=3 olduğu durumlarda yangından korunma amacıyla kompozit cam elyaf, ısıya dayanıklı kompozitler (200°C-1000°C arasındaki sıcaklıklara dayanıklı) ve havacılıkta kullanılabilen malzemeler sentezlenebilmektedir.
- Si:Al>3 olduğu durumlarda dolgu malzemesi köpük üretimi gerçekleştirilir.
- Si:Al oranı 25-30 gibi yüksek bir oranda tutularak sentezlenen geopolimerlerden ise ateşe ve ısıya dayanıklı kompozit malzemeler üretilmektedir. [19, 20].

2.2 Geopolimer Kimyası ve Mekanizması

Yüksek alkali ortamda bulunan moleküllerin çözünme, taşınma, yönelme ve polikondenzasyon işlemleri ile ekzotermik bir reaksiyon sonucunda, üç boyutlu yeni bir malzeme oluşturmalarına geopolimerizasyon denir. Geopolimerizasyon işlemi ile silikatlar ile alüminatlarda bulunan oksijen atomları elektronlarını paylaşırlar ve kovalent bağlı bileşikler oluştururlar. Bu işlemde kullanılan alkali çözeltiler, kararlı yapıda olan SiO₂ minerallerinin üç boyutlu ağ yapısını zayıflatarak alkali çözeltiler içinde yer alan Ca, K, Na metallerinin Si ve Al'un yapısında bulunan oksijen atomlarını paylaşmasını ve geopolimerlerin temel bileşiği olan Si-O-Al sialatların meydana gelmesini sağlar. Sialat yapısı (Si-O-Al-O-) oksijen atomlarının SiO₄ ve AlO₄ yapıları arasında tetrahedral bağlar kurması ile oluşmaktadır. Geopolimerlerde oksijenli dizilişlerinin farklı varyasyonlarına ve elementlere göre sialat yapısının yanında polisialat silokso ya da polisialat di silokso yapıları da oluşabilmektedir [21].

- Si-O-Si-O- silokso, poli(silokso)
- Si-O-Al-O- sialat, poli(sialat)
- Si-O-Al-O-Si-O- sialat-silokso, poli(sialat-silokso)
- Si-O-Al-O-Si-O-Si-O- sialat-disilokso, poli(sialat-disilokso)
- P-O-P-O- fosfat, poli(fosfat)
- P-O-Si-O-Al-O-P-O- fosfo-sialat, poli(fosfo-sialat)
- (R)-Si-O-Si-O-(R) organo-silokso, poli-silikon

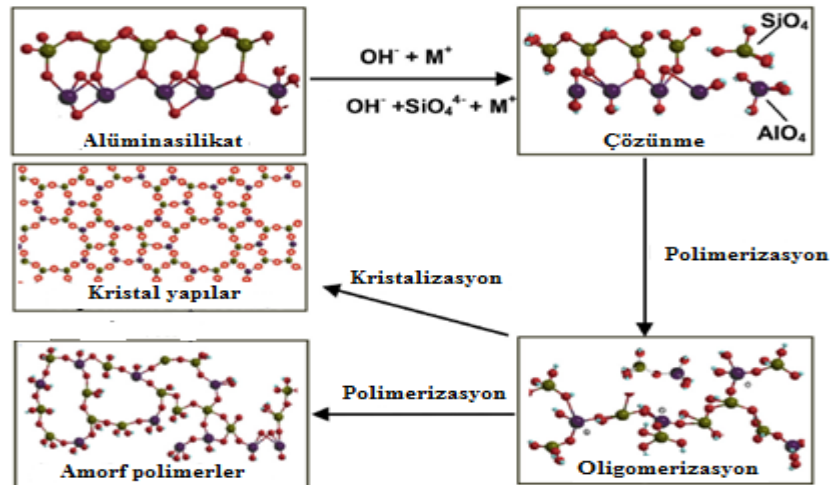
Şekil 2.3’de bu yapıların modellemeleri yer almaktadır [22].



Şekil 2.3 Polimerik $M_n-(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-)_n$ poli (sialat) moleküler gösterimleri [23]

Geopolimerizasyon mekanizması çözünme, tekrar birleşme ve katılaşma adımlarını içeren bir dizi işlemten oluşur [24].

Şekil 2.4’te geopolimerizasyon mekanizmasının adımları verilmektedir.



Şekil 2.4 Alüminasilikatların geopolimerizasyon modeli [25]

2.3 Geopolimer Bileşenleri

Genellikle alüminasilikat içerikli yapılar ve sodyum veya potasyum bazlı alkali çözeltiler (NaOH , KOH , $\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{K}_2\text{O}$ gibi) geopolimerizasyon işlemlerinde iki ana bileşeni oluşturmaktadır [13].

2.3.1 Alüminasilikat İçerikli Malzemeler

Geopolimer üretiminde hammadde olarak kullanılan alüminasilikat içerikli malzemeler doğal malzemeler ve endüstriyel atıklar olmak üzere iki sınıfa ayrılır.

Doğal malzemeler; kaolin, metakaolin (kalsine kaolin), kil, diatomit, kaya tozu vb. olarak endüstriyel atıklar ise; pirinç kabuğu külü, silis dumanı, kırmızı çamur, uçucu kül, yüksek fırın cürufu, maden atıkları, cüruf vb. olarak çeşitlendirilebilir.

Gerçekleştirilen tez çalışmasında hammadde olarak uçucu kül ve altın madeni arıtma çamuru seçilmiştir.

2.3.1.1 Altın Madeni Arıtma Çamuru

Altın, çeşitli hidrotermal ve jeotermal olayların sonucunda doğada oluşan cevherlerin içerisinde bulunmaktadır [26]. Bir soy metal olan altın bu özelliği nedeniyle korozyona kolay uğramaz. Aynı zamanda kolay işlenebilme özelliği altının insanlar tarafından değerli kabul edilen ve mücevher olarak kullanılan bir metal olmasını sağlamıştır [27].

Altın yatakları yer aldığı kayaçlar, oluşum sıcaklığı ve bunlara benzer çeşitli jeodinamik ortamlara göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Birincil altın yatakları için yapılan sınıflandırılma şu şekildedir:

- 1- Orojenik altın yatakları
- 2-Sedimanter yan kayaçlı altın yatakları
- 3-Epitermal altın-gümüş yatakları
 - a) Düşük sülfütlü altın yatakları
 - b) Yüksek sülfütlü altın yatakları
- 4-Porfiri bakır-altın yatakları
- 5-Anorojenik demir oksit bakır-altın yatakları
- 6-Altınca zengin VMS ve Sedex yataklarıdır.

Buna ek olarak ikincil (plaser ve karstik) altın yatakları da mevcuttur. Bu sınıflama incelendiğinde ülkemizde bulunan altın yatakları epitermal, VMS, porfiri, skarn ve plaser altın sınıflarına dahil olmaktadır [28].

Altın yatakları; altın cevherinin minerolojik yapısı, oluşum sıcaklığı, yatağın içinde bulunduğu kayaçlar gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak farklı şekilde sınıflandırılırlar. Türkiye’de epitermal altın-gümüş yatakları, volkanik masif sülfat (VMS) yatakları, porfiri bakır-altın yatakları, skarn ve plaser altın yatakları bulunmaktadır.

Altın madenciliği sırasında ağırlıklı olarak katı atık olmak üzere yüksek miktarlarda atık ortaya çıkmaktadır. Atık bileşimleri madenin çıkarılma işlemi sırasında açığa çıkan ve kompozisyonları bölgeden bölgeye değişen kayaçlar ile çeşitli oksitler ve sülfat bileşikleri içermektedir. Türkiye’de yer alan Bergama Altın Madeni’nde yılda yaklaşık 280000 ton atık oluşmaktadır. Maden atıklarının depolanması uzun vadeli bir mühendislik tasarımı gerektirmektedir. Aynı zamanda çevresel etmenlerin de göz önünde bulundurulması son derece önemlidir. Maden atıkları aynı zamanda geri dönüştürülebilen ve tekrar kullanılabilen atıklardır. Günümüzde bu atıkların tekrar kullanımı atık miktarını azaltmak amacıyla önemlidir [27].

2.3.1.2 Uçucu Kül

Pulverize kömürün termik santrallerde ve yüksek sıcaklıklarda yanmasıyla meydana gelen uçucu küller, morfolojik olarak küresel şekilli yapılardır. Al_2O_3 , SiO_2 , CaO ve Fe_2O_3 ana bileşenlerinden oluşmakta ve baca gazları ile taşınarak siklon veya elektrofiltrelerde toplanarak bir yan ürün olarak elde edilmektedir.

Uçucu külün tipine göre içerikleri SiO_2 %25-60, Al_2O_3 %10-30, Fe_2O_3 %1-15 ve CaO , %1-40 aralıklarında değişmektedir.

Uçucu küllerin sınıflandırılması, ASTM C 618 ve TS EN 197-1 standartlarına göre ve kimyasal bileşen yüzdesi göz önüne alınarak yapılmaktadır. Uçucu küller, ASTM C 618 standardı kapsamında F ve C sınıfı olarak ayrılırken, TS EN 197-1 standartına kapsamında ise kalkersi (W) ve silissi (V) olarak ayrılırlar.

ASTM standartlarına göre, bitümlü kömürden üretilen F sınıfı uçucu küllerde yer alan $Al_2O_3+SiO_2+Fe_2O_3$ yüzdesi % 70’den fazladır. Buna karşılık CaO yüzdesi

%10'dan az olduğu için düşük kireçli uçucu kül olarak adlandırılırlar. Pozolanik özellik gösterirler.

TS EN 197-1 standartlarına göre, linyit veya yarı-bitümlü kömürden üretilen C sınıfı uçucu küllerin $Al_2O_3+SiO_2+Fe_2O_3$ yüzdesi %50'den büyüktür. CaO oranı %10'dan büyük olduğundan dolayı yüksek kireçli uçucu kül olarak isimlendirilirler. Pozolanik ve bağlayıcı özellik gösterirler.

(V) sınıfı uçucu küller, genellikle pozolanik özelliğe sahip ve temel olarak reaktif Al_2O_3 ve SiO_2 'den oluşan küllerdir. Bu sınıfa dahil olan küllerin reaktif CaO oranının % 10'dan küçük, reaktif silis miktarının ise % 25'den büyük olması gerekmektedir.

(W) sınıfı uçucu küller ise, hidrolik ve/ya da pozolanik özellik gösteren CaO, reaktif Al_2O_3 ve SiO_2 'den oluşan bu oranı Fe_2O_3 bileşiğı izleyen küllerdir. Bu küllerde SiO_2 miktarının %25'ten CaO miktarının ise %10'dan fazla olması gerekmektedir [29].

2.3.2 Alkali Aktivatörler

Alkali aktivatör olarak adlandırılan alkali çözeltiler geopolimerizasyon işleminde önemli faktörlerden biridir. Alkali çözeltiler hammaddeden alümina ve silika yapılarının ayrılmasını sağlayarak tepkimenin başlangıç mekanizmasını kontrol etmektedirler. Bu çözeltilerin yapılarında bulunan hidroksit iyonları (OH^-) reaksiyonun başlaması için katalizör görevi görmektedir. Aynı zamanda metal katyonlar da (genel olarak Na^+ ve/veya K^+), alkali çözeltide çözünen ve serbest halde bulunan tetrahedral AlO_4^- yapılarını dengeler.

Alüminosilikat kaynaklı malzemeler bir alkaline ortamda karıştırıldığında, alüminosilikat türleri hızlı bir şekilde çözünür ve jelleşir. Bu durum da geopolimer yapısının daha kısa zamanda oluşmasını sağlar. Sonuç olarak, yarı amorf, amorf ya da mikro kristal yapılar oluşur.

Potasyum veya sodyum hidroksitleri (NaOH, KOH) potasyum su camı (K_2SiO_3) veya sodyum su camı (Na_2SiO_3) karışımları ve bunların karışımları en sık kullanılan aktivatörlerdir.

Alkali çözelti konsantrasyonu geopolimer özelliklerinin belirlenmesinde yer alan kritik faktörlerden biridir. Aktivatör konsantrasyonundaki artışın, reaksiyonun hızında artışa yol açacağı ancak belirli bir sınırı aştıktan sonra reaksiyon hızını

yavaşlatacağı tespit edilmiştir. Bu durum aşırı hidroksit miktarının alüminosilikat jelin çökmesine neden olmasından kaynaklanmaktadır [13].

2.4 Geopolimer Üretim Yöntemleri

2.4.1 Alkali Füzyon Yöntemi

Alkali füzyon yönteminde alüminasilikat kaynakları geopolimerleşme reaksiyonlarında alkali aktifleştirmeyi sağlayan NaOH pelletleri ile 400°C-800°C arasında değişen sıcaklıklarda füzyon işlemine tabi tutulur. Füzyon işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen karışım homojen bir görünüm elde edinceye kadar su camı (Na_2SiO_3) ile karıştırılır. Elde edilen homojen geopolimer numunlerine reaksiyonun tamamlanması için farklı sıcaklık ve sürelerde kürlleme işlemi uygulanır [30].

Tchakout ve arkadaşları (2013), çalışmalarında volkanik küllerden geopolimerler elde ederek özelliklerini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Silisyum ve alüminaların volkanik külden çözünmesi ve reaktivitelerinin artması için alkali füzyon işlemi uygulanmıştır [31].

Bu işlemde kullanılan fazla alkaliyi tüketmek için karışıma ağırlıkça %30, %40, %50 and %60 oranlarında metakaolin eklenmiştir. Alkali füzyon yönteminin sağladığı amorflaşmayı belirlemek için X-Ray difraksiyon analizi kullanılmıştır. Geopolimerler priz süresi, doğrusal büzülme, basınç dayanımı ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar alkali füzyon yöntemi ile sentezlenen geopolimerlerin düşük priz süresi (7-15 dk), düşük büzülme (%0-0,42) ve yüksek basınç (41,5-68,8 MPa) dayanımı sergilediklerini göstermektedir.

Tchakout ve arkadaşları (2015), hammadde olarak volkanik cüruf ile kaolin kullanmış ve alkali füzyon metodu ile geopolimer üretimi gerçekleştirmişlerdir. NaOH/Hammadde oranı 0,6 olarak kabul edilmiş ve bu oranlar kullanılarak hazırlanan karışım 550 °C'de füzyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen geopolimerlere XRD, FTIR, DTA-TG analizleri yapılarak karakterizasyon işlemi uygulanmıştır. Bunlara ek olarak basınç dayanımları da test edilmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda füzyon yönteminin volkanik cüruf ve kaolinden geopolimer üretimi için uygun bir yöntem olduğuna karar verilmiştir [30].

Xu ve arkadaşları (2010) yaptıkları çalışmada geopolimer sentezinde hammadde olarak uçucu kül kullanmışlardır. Geopolimerizasyon işlemini alkali füzyon yöntemi ile gerçekleştirmişler bununla birlikte aşırı alkaliyi önlemek ve ek bir silikat kaynağı sağlamak adına karışıma ayrıca metakaolin ilave etmişlerdir. Elde edilen geopolimerler dayanım testi, XRD, FT-IR ve SEM analizlerine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen olumlu sonuçlar füzyon yöntemiyle üretilen geopolimerlerin uygun özellikler sergilediklerini göstermektedir [32].

2.4.2 Geleneksel Yöntem

Geleneksel yöntem, hammaddelerin yüksek alkali çözeltilerle (NaOH, KOH, Na_2SiO_3 vs.) muamele edilerek karıştırılması ve ardından kürlenme işlemine tabi tutulması esasına dayanır. Bu yöntemde sıvı/katı oranı (alkali çözelti/katı) ve kürlenme koşulları hammaddenin özelliklerine göre belirlenir [30].

Kouamo ve arkadaşları (2012), yaptıkları çalışmada hammadde olarak metakaolin ve volkanik kül kullanarak geleneksel yöntem ile geopolimer sentezi gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntemde göre hammaddeler ağırlıkça %0, %10, %20, %30 ve %40 oranlarında Al_2O_3 ilavesi ile birlikte 10 dakika boyunca alkali çözelti ile karıştırılmıştır. Sıvı/katı oranı metakaolin ve volkanik kül için sırasıyla 0,60 ve 0,49 olarak belirlenmiştir. Elde edilen karışım silindirik PVC kalıplara konarak 24 saat boyunca atmosfer şartlarında kürlenmeye bırakılmıştır. Çalışmada sentezlenen geopolimer numunelerine XRD, FT-IR, SEM analizleri ve basınç dayanımı testi yapılarak geleneksel yöntem ile geopolimer üretimi gerçekleştirildiği gösterilmiştir [14].

2.5 Geopolimer Kullanım Alanları

Geopolimerler yüksek basınç dayanımı, yangın ve asit direnci, düşük su emme kapasitesi ve ısı iletkenliği gibi olumlu özellikleri nedeniyle ısı yalıtımı, radyoaktif atık bertarafı, uçak ve otomobiller için yüksek teknolojiye kompozitler, ısı şok refrakterleri, seramik karolar gibi çeşitli ve geniş kullanım alanlarına sahiptirler [17]. Geopolimerlerin uygulama alanları Tablo 2.1'de özetlenmiştir.

Tablo 2.4.2.1 Geopolimerlerin uygulama alanları [17]

Askeri Uygulamalar
• Egzoz gazı ısı yalıtımı: Zırhlı araçlar, Deniz türbinli motor egzozu
• Mühimmat depolama bunkerleri
• Yangına dayanıklı yakıt depoları
Sivil Uygulamalar
• Kimyasal maddelere dayanıklı kaplama ve döşeme; kanalizasyon arıtma, elektrolitik hücreler
• Güneş enerjisi ısı transfer parçaları
• Çelik, ahşap ve mevcut OPC çimentosu kullanılarak oluşturulan yapılar için ısıya dayanıklı kaplamalar
• Tezgah kaplamaları
• Yangına dayanıklı kapı pervazları ve pencere çerçeveleri için ekstrüzyon profiller
• Yüksek binalarda yangından korunma için asansör parçaları
• Isı yalıtım sistemleri
Madencilik Uygulamaları
• Enerji üretimi ve mineral işleme prosesleri için kimyasallara ve yangına dayanıklı prefabrik parçalar
• Tünel kaplamaları
Jeotermal Uygulamalar
• Tehlikeli atık yönetimi
• Nükleer atık depolanması
• Toksik metallerin ayrıştırılması
• Su saflaştırma

3.1 Cevap Yüzey Yöntemi

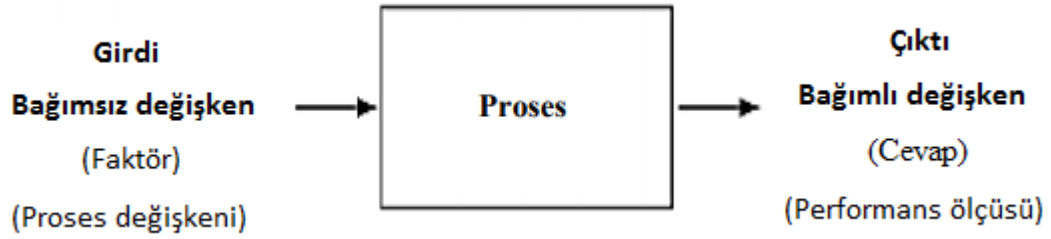
Mühendislik alanlarında karşılaşılan prosesler genellikle karmaşık yapıda olup çok sayıda değişken içeren formlardadırlar. Bu alanlardaki problemlere yaklaşımlar genellikle deneysel verilerin toplanması ve sonrasında ampirik modellerinin çıkarılması şeklindedir. Ancak bu işlem emek, zaman ve maliyet gerektirir. Söz konusu zaman, emek ve maliyet gereksinimlerini en aza indirmek amacıyla matematiksel bir formülasyon geliştirilmesine ve değişkenlerin optimum değerlerinin elde edilmesine dayanan çeşitli yöntemler araştırmıştır [33].

Cevap Yüzey Yöntemi (Response surface methology (RSM)), Box ve Wilson tarafından geliştirilen (1951), çeşitli teknolojik proseslerin modellenmesi ve optimizasyonunda kullanılan istatistiksel bir yaklaşımdır [34, 35].

Myers ve Montgomery (1995) Cevap Yüzey Yöntemi tanımını “proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli bir takım istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir arada kullanıldığı bir yöntem” olarak belirlemiştir. 1987’de ise bu tanım Box ve Draper tarafından “RSM empririk model geliştirmek ve bu modeli değerlendirmek için kullanılan bir grup istatistiksel teknikler topluluğudur. Dikkatlice dizayn ve analiz edilmiş deneylerle, bağımsız bir değişken ile onu etkileyen bir grup kontrol edilebilir değişken arasındaki ilişkiyi araştırır.” şeklinde belirlenmiştir [34].

Cevap Yüzey Yönteminde yapılan deneyler sonucunda elde edilmek istenen sonuçlar “cevap” olarak adlandırılır. Girdi değişkenleri ise “bağımsız değişkenler” olarak kabul edilir (Şekil 3.1). RSM tarafından oluşturulan deney tasarımına göre yapılan deney sonuçlarından elde edilen veriler değerlendirilerek "optimizasyon" işlemi yapılmaktadır. Optimizasyon işlemi zaman ve maliyet artışı olmadan sistem

performansını geliştirmek ve proses verimini artırmak için kullanılmakta ve sistem için en iyi koşulları belirlemektedir [34].



Şekil 3.1 Proses şematik diyagramı [34]

Bağımsız değişkenlerin proses üzerindeki etkisini belirlemek ve proseslerin matematiksel tanımını oluşturabilmek için kullanılan, bağımsız değişkenler ve cevap arasındaki ilişkiyi gösteren Eşitlik 3.1'de gösterilmiştir.

$$y=f(x_1, x_2,x_k) \quad (3.1)$$

y: Sistem cevabı

x_k : Bağımsız değişkenler

Bir denemede elde edilen y' değeri ile beklenen y değeri arasındaki uyumsuzluk istemin hatası olarak kabul edilir ve ε ile gösterilir (Eşitlik 3.2).

$$y' = f(x) + \varepsilon \quad (3.2)$$

Cevap yüzey yöntemi modeli kuadritik (2.derece) ya da kübik (3.derece) polinomial form şeklindeyse bu denklem Eşitlik 3.3'deki gibi gösterilmektedir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon_0 \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte y sistem cevabını, β_0 model sabitini, β_i ve β_{ii} sırasıyla 1. ve 2. Derece terimlerini, β_{ij} iç etkileşim terimini ve ε ise hatayı ifade etmektedir.

Cevap yüzey yönteminde bağımsız değişkenleri belirlemek, sistemin modellenmesine alınacak önemli ve önemsiz değişkenlerin seçilmesi açısından

önemlidir. Bağımsız değişkenlerin sayısal değerleri aşağıda verilen formüle (Eşitlik 3.4) uygun olarak kodlanmış değerlere dönüştürülür.

$$X_i = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{i0}}{S_i} \quad (3.4)$$

Eşitlik 3.4’de yer alan x_i değişken kodunu, ε_i çalışma aralığındaki değişken değerini, ε_{i0} ise çalışma aralığı merkez değerini ve S_i ise adım değerini ifade etmektedir.

Bu yöntemin diğer istatistiksel modelleme yöntemlerinden farkı ve üstünlüğü bütün parametrelerin değişimlerinin aynı anda incelenebilmesidir. Daha önce uygulanan yöntemlerde istenen parametrenin incelenebilmesi için diğer tüm parametrelerin sabit tutulması gerekmektedir. RSM ile oluşturulan deneysel tasarımda bağımsız değişkenlerin aynı anda incelenmesi, yapılan deney sayısının daha az olmasını sağlayarak zaman ve malzeme kaybının önüne geçmekte ve maliyet tasarrufu sağlamaktadır. [36, 37]

Doğrusal Yöntemler temel parametreleri ve bunlar arasındaki etkileşimleri ortaya koymakta ancak ikinci veya üçüncü dereceden etkileşim gösteren parametreler ile ilgili sonuç verememektedir. RSM ise genel olarak 2 başlık altında verilen 4 farklı tasarım içerir ve bu tasarımlar ikinci veya üçüncü dereceden etkileşim gösteren parametreleri de kapsamaktadır [33, 37].

3.1.1 Box-Wilson Merkez Esaslı Kompozit Dizayn (Box-Wilson Central Composite Design)

Merkez Esaslı Kompozit Dizayn (Central Composite Design, CCD) üç farklı tasarım noktası içerir.

- Kenar noktaları (± 1),
- Yıldız noktaları ($\pm \alpha$),
- Merkez noktaları.

CCD, aynı zamanda üç alt gruba ayrılmaktadır.

3.1.1.1 İlgi Alanını Dıştan Çevreleyen Dizayn (Circumscribed, CCC)

CCC tasarımı, orijinal merkezi kompozit tasarımıdır ve beş tasarım noktası kullanılmaktadır. Tasarım limitleri kenar noktaları ile belirlenir, yıldız noktaları merkez noktalarından belirli uzaklıkta olup tüm parametreler için alt ve üst limit

noktalarının aralığını genişletmektedir. Tasarım merkez noktaları ile tamamlanır. Döndürülebilirlik özelliğine sahiptir. Her faktör için 5 seviyeye gereksinim vardır.

3.1.1.2 İlgi Alanını İçten Çevreleyen Dizayn (Inscribed, CCI)

CCI'de, yıldız noktaları tasarım sınırlarında ayarlanır ve kenar noktaları aralığın içindedir. CCI tasarımı küçültülmüş bir CCC tasarımı olarak da kabul edilebilir. CCI tasarımları sadece alt ve üst limitlerde belirtilen aralıklar içindeki noktaları kullanır, bu nedenle tahmin alanı CCC ile karşılaştırıldığında sınırlıdır. Döndürülebilirlik özelliği vardır ve her faktör için 5 seviye gereklidir.

3.1.1.3 Yüz merkezli dizayn (face centred, CCF)

Bu tasarımda, yıldız noktaları faktör uzayının her bir yüzünün merkezindedir ve orijinal faktör aralığının dışındaki noktaların kullanılmasını gerektirmezler. Her bir faktör için 3 seviyeye ihtiyaç vardır. Döndürülebilirlik özelliğine sahip değildir.

3.1.2 Box-Behnken Dizaynı

Bağımsız bir karesel dizayn olarak tanımlanır. Her bir faktör için 3 seviye gereklidir. Tam veya kısmen döndürülebilme özelliği vardır [33, 37].

Box-Wilson Merkez Esaslı Kompozit Dizayn'da deney sayısı Eşitlik 3.5 ve Eşitlik 3.6'ya göre belirlenir.

$$N=2^k+2k+n_0 \quad k<5 \quad (3.5)$$

$$N=2^{k-1}+2k+n \quad k \geq 5 \quad (3.6)$$

Eşitliklerde yer alan N deney sayısını, n_0 ise merkezi noktada gerçekleştirilen deney sayısını göstermektedir.

Tasarımdaki yıldız noktaları ise $(+\alpha, -\alpha)$ Eşitlik 3.7 ve Eşitlik 3.8'e göre hesaplanır.

$$\alpha=2^{k/4} \quad k<5 \quad (3.7)$$

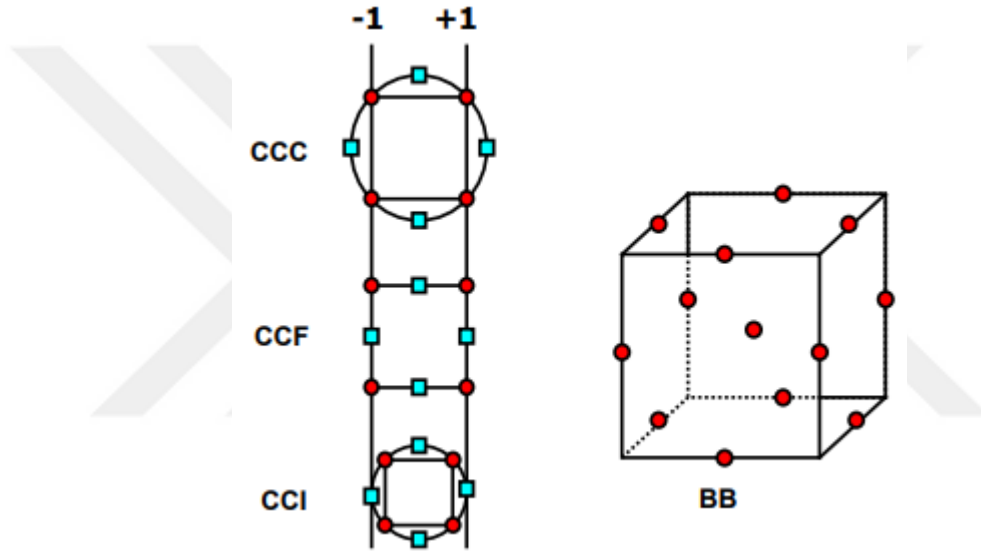
$$\alpha=2^{(k-1)/4} \quad k \geq 5 \quad (3.8)$$

Farklı sayılardaki değişkenler için α ve n_0 değerleri Tablo 3.1’de verilmektedir.

Tablo3.1 Farklı sayılardaki değişkenler için α ve n_0 değerleri [36]

Değişken sayısı, k									
	2	3	4	5	5	6	6	7	7
Tasarım	2^2	2^3	2^4	2^5	2^{5-1}	2^6	2^{6-1}	2^7	2^{7-1}
α	1.41	1.68	2.00	2.38	2.00	2.83	2.38	3.33	2.83
n_0	5	6	6	10	6	15	9	21	14

RSM dizaynlarının geometrik şekilleri Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2 RSM dizaynlarının geometrik şekilleri [33]

3.2 ANOVA Testi

Tasarlanan modelin istatistiksel olarak değerlendirilmesi ANOVA testi (Analysis of Variance) ile yapılmaktadır. Bu değerlendirme Tablo 3.2’de gösterilmektedir.

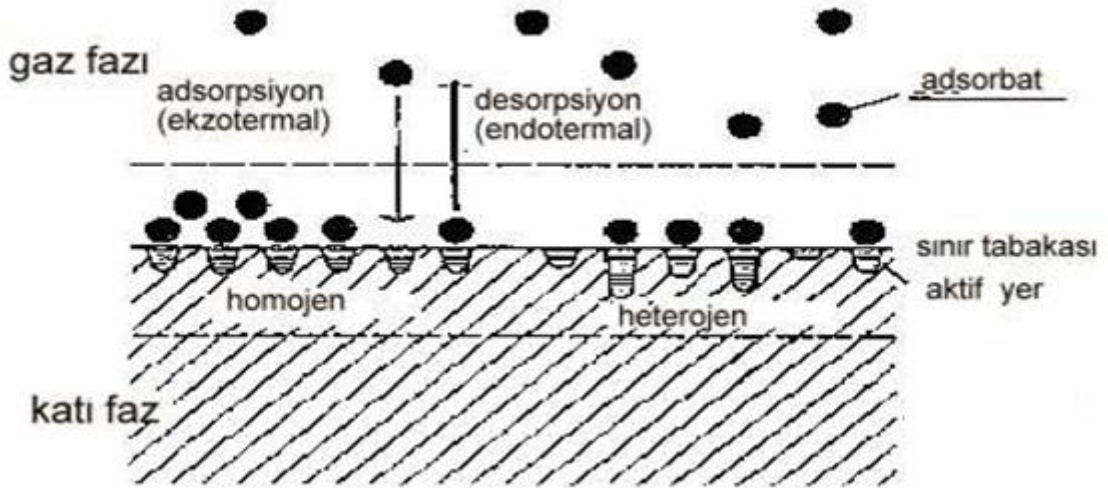
Tablo 3.2 Kullanılan modelin ANOVA testi ile istatistiksel olarak değerlendirilmesi [36]

	Serbestlik derecesi	Karelerin toplamı	Karelerin oranı	F
Model	f_3	$\sum (y_i - \bar{y})^2$	SSM/f_3	MSM/MSE
Hata	f_2	$\sum (y_i - \bar{y}_i)^2$	SSE/f_2	
Toplam	f_1	$\sum (y_i - \bar{y})^2$	SST/f_1	

Tabloda yer alan SSM değeri modelin kareler toplamını, SSE hatanın kareler toplamını, SST model ve hatanın kareler toplamını, MSM model karelerinin toplamını (SSM/f_3) MSE ise hata karelerinin oranını (SSE/f_2) vermektedir. Değerlendirme yapılırken hesaplanan F değeri, Biometrika tablolarından verilen FP (f_2, f_3) değeri ile karşılaştırılır. Hesaplanan F değerinin tabloda yer alan değerden büyük olması durumunda kullanılan modelin söz konusu sistemi matematiksel olarak ifade ettiğini göstermektedir [33, 35].

Adsorpsiyon bir yüzey veya arakesit üzerinde herhangi bir çözeltide çözünmüş bir maddeye ait atom, iyon veya moleküllerin, birikmesi ya da derişiminin artması olarak tanımlanır [38, 39]. Maddeler yüzeyde bir veya birkaç molekül kalınlığında tabakalar halinde bulunur [39]. Bu olay sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi farklı iki değişik faz arasında oluşabilir ancak çalışmalar büyük çoğunlukla katı adsorbanlar ile sıvı ya da gaz fazlar arasındaki adsorpsiyon işlemleri üzerinde gerçekleştirilmektedir [38,40].

Adsorpsiyon işleminin temeli, herhangi bir katı içinde bulunan ve diğer kuvvetler tarafından dengede tutulamayan iyonlar, atomlar ve moleküller arası çekim kuvvetlerinin, çözeltide çözünmüş maddeleri katı yüzeyine doğru çekmesi esasına dayanır (Şekil 4.1) [38].



Şekil 4.1 Adsorpsiyon işlemi [41]

Adsorpsiyon işleminde;

Adsorban: Maddeleri yüzeyinde tutan faz

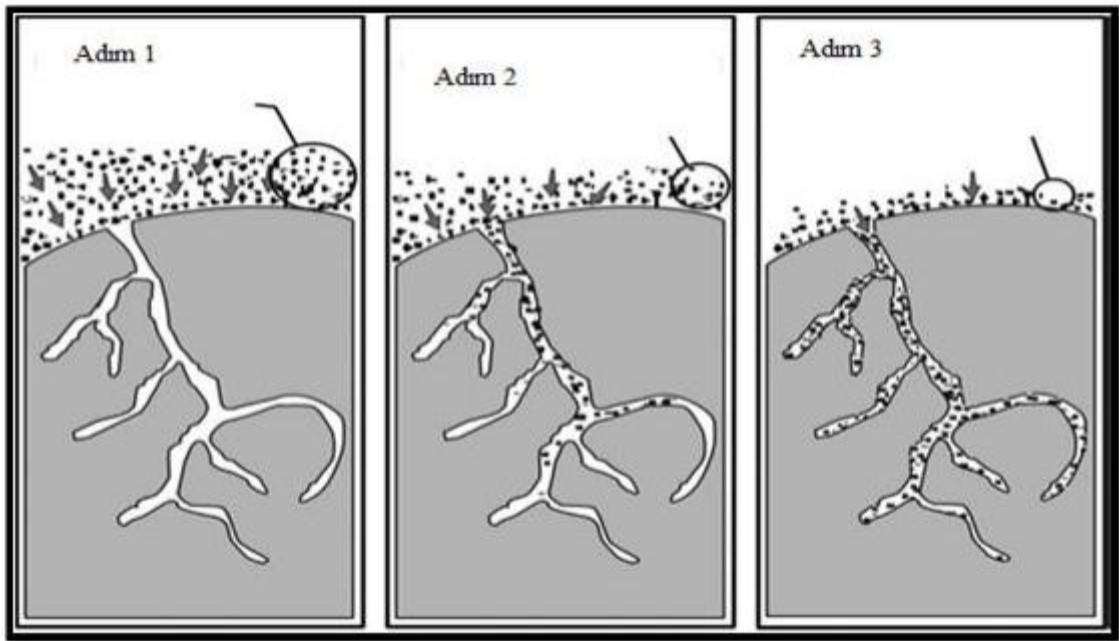
Adsorplanan: Adsorpsiyona uğrayan madde, tutunan faz

Desorpsiyon: Taneciklerin yüzeyden ayrılması

Absorpsiyon: Yüzeyde tutunan maddenin katı içine yayılması

Sorpsiyon: Absorpsiyon ve adsorpsiyon olaylarının aynı anda meydana gelmesi veya kısmen yüzey çökmesi gerçekleşmesi olarak ifade edilir [39].

Adsorpsiyon işlemi üç aşamadan meydana gelmektedir. İlk aşama adsorplanan taneciğin partikül yüzeyine doğru hareket etmesidir. İkinci aşamada adsorplanan madde partikül yüzeyinde oluşan film tabakayı aşar ve derine doğru hareketlenir. Üçüncü aşamada ise gözenekli yapı içerisinde ilerleyen madde farklı katmanlara tutunur (Şekil 4.2).

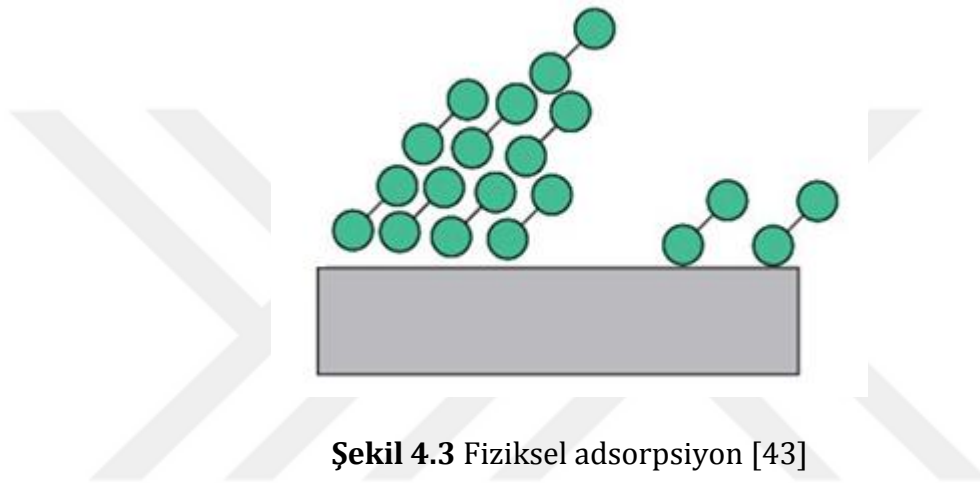


Şekil 4.2 Adsorpsiyon mekanizması [42]

4.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

4.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel Adsorpsiyon, adsorplanan maddelerin adsorban yüzeyine Van der Waals kuvvetleri ile tutunması olayına denir. Düşük sıcaklık aralıklarında gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan maddeler adsorban yüzeyinde gevşek bir katman oluşturmaktadır bu nedenle kurulan bağlar zayıf ve tersinirdir (Şekil 4.3) [38, 40].



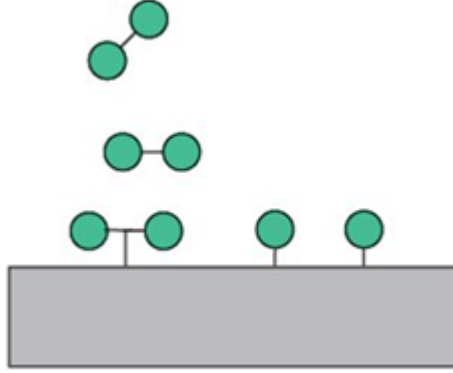
Şekil 4.3 Fiziksel adsorpsiyon [43]

Bu nedenle desorpsiyonu kolaydır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilmektedir. Aktivasyon enerjisi düşüktür. Adsorpsiyon işlemi sonucunda yoğunlaşma enerjisinden 2kcal/mol-5kcal/mol kadar fazla ısı açığa çıkar. Adsorpsiyon enerjisi ise 40 kJ/mol'den düşüktür. Sıcaklık artışı veya adsorbe edilen maddenin kritik sıcaklığının biraz yukarı çıkılması ya da derişiminin düşmesi adsorpsiyon miktarının azalmasına neden olur [38].

4.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban ile adsorplanan maddenin yüzeyde bulunan molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bir reaksiyon oluşması sonucu adsorplanan maddenin adsorbana iyonik ya da kovalent bağlarla bağlanması olayına Kimyasal Adsorpsiyon denir (Şekil 4.4). Kimyasal adsorpsiyon işlemi esnasında adsorplanan maddenin elektronik yapısı ciddi ölçüde değişir ve adsorban yüzeyinde tek

katmanlı (monomoleküler) bir tabaka oluşturur. Adsorban yüzeyinin tamamının bu tabaka ile kaplanması sonucu adsorplama kapasitesi belirlenir ve tanımlanır.



Şekil 4.4 Kimyasal adsorpsiyon [43]

4.1.3 İyonik Adsorpsiyon

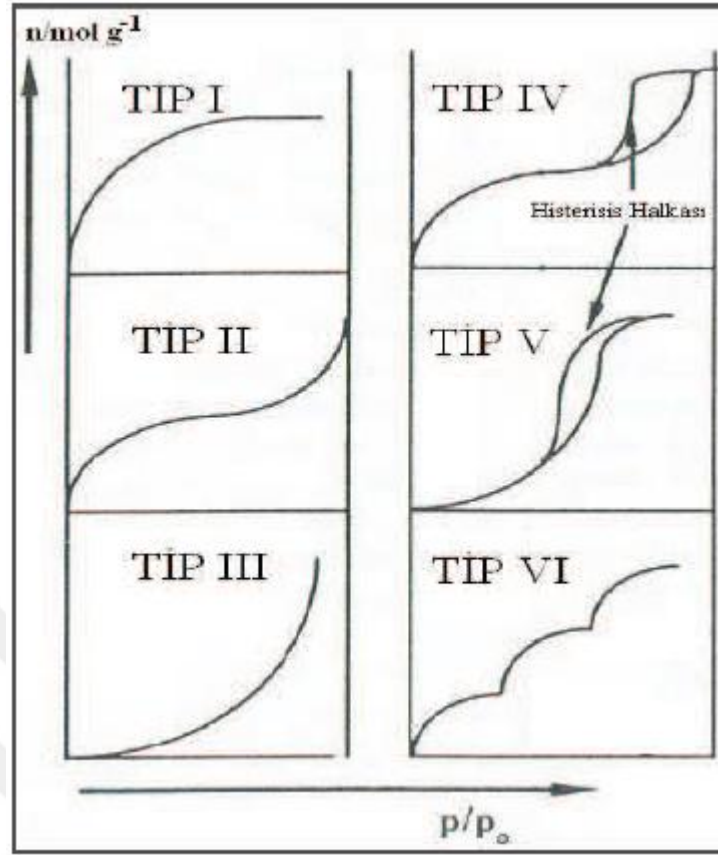
Adsorplanan maddenin adsorbana elektrostatik çekim kuvvetleri ile bağlanması sonucu oluşan adsorpsiyon olayına İyonik Adsorpsiyon denir. İyon değişimi, elektrolit özellik gösteren bir çözelti ve bazı katılar arasındaki iyonların tersinir değişimi olarak tanımlanmaktadır. Kullanılan adsorbanın yüzeyi ile adsorplanan maddenin farklı elektrik yüklerine sahip olması adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi açısından önem taşımaktadır. Küçük çaplı ve yüksek elektrik yüklü iyonların daha iyi adsorbe oldukları tespit edilmiştir [38].

4.2 Adsorpsiyon Tipleri

Adsorpsiyon işlemi altı farklı izoterm tipi ile tanımlanmıştır (Şekil 4.5).

Tip I izotermi mikro boşluklu yapı gösteren katıların kimyasal adsorpsiyonunu tanımlamaktadır.

Tip II izotermi gazların boşluk olmayan katılar aracılığıyla meydana gelen fiziksel adsorpsiyonlarını tanımlar.



Şekil 4.5 Adsorpsiyon tipleri grafikleri [38]

Tip III ve Tip V izotermi sırasıyla boşluk olmayan ve mikro boşluklu katılar ile mikro ve mezo boşluklu katılardan kaynaklanır ve zayıf gaz-katı etkileşimlerini karakterize eder.

Tip IV izotermi adsorpsiyon sistemlerine göre farklılık göstermektedir. Gözeneklerin dar ağızdan dolup geniş ağızlardan boşalması olarak tanımlanabilir.

Tip VI izotermi ise farklı boyutlarda mezo boşluklar içeren katılar ile mikro boşlukların adsorpsiyonunu açıklamaktadır [38].

4.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Sıcaklık: Adsorpsiyon genellikle ekzotermik bir işlem olup açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları şeklinde kimyasal adsorpsiyonda da kimyasal reaksiyon ısıları şeklindedir [38]. Bununla birlikte küçük sıcaklık değişimlerinin adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilemediği belirtilmiştir [44].

pH Değeri: Hidronyum ve hidroksil iyonlarının kuvvetli adsorplanma özellikleri nedeniyle ortam pH'ı adsorpsiyon olayını etkilemektedir. Özellikle anyonlar düşük pH değerlerinde adsorpsiyon işlemini gerçekleştirirken bazı iyonlar yüksek pH derecelerinde adsorbe olabilmektedirler. Bu nedenle bir maddenin adsorpsiyon verimi ortam pH'ına göre farklılık gösterir [38, 44].

Adsorbanın  zellikleri: Adsorpsiyon kapasitesi adsorbanın miktarı, fiziksel ve kimyasal özellikleri, yüzey alanı, gözeneklilik ve gözenek boyutu, tanecik boyutu gibi özelliklere göre değişkenlik göstermektedir [44].

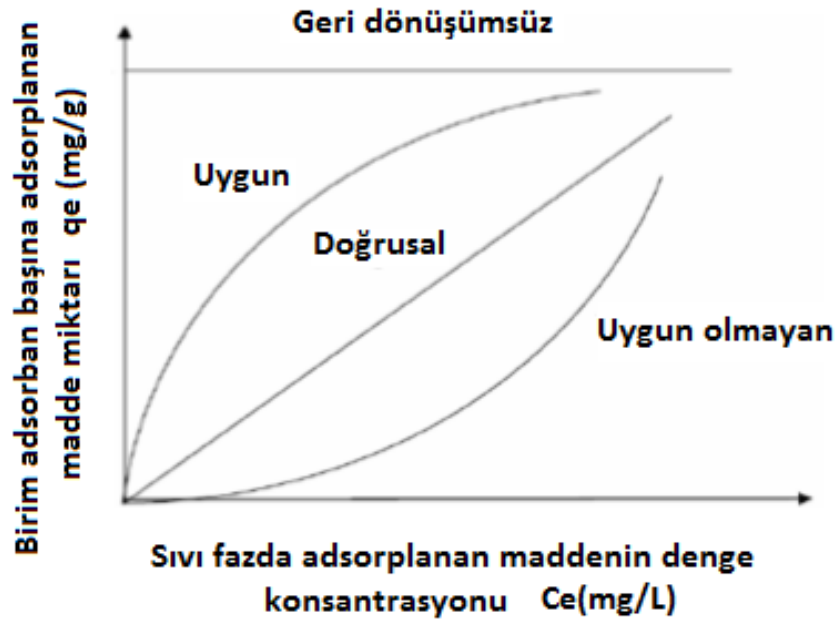
Adsorblanan madde ve c z c   zellikleri: Adsorplanan maddenin fiziksel ve moleküler yapısı, konsantrasyonu c z n rl ğ  gibi etkenler adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Adsorpsiyon ile adsorplanan maddenin c z n rl ğ  ters ilişki gösterir. C z n rl k artı ı c z nen - c z c  bağının kuvvetlenmesini sağlar ve bu durum adsorpsiyon derecesinin d  mesine neden olur [38, 44].

Polaritenin etkisi: Polaritesi yüksek olan maddeler polar (hidrofilik) yüzeylere; düşük olan maddeler ise nonpolar (polar olmayan; hidrofobik) yüzeylere daha çok adsorplanmaktadırlar.

4.4 Adsorpsiyon İzotermi

"Adsorpsiyon izotermi" adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge konsantrasyonu arasında sabit bir sıcaklıkta hesaplanan bağıntı olarak tanımlanmaktadır [45]. Adsorpsiyon işlemi adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ile c zeltide kalan madde konsantrasyonu dengeye gelinceye kadar sürer. Konsantrasyon gazlar için genel olarak kısmi basıncı veya mol yüzdesi cinsinden verilirken c zeltiler için ise mg/L, ppm gibi kütle birimleri ile verilmektedir. Meydana gelen bu denge durumu adsorpsiyon izotermi olarak kullanılarak matematiksel olarak açıklanmaktadır [5]. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde ile adsorbanın etkileşimi hakkında bilgi vererek mekanizmanın anlaşılmasını sağlar. Bu nedenle sistem optimizasyonu için oldukça önemli ve gereklidir [45]. Adsorpsiyon çalışmalarında c zeltide bulunan madde konsantrasyonu ve birim adsorban başına adsorplanan madde konsantrasyonu

sabit sıcaklıkta yapılan ölçümlerle bulunur ve grafiğe geçirilir. Elde edilen izoterm grafiği üç ayrı tipte olabilir. Şekil 4.6’da izoterm tipleri verilmektedir.



Şekil 4.6 Adsorpsiyon izoterm eğrisi [46]

Dışbükey (Konveks) İzoterm: Bu izoterm tipinde düşük denge konsantrasyonlarından yüksek denge konsantrasyonlarına çıkıldıkça adsorplanan maddenin denge katı faz konsantrasyonu keskin olarak artmaktadır. Bu tip adsorpsiyon uygun adsorpsiyon, izoterm ise birinci tip izoterm olarak adlandırılır.

Doğrusal İzoterm: Adsorplanan maddenin denge katı faz konsantrasyonu, sıvı fazın denge konsantrasyonu ile doğrusal olarak artıyorsa bu tip adsorpsiyon doğrusal adsorpsiyon, izoterm ise ikinci tip izoterm olarak adlandırılır.

İçbükey (Konkav) İzoterm: Bu izoterm tipi üçüncü tip izoterm olarak adlandırılır ve bu tipte gerçekleştirilen adsorpsiyon uygun olmayan adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır.

Adsorpsiyon izotermi genel olarak sabit ortam koşullarında birim adsorban üzerinde biriken madde miktarı (q_e) ve adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (C_e) arasındaki denge bağıntıları olarak tanımlanmaktadır. Adsorban üzerinde biriken madde miktarı (q_e) aynı zamanda adsorpsiyon miktarı

olarak da adlandırılır ve birimi mg/g'dır. q_e 'nin formülü Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2'de gösterilmektedir.

$$q_e \times M = (C_0 - C_e) \times V \quad (4.1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (4.2)$$

Eşitliklerde yer alan;

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

C_0 = Çözeltinin başlangıç madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

V =Çözelti hacmi (L)

M = Adsorban kütlesi (g)

Büyük q_e değeri adsorpsiyon çalışmalarında yüksek adsorplama kapasitesi anlamına gelir. Jaeger ve Erdös tarafından bulunan genel bir formül temel alınarak zaman içerisinde birçok izoterm denklemi geliştirilmiştir. İzotermelerin matematiksel olarak uygun şekilde ifade edilmesi için geliştirilen başlıca yaklaşımlar Freundlich, Langmuir, Temkin ve Halsey'dir [45].

4.4.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi yüzey kimyası alanındaki çalışmaları ile 1932 yılında Nobel Kimya Ödülünü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından yılında türetilmiştir (1916). Bu izoterm tek tabakalı fiziksel adsorpsiyonu basit bir denklem ile açıklamaktadır ve her basınç aralığında kullanılabilir [45].

Langmuir denklemi çeşitli varsayımlar kabul edilerek geliştirilmiştir.

Bu varsayımlar şu şekildedir:

- Adsorban üzerindeki tüm noktalar üniform adsorpsiyon aktivitesine sahiptir.

- Adsorbe edilen moleküller arasında bir etkileşim olmadığı kabul edilir ve birim yüzeyde adsorplanan madde miktarı adsorpsiyon hızına etki etmez.
- Bütün adsorpsiyon işlemi aynı mekanizma ile gerçekleşir ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıdadırlar.
- Adsorpsiyon tek bir tabaka üzerinde gerçekleşir yani monomolekülerdir ve adsorban yüzeyine tutunan moleküller doymuş bir tabaka oluşturduklarında maksimum adsorpsiyon düzeyine ulaşmıştır.
- Birim zamanda adsorplanan madde miktarı yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.
- Tüm adsorban yüzeyinin aynı adsorpsiyon etkisine sahip olduğu kabul edilir.
- Adsorpsiyon işlemi tersinir olarak gerçekleşir [41, 45].

Langmuir izoterminin genel denklemi ve lineer hali sırasıyla Eşitlik 4.3 ve Eşitlik 4.4'teki gibi ifade edilmektedir:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4.4)$$

Eşitlikte;

q_e : Denge durumunda birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_{\max}$: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir sabiti (L/mg)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonunu (mg/L)

ifade etmektedir.

Deneyisel çalışmalarda elde edilen verilerden yararlanarak çizilen ($\frac{C_e}{q_e}$) değerlerine karşı C_e değerleri grafiğinden yararlanılarak Langmuir izoterm sabitleri q_{max} ve K_L değerleri hesaplanmaktadır.

Bu izotermin uygun olup olmadığını tespit edebilmek için ayrıca boyutsuz bir sayı olan sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmaktadır. R_L değeri Eşitlik 4.5 ile hesaplanmaktadır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.5)$$

Eşitlikte;

C_0 : Adsoplanan maddenin başlangıç konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Bu sabitin 0 ile 1 aralığında almış olduğu değerler, sabitin adsorpsiyon işlemine uygun olup olmadığı konusunda bilgi vermektedir.

Tablo 4.1 R_L değerlerine göre izoterm tipinin gösterilmesi [41]

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

4.4.2 Freundlich İzotermi

Bu izoterm 1926 yılında Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonu açıklamak için geliştirilmiştir. Genellikle kimyasal adsorpsiyon verileri Freundlich izotermine uymaktadır. Freundlich izotermi geliştirilirken Langmuir izoterminin aksine adsorban yüzeyinde yer alan adsorpsiyon alanlarının heterojen olduğu ve farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından meydana geldiği kabul edilmiştir.

Freundlich izoterminin genel denklemi ve lineer hali aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (4.6)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \times \log C_e \quad (4.7)$$

Eşitlikte;

q_e : Denge durumunda birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Adsorplama kapasitesi (L/g)

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

n : Adsorplama yoğunluğunu (şiddeti) (birimsiz)

ifade etmektedir.

Deneyisel çalışmalarda elde edilen verilerden yararlanarak çizilen ($\log q_e$) değerlerine karşı ($\log C_e$) değerleri grafiğinden yararlanılarak Freundlich izoterm sabitleri n ve K_F değerleri hesaplanmaktadır [45].

4.4.3 Temkin İzotermi

Çözelti içinde bulunan her molekülün adsorpsiyon entalpisi göz önüne alınarak geliştirilen Temkin izoterminde adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimler de göz önünde bulundurulmaktadır. Temkin izotermine uyan adsorpsiyonlarda, yüzey adsorbe edilen madde ile örtündükçe adsorpsiyon ısısında azalma görülür.

Temkin izotermine genel denklemi ve lineer hali sırasıyla Eşitlik 4.8 ve Eşitlik 4.9'da ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{R \times T}{b} \times \ln K_T \times C_e \quad (4.8)$$

$$q_e = \frac{R \times T}{b} \times \ln K_T + \frac{R \times T}{b} \times \ln C_e \quad (4.9)$$

Eşitlikte;

q_e : Denge durumunda birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_T : Denge bağlanma sabiti (L/g)

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

b: Adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabit (J/mol)

T: Mutlak sıcaklık (K)

R: İdeal gaz sabitini (J.mol⁻¹.K⁻¹) ifade etmektedir [47].

4.4.4 Halsey İzotermi

1948 yılında Halsey tarafından geliştirilen bu izoterm modeli bir molekülün potansiyel enerjisinin yüzeye olan uzaklığı ile ters orantılı olduğunu öne sürmektedir. Çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamak için kullanılan bir modeldir ve bu adsorpsiyon çeşidinin Van Der Waals kuvvetlerinin etkisi ile gerçekleştiğini varsayar [48].

Halsey izoterminin genel denklemi Eşitlik 4.10'da ifade edilmektedir.

$$\ln q_e = \frac{1}{n_{HA}} \times \ln K_{HA} - \frac{1}{n_{HA}} \times \ln C_e \quad (4.10)$$

q_e : Denge durumunda birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_{HA} : Halsey izoterm sabiti (L/g)

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

4.4.5 Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Brauner, Emmet ve Teller tarafından oluşturulan bu izoterm modeli Langmuir izoterminin genişletilmiş hali gibi düşünülebilir ve çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamak için kullanılır.

BET izoterminin genel denklemi Eşitlik 4.11'deki gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{b \times C_e}{(C_s - C_e) + (b+1)(C_e/C_s)} \quad (4.11)$$

C_s : Çözünen doygunluk derişimi (mg/L),

b: Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten sabit,

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

q_e : Denge durumunda birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_{max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

4.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Zamana bağlı bir süreç olan adsorpsiyon mekanizmasının açıklanabilmesi ve deneysel verilerin yorumlanması adsorpsiyon işleminin gerçekleştirileceği sistemlerin tasarımlarını yapabilmek adına oldukça önem arz etmektedir.

Adsorpsiyon mekanizmasının ve süresinin belirlenmesinde kinetik modeller kullanılmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon işleminin hızını etkileyen basamakların açıklanabilmesi ve anlaşılması açısından önemlidir. Bu kinetik modeller ile aynı zamanda adsorpsiyon sürecini kontrol eden basamağın belirlenmesi mümkündür [39, 45].

Adsorpsiyon kontrol mekanizmasını incelemek için birçok kinetik model kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon kinetik modelleri ise

- i) Yalancı birinci mertebeden kinetik model (Lagergren kinetik model)
- ii) Yalancı ikinci mertebeden kinetik model
- iii) Partikül içi difüzyon model
- iv) Elovich kinetik modelidir

4.5.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından 1898 yılında geliştirilmiş olup Eşitlik 4.12'deki gibi belirtilmektedir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1 x t) \quad (4.12)$$

Eşitlikte yer alan

q_e : Denge anında gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir anda gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_1 : Hız sabiti (dak^{-1})

t: Temas süresini ifade etmektedir [49].

4.5.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli

Ho ve McKay (1999a ve 1999b) tarafından geliştirilen yalancı ikinci dereceden kinetik model Eşitlik 4.13'deki gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 \times q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (4.13)$$

Eşitlikte yer alan

q_e : Denge anında gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_t : Herhangi bir anda gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_2 : Hız sabiti (g/mg. dk) olarak tanımlanmaktadır.

Başlangıç adsorpsiyon hızı ise Eşitlik 4.14 yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$h = k_2 \times q_e^2 \quad (4.14)$$

Eşitlikte yer alan

k_i : partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk²),

C: adsorban ile adsorblananın arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir [49].

4.5.3 Elovich Kinetik Modeli

Elovich kinetik modelinde katı adsorban yüzeyinin enerji olarak heterojen olduğunu ve desorpsiyon ya da adsorplanan maddelerin birbiri arasındaki etkileşimlerin adsorpsiyon kinetiğini etkilemeyeceğini varsayılır [48]. Elovich kinetik modeli Eşitlik 4.15'deki gibi ifade edilmektedir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (4.15)$$

Eşitlikte yer alan

q_t : Herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

α : Adsorpsiyon hızı (mg/g.dk)

β : Aktivasyon enerjisi ile ilgili sabit (g/mg) olarak tanımlanmaktadır.



5.1 Hammaddeler

Deneysel çalışmalarda, çeşitli endüstriyel atıklar hammadde olarak kullanılmış ve geopolimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha önceki bölümlerde detaylı bilgi verilen altın madeni arıtma çamuru ve uçucu kül endüstriyel atıkları silica kaynağı olarak kullanılarak değerlendirilmiştir. Kullanılan atıklar, kimyasal maddeler ve özellikleri Bölüm 5.1.1, Bölüm 5.1.2 ve Bölüm 5.1.3’de belirtilmektedir.

5.1.1 Altın Madeni Arıtma Çamuru

Altın madeni arıtma çamuru Bergama Ovacık Altın Madeni Saflaştırma Tesisi’nden (İzmir, Türkiye) temin edilmiştir. Arıtma çamuru 105°C’de 2 saat kurutulmuş ve ardından ASTM standartlarına göre kalibre edilmiş eleklerle 180 µm altına elenmiştir. Kurutma ve eleme haricinde herhangi bir ön işlem gerçekleştirilmemiştir. Arıtma çamuru olarak temin edilen altın madeni atığının tane yoğunluğu 2,59 g/ml olarak tayin edilmiştir. Altın madeni atığının siyanür içermediği TS 12271 nolu “Atıklar- Standard Deney Metodları ile Siyanür Tespiti” yöntemine göre tespit edilmiştir. Atığın kristal faz analizi XRD, kimyasal ve yüzey analizleri ise XRF, FTIR, SEM ve BET cihazları ile incelenmiştir.

5.1.2 Uçucu Kül

Uçucu kül Çatalağzı Termik Santrali’nden (Zonguldak, Türkiye) temin edilmiştir. 105°C’de 2 saat nem giderme işlemine tabi tutulan uçucu küller ve ASTM standartlarına göre kalibre edilmiş eleklerle 180 µm altına elenmişlerdir. Temin edilen uçucu küllerin tane yoğunluğu 1,98 g/ml olarak tayin edilmiştir ve XRD, XRF, FTIR, SEM, BET analizlerine tabi tutulmuşlardır.

5.1.3 Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri Tablo 5.1’de verilmektedir.

Tablo 5.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Malzeme	Markası	Saflığı	Kullanıldığı Aşama
Alüminyum Oksit(Alümina) Al_2O_3	Merck	-	Alümina kaynağı olarak geopolimer sentezinde
Sodyum Hidroksit NaOH	Merck	>%97	Füzyon İşlemi
Sodyum Silikat (Cam Suyu) Na_2SiO_3	Ref-San	-	Geopolimer Sentezinde
Bakır Çözeltisi 1000 ppm $Cu(NO_3)_2$	Merck	%99	Adsorpsiyon Çalışmalarında
Kurşun Çözeltisi 1000 ppm $Pb(NO_3)_2$	Merck	%99	Adsorpsiyon Çalışmalarında

5.2 Enstrümantal Analiz Cihazları

5.2.1 X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF)

Hammadde olarak kullanılan altın madeni atık çamuru ve uçucu küller PANalytical MiniPal4 marka X-ray fluorescence spektrometresi (XRF) cihazı ile analiz edilmiştir. Cihazın görüntüsü Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1 XRF cihazı

5.2.2 X-Işınları Difraktometresi (XRD)

Hammaddeler, sentezlenen geopolimer numuneleri ve optimum numunelerin kristalografik özellikleri Bruker D8 Advance X-ray diffraction cihazı ile 45 kV ve 40 mA değerlerinde ve Cu-K α tüpü kullanılarak analiz edilmiştir. Çalışmalar sırasında kullanılan XRD cihazının görüntüsü Şekil 5.2’de verilmektedir. Toz haldeki numuneler numune kabına düz bir yüzey oluşturacak şekilde yerleştirilmiş ve 10-80° arasında değişen difraksiyon açılarında çalışılmıştır. Elde edilen XRD diyagramları deneysel sonuçlar bölümünde yer almaktadır.

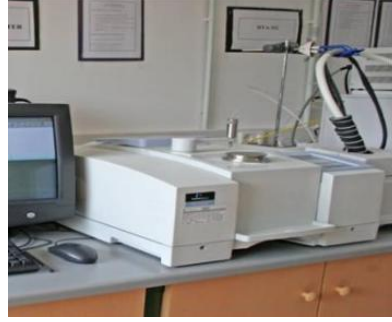


Şekil 5.2 XRD Cihazı

5.2.3 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)

Hammaddelerin ve sentezlenen tüm numunelerin fonksiyonel bağ özellikleri Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spektrometresi cihazında analiz edilerek tespit

edilmiştir. Belirlenen aralık $4000-400\text{ cm}^{-1}$ 'dir. Çalışmada kullanılan FT-IR cihazına ait görüntü Şekil 5.3'te verilmektedir.



Şekil 5.3 FT-IR Spektrometresi cihazı

5.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hammaddelerin ve sentezlenen optimum numunelerin mikroyapısal özellikleri HitachiTabletopMicroscope TM3030Plus, EDS analizleri ise ZEISS EVO LS 10 SEM cihazlarında incelenmiştir. Analizi gerçekleştirilen numuneler yapışkan bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenerek analiz edilmişlerdir. Analizlerde kullanılan cihazların görüntüleri Şekil 5.4'de verilmektedir.



Şekil 5.4 SEM ve SEM-EDS Cihazları

5.2.5 Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

Numunelerin spesifik yüzey alanları ve aot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm ölçümleri QuadraSorb Station 2 adsorpsiyon cihazında belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi sıvı azot sıcaklığı olan 77 K 'de ölçülmüştür. Analiz öncesinde numuneler vakum altında 105 °C 'de gaz giderme işlemine tabi tutulmuşlardır. Adsorpsiyon verileri kullanılarak Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları (SBET, m^2/g) hesaplanmıştır. Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon cihazı Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.6 Azot adsorpsiyon-desorpsiyon cihazı

5.2.6 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP/OES)

Sentezlenen geopolimerler kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları kapsamında incelenen çözeltilerin kimyasal analizleri Pelkin Elmer marka Optima 2100 DV model ICP/OES (Şekil 5.7) spektrometresi ile incelenmiştir. Elde edilen analiz verileri deneysel sonuçlar bölümünde yer almaktadır.



Şekil 5.7 Azot adsorpsiyon-desorpsiyon cihazı [51]

5.3 Ekipmanlar

5.3.1 Polipropilen Sentez Kapları

Geopolimer numunelerinin sentezi 30ml'lik polipropilen sentez kaplarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.8 Polipropilen sentez kapları [52]

5.3.2 Yüksek Sıcaklık Fırını

Geopolimer sentezinin ilk adımı olan alkali füzyon işleminde ve HCl çözümlendirme metodunda yapılan kalsinasyon işleminde Protherm marka yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır.



Şekil 5.9 Yüksek sıcaklık fırını

5.3.3 Nikel Kroze

Alkali füzyon işleminde yüksek sıcaklık fırınında kullanılmak üzere 50 ml hacminde nikel krozeler kullanılmıştır.



Şekil 5.10 Nikel kroze

5.4 Deneysel Yöntem

Geopolimer üretimi Bergama Altın Madeni'nden temin edilen arıtma çamuru ve Çatalağzı Termik Santrali'nden temin edilen uçucu kül gibi farklı silika kaynakları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar beş ana başlık altında incelenmiştir.

1. Alkali Füzyon Yöntemi
2. Farklı silika kaynaklarından geopolimer sentezi ve deneysel tasarım
3. HCl Çözömlendirme Yöntemi
4. Geopolimer sentezi parametrelerinin optimizasyonu
5. Adsorpsiyon çalışmaları

5.4.1 Alkali Füzyon Yöntemi

Alkali Füzyon Yöntemi, geopolimer üretiminde kullanılan hammaddelerin reaktivitesini arttırmak için kullanılan en uygun yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir [1].

Bu yöntemde yapılarında SiO_2 ve Al_2O_3 bulunan hammaddelerin genellikle NaOH olmak üzere çeşitli alkali pelletlerle belirli bir oranda karıştırılması ve yüksek sıcaklık fırınında 1 saat boyunca $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'de füzyon işlemine tabi tutulması esasına dayanır. Yüksek sıcaklık fırınından çıkarılan ve belirli parçacık boyutlarına elenen karışım sodyum silikat ile karıştırılır. Bu aşamada sıvı/katı oranı hammaddenin

özelliklerine göre belirlenir. Homojen hale gelen karışım kürleme işlemine tabi tutulur [30].

5.4.2 Farklı Silika Kaynaklarından Al_2O_3 Katkılı Geopolimer Üretimi ve Deneysel Tasarımı

5.4.2.1 Farklı Silika Kaynaklarından Al_2O_3 Katkılı Geopolimer Üretimi

Geopolimer sentezi, Tchakouté ve arkadaşları tarafından kullanılan alkali füzyon yöntemi temel alınarak bazı modifikasyonlarla gerçekleştirilmiştir [30]. Tez çalışması kapsamında altın madeni arıtma çamuru ve uçucu kül olmak üzere farklı endüstriyel atıklar geopolimer sentezi için hammadde olarak kullanılmışlardır. Alkali füzyon yöntemi altın madeni tesisinden elde edilen arıtma çamurunun ve uçucu külün yapısında bulunan silisyumun aktifleştirilmesini sağlar. Bu yöntemde seçilen alüminasilikat kaynağı, %0-%100 arasında değişen oranlarda Al_2O_3 katkısı ve NaOH/(hammadde+ Al_2O_3) oranı 1 olacak şekilde ilave edilen öğütülmüş NaOH pelletleri ile karıştırılmıştır. 550 °C'de 1 saat boyunca tutularak (10 °C/dakika hızında ısıtma hızı) füzyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Füzyon sıcaklığı, süresi ve ısıtma hızı literatür çalışmaları incelenerek belirlenmiştir. Alkali füzyon işlemi ile karışımda bulunan silisyum ve alüminaların aktif hale getirilmesi hedeflenmiştir. Füzyon işlemi tamamlandıktan sonra fırından çıkarılarak öğütülen karışımlar Na_2SiO_3 ile homojen bir görünüm elde edinceye kadar karıştırılmıştır. Na_2SiO_3 /(füzyon işlemi uygulanan karışım) oranı yapılan ön deneme çalışmalarıyla 0,5 olarak belirlenmiştir. Elde edilen homojen yapılar, geopolimerleşme reaksiyonunu tamamlaması amacıyla farklı sıcaklıklarda 3 gün boyunca kürleme işlemine tabi tutulmuştur. Çalışmada kullanılan NaOH ve sodyum silikat oranları yapılan ön deneme çalışmalarıyla belirlenmiştir. Al_2O_3 ilavesi ve kür sıcaklıkları ise geopolimerleşmeye olan önemli etkilerinden dolayı Design Expert Trial Version 7.0.0 (State-Ease Inc., Minneapolis, MN, ABD) Programı kullanılarak Cevap-Yüzey Yöntemi ile belirlenmiştir.

5.4.2.2 Deneysel Tasarım

Al_2O_3 ilavesinin ve kür sıcaklığının geopolimerizasyona olan etkisini anlamak ve sentez için optimum koşulları belirlemek amacıyla Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) uygulanmıştır. Al_2O_3 ilavesi ve farklı kür sıcaklıkları bağımsız değişkenler olarak

kabul edilmiş ve cevap değişkeni olarak ise reaksiyon dönüşüm yüzdesi seçilmiştir. Sisteme girilen bağımsız parametreler ve bunların değişim aralıkları Tablo 5.2'de verilmektedir.

Tablo 5.1 Deneysel tasarımda kullanılan bağımsız değişkenler

Bağımsız Değişkenler	Tasarım Değişkenleri	Kod	Seviye Aralıkları				
			-2	-1	0	+1	+2
Al₂O₃ İlavesi (%)	A	x ₁	0	14,64	50	85,35	100
Kür Sıcaklığı (°C)	B	x ₂	25	35,98	62,50	89,02	100

RSM kullanılarak, geopolimerizasyon parametrelerinin istatistiksel optimizasyon analizi yapılmıştır. Değişkenlerin kod değerleri girilerek bir tasarım matrisi oluşturulmuştur. İstatistiksel çalışmada kullanılan ve Çizelge 5.2'de verilmekte olan bağımsız değişkenlerin seviye aralıkları kullanılarak Design Expert Trial Version 7.0.0 Programında deney tasarımı hazırlanmıştır. Deneysel tasarım matrisi Tablo 5.3'de verilmektedir.

Tablo 5.3 Deneysel tasarım matrisi

Deney Numarası	A (%)	B(°C)
1	-1	+1
2	0	0
3	0	-2
4	+1	+1
5	0	0
6	-2	0
7	-1	-1
8	+2	0
9	0	0
10	+1	-1
11	0	+2
12	0	0
13	0	0

5.4.3 HCl Çözömlendirme Yöntemi

HCl Çözömlendirme Yöntemi reaksiyon derecesini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak, geopolimerleşme reaksiyonu sonucunda oluşan amorf yapıların 1:20 oranında seyreltilmiş hidroklorik asitle muamele edilerek çözünmesi sağlanır [2].

Yapılan çalışmada farklı kür sıcaklıklarında 3 gün süre ile kürlenerek elde edilmiş geopolimer numuneleri, 1'er gram tartılarak 1:20 seyreltme uygulanmış 250 ml HCl çözelti içinde 750 rpm karıştırma hızında 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonucunda amorf kısımlar çözünürken reaksiyona girmeyen kristal kısımlar çözünmeden kalmaktadır. Bu nedenle 3 saatlik işlem sonucunda karışım süzölerek çözünmeyen kısım ayrılarak ve 50 °C'de kurutulmuştur. Kuruyan süzölntü 5 saat boyunca 1000 °C sıcaklıkta kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Bu işlemten sonra son tartım alınarak Eşitlik 5.1 ve Eşitlik 5.2 yardımıyla numunelerin reaksiyon yüzdeleri hesaplanmıştır[3].

$$\text{Çözünmeden kalan kısım (ÇK)} = \frac{\text{Son Tartım}}{\text{Başlangıç Tartımı}} \times 100 \quad (5.1)$$

$$\text{Reaksiyon dönüşüm yüzdesi} = 100 - \text{ÇK} \quad (5.2)$$

5.4.4 İstatiksel Analizler

Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında bağımsız değişkenler ile cevap faktörü olan reaksiyon dönüşüm yüzdesinin etkileşimleri, deneysel tasarım ve modelin uygunluğu ANOVA (ANalysis Of VAriance) varyans analizi ile belirlenmiştir. Bu yöntem kullanılarak, tüm faktörlerin cevaplar üzerindeki doğrusal, kuadratik ve etkileşim etkilerinin istatistiksel önemi, Fischer (F-testi) testi % 95 güvenlik seviyesinde uygulanarak bulunmuştur.

Belirlenen modelin sistemin gerçek yanıtına uygunluğu, "uyumsuzluk" nedeniyle oluşan hatanın önemsiz olması şartıyla belirlenmiştir. Ek olarak, modelin uygunluğu regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon katsayısı (Adj- R^2), kalıntı hata kareler toplamı (PRESS), yeterli kesinlik (adequate precision), varyasyon katsayısı (C.V.), rastgele hata varyans tahminleyicisi (MSE) ve beklenen

regresyon katsayısı (Pre-R²) kullanılarak test edilmiştir. Modelin yeterli olup olmadığını anlamak için modele ait p değeri, uyum eksikliği (Lack of fit) p değeri ve yeterli kesinlik değerleri incelenmiştir. p değeri <0,05, uyum eksikliği (Lack of fit) p değeri >0,05 ve yeterli kesinlik >4 olduğu durumlarda model uygun bulunmuştur.

Yapılan analizler ve değerlendirmeler sonucunda, geopolimerizasyon reaksiyonu için regresyon analizi, istatistiksel analizler, cevap yüzey grafiklerinin oluşturulması ve optimum koşullar Design Expert Trial Version 7.0.0 (State-Ease Inc., Minneapolis, MN, ABD) Programı tarafından belirlenmiştir.

5.4.5 Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında altın madeni arıtma çamuru ve uçucu kül kullanılarak deneysel tasarım yöntemiyle belirlenen optimum koşullarda üretilen geopolimer numunelerinin sulardan Pb⁺² ve Cu⁺² adsorpsiyonunda kullanılması incelenmiştir.

1000 ppm konsantrasyonlarında temin edilen kurşun ve bakır standart çözeltilerinden farklı seyreltme oranlarında (60, 45, 30 ve 15 ppm) yeni başlangıç çözeltileri hazırlanmıştır. Metal-OH yapılarının oluşmasını engellemek amacıyla iki metal adsorpsiyonu için de pH 4'te sabit tutulmuştur [53]. Adsorban konsantrasyonu yapılan ön deneme çalışmalarıyla Pb⁺² çözeltisi için 0,02 g/50 mL, Cu⁺² çözeltisi için ise 0,05 g/50 mL olarak belirlenmiştir. Temas süresi tüm numuneler için 1, 5, 15, 30, 45, 60 ve 120 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminin tamamlanmasından sonra, süspansiyonlar mavi bantlı filtre kağıdı kullanılarak süzölmüştür. Süzme işleminin ardından elde edilen çözeltiler ICP-OES cihazı ile analiz edilmişlerdir.

6.1 Hammaddelere ait Karakterizasyon Sonuçları

Deneysel çalışmalarda silisyum kaynağı olarak kullanılan Bergama Ovacık Altın Madeni Saflaştırma Tesisi'nden çıkan altın madeni arıtma çamuru ve Çatalağzı Termik Santrali'nden elde edilen uçucu küllerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD, XRF, FTIR, SEM ve BET analizleri ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Altın madeni atıkları ve uçucu küllerin kimyasal bileşimi XRF analizi ile tespit edilmiştir. X-ışını difraktogramları sonuçları Tablo 6.1'de verilmektedir.

Tablo 6.1 Altın madeni atığı ve uçucu küle ait XRF sonuçları

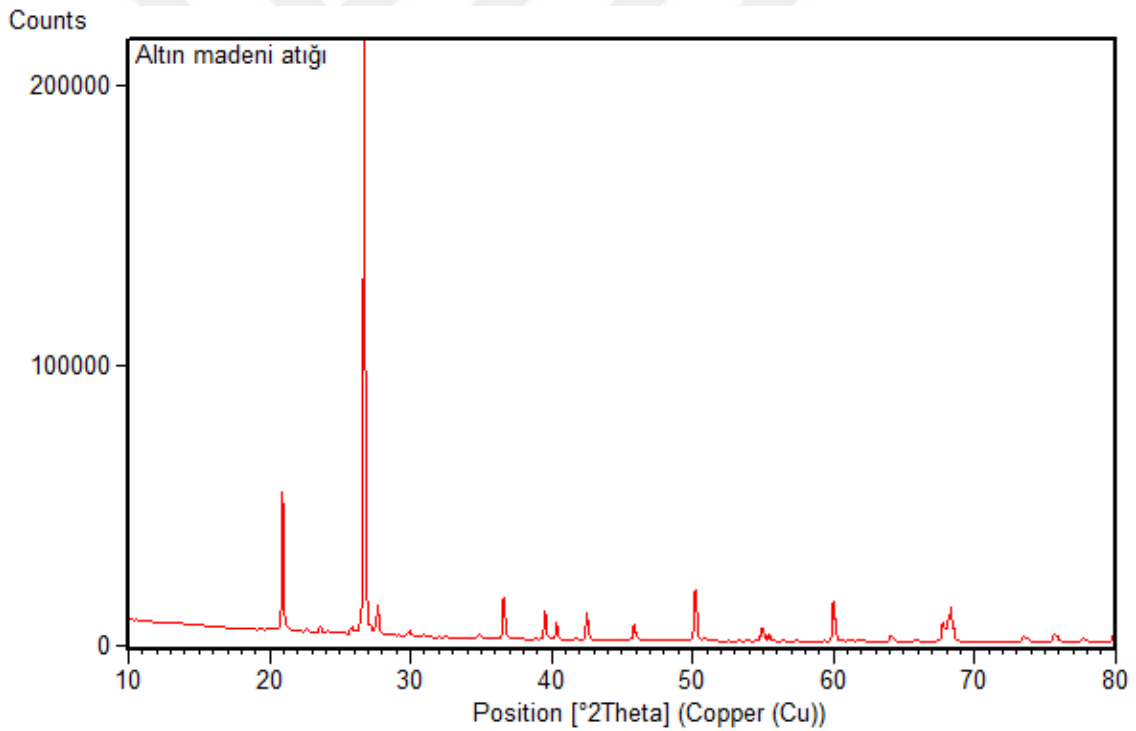
Bileşim (%)	Altın madeni arıtma çamuru	Uçucu kül
SiO ₂	89,25	54,60
Al ₂ O ₃	6,13	25,00
Fe ₂ O ₃	0,84	10,90
CaO	-	3,20
SO ₃	0,09	-
MgO	0,29	-
K ₂ O	1,24	6,30
B ₂ O ₃	-	-
Kızdırma kaybı	2,53	0,99

Sonuçlara göre altın madeni atığı ve uçucu külde yer alan major faz SiO₂ olarak tespit edilmiştir. Bunu iki endüstriyel atıkta da Al₂O₃ izlemektedir. CaO yüzdesi %10'un altında ve SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ toplamının da %70'in üzerinde olduğu

belirlenen uçucu külün TS EN 197-1 ve ASTM C618-12a standartlarına göre F tipi uçucu kül olduğu gözlenmiştir [54].

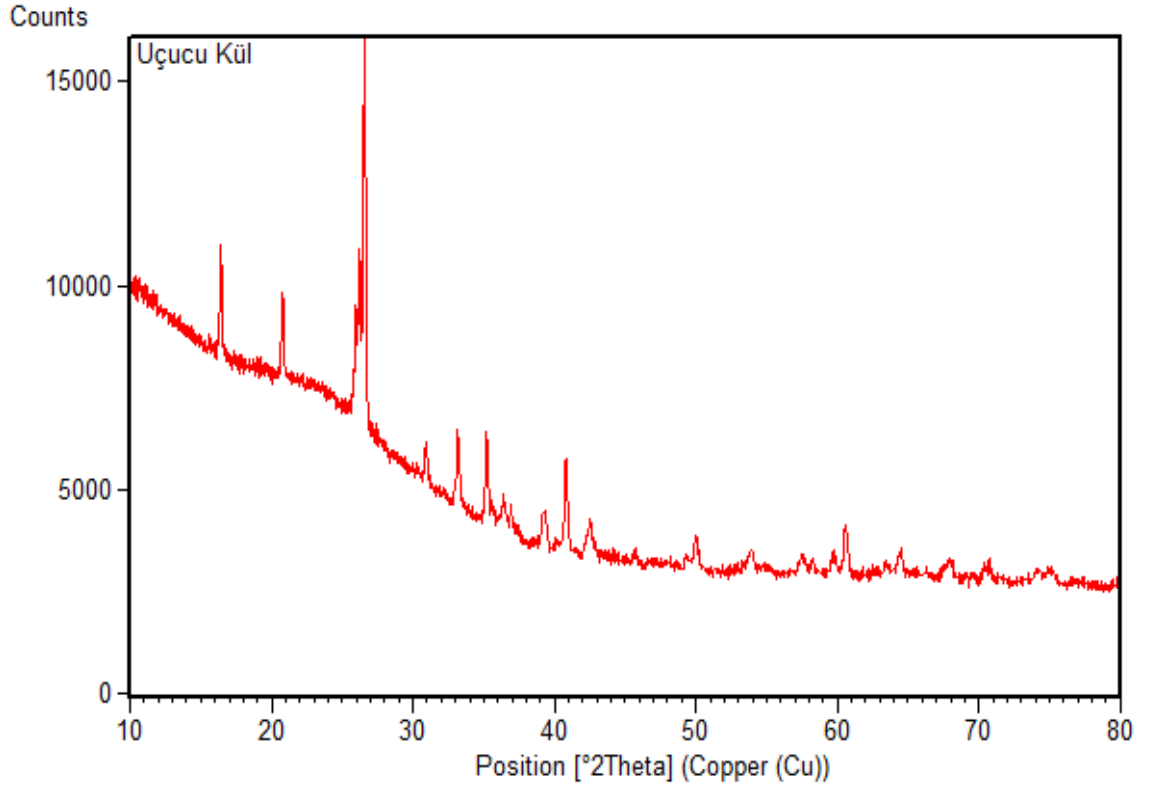
XRF sonuçları incelendiğinde altın madeni atıklarının Al_2O_3 yüzdesinin uçucu küle oranla daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle tez çalışması kapsamında geopolimerleşme reaksiyonu için gerekli olan Silisyum endüstriyel atıklardan temin edilirken gerekli alüminayı sağlamak için reaksiyon karışımlarına Al_2O_3 ilavesi yapılmıştır. İki hammaddeye de ilave edilen Al_2O_3 miktarları Cevap-Yüzey Yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

Endüstriyel atıkların kristal yapısı XRD analizleri ile incelenmiştir. Şekil 6.1’de verilen altın madeni atığı ve Şekil 6.2’de verilen uçucu küllerin XRD diyagramları, oda sıcaklığında 0-90° arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir.



Şekil 6.1 Altın madeni arıtma çamurunun XRD analizi sonuçları

Sonuçlara göre altın madeni arıtma çamurunun yapısında 00-046-1045 pdf kodlu kuartz (SiO_2) olduğu görülmüştür.



Şekil 6.2 Uçucu külün XRD analizi sonuçları

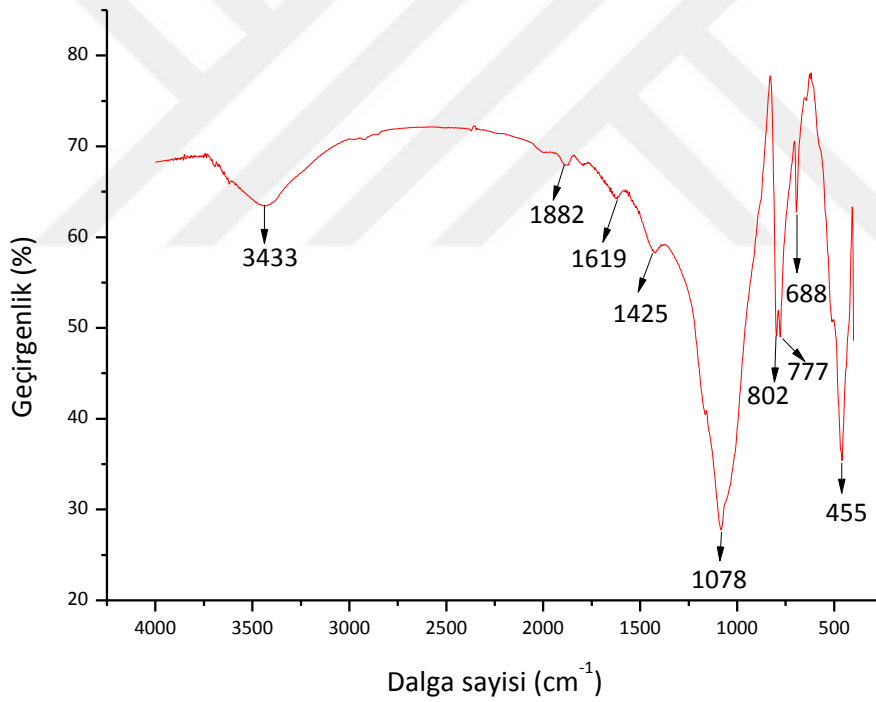
Uçucu külün XRD sonuçları incelendiğinde ise yapısında aynı şekilde 00-046-1045 pdf kodlu kuartz (SiO_2) olduğu görülmüş ve buna ek olarak 00-010-0173 pdf kodlu alüminaya (Al_2O_3) rastlanmıştır.

SiO_2 'nin karakteristik piklerinin yaklaşık olarak altın madeni arıtma çamurunda 21.010° ve 26.857° , uçucu külde ise 20.874° ve 26.586° difraksiyon açılarında oluştukları bulunmuştur. Uçucu külde kuartza ek olarak yapıda görülen alüminanın olduğu difraksiyon açısı ise 35.152° olarak tespit edilmiştir. Hammaddelere ait XRD sonuçları toplu olarak Tablo 6.2'de gösterilmiştir.

Altın madeni atığı ve uçucu külün $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ band aralığındaki fonksiyonel grup özellikleri FT-IR analiziyle incelenmiştir. FT-IR grafikleri altın madeni atığı için Şekil 6.3'de, uçucu kül için ise Şekil 6.4'de verilmektedir. Grafikler ve Tablo 6.3 incelendiğinde -OH grubunu temsil eden 3400 cm^{-1} civarındaki piklerin iki atıkta da var olduğu gözlenmiştir.

Tablo 6.2 Altın madeni atığı ve uçucu küle ait XRD analizi sonuçları

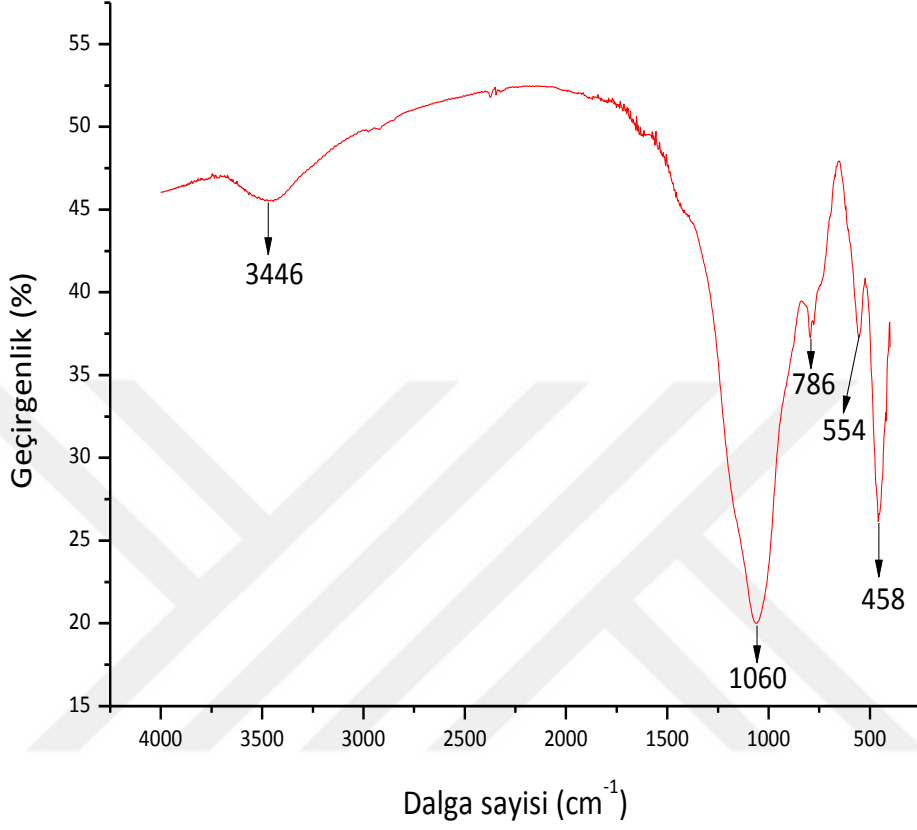
Hammadde	Pdf kodu	Mineral ismi	Mineral formülü	XRD skoru
Altın madeni arıtma çamuru	00-046-1045	Kuartz	SiO ₂	71
Uçucu kül	00-046-1045	Kuartz	SiO ₂	51
	00-010-0173	Alümina	Al ₂ O ₃	10



Şekil 6.3 Bergama altın madeni arıtma çamuruna ait FT-IR grafikleri

C=O karboksilat grubu gerilme titreşimlerinden kaynaklanan ve 1600 cm⁻¹ civarında bulunan pikler altın madeninde görülürken uçucu külde görülmemiştir.

Aynı şekilde 1425 cm^{-1} 'de bulunan ve C-O gerilmesini temsil eden pik altın madeninde belirlenirken uçucu külde tespit edilmemiştir.



Şekil 6.4 Çatalağzı uçucu külüne ait FT-IR grafikleri

$1060\text{-}1078\text{ cm}^{-1}$ band aralığında bulunan ve Si-O-Si ile Al-O-Si asimetrik gerilme titreşimini gösteren pikler her iki atıkta da belirgin bir şekilde bulunmaktadır. Si-O simetrik titreşimleri ise iki atıkta 802 ve 786 cm^{-1} 'de görülmüştür.

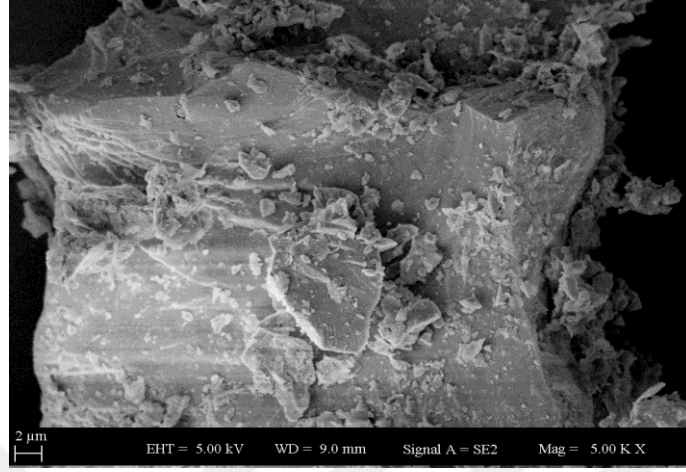
Altın madeni atığında 677 cm^{-1} bandında görülen $\text{Si}(\text{Al}^4)\text{-O-Al}^4$ bağlarındaki Al-O'nun simetrik gerilmesini temsil eden pik tespit edilmiştir. 450 ve 550 cm^{-1} civarındaki pikler ise sırasıyla Si-O-Si ve Al-O-Si bağlarını göstermektedirler.

Tablo 6.3 Hammaddelerin FT-IR analizi sonuçları

Dalga sayısı (cm ⁻¹)		Bağ yapısı	Referans
Altın madeni arıtma çamuru	Uçucu kül		
3433	3446	-OH grubu	[2]
1619	-	C=O karboksilat grubu gerilme titreşimi	[2]
1425	-	C-O gerilmesi	[2]
1078	1060	Si-O-Si ile Al-O-Si asimetrik gerilme titreşimi	[2,4]
802	786	Si-O simetrik titreşimi	[2]
777	-	Si-O simetrik titreşimi	[2]
688	-	Si(Al ⁴)-O-Al ⁴ bağlarındaki Al-O'nun simetrik gerilmesi	[5]
-	554	Al-O-Si bağları	[5]
455	458	Si-O-Si bağları	[2]

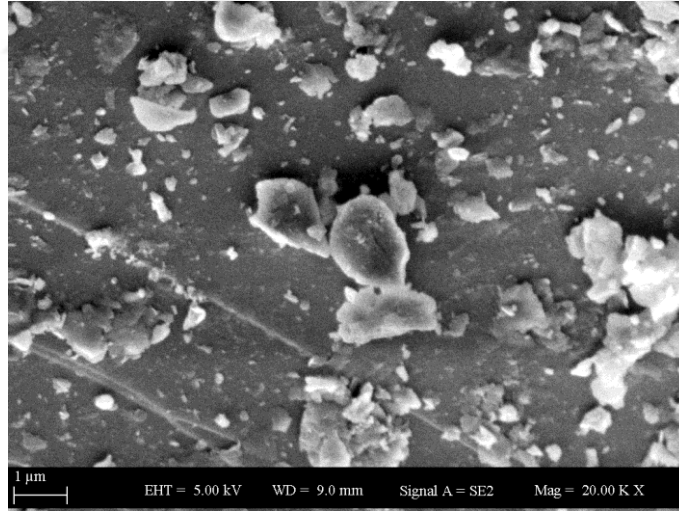
Hammaddelerin mikro-yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Altın madeni atığı ve uçucu küle sırasıyla x5.000 ve x20.000 büyütme yapılarak çekilen SEM-EDX görüntüleri Şekil 6.5 ve Şekil 6.6 arasında verilmektedir.

Şekil 6.5’de verilen atın madeni atığının x5.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri incelendiğinde atığın fazla gözenekli bir yapıya sahip olmadığı görülmektedir.



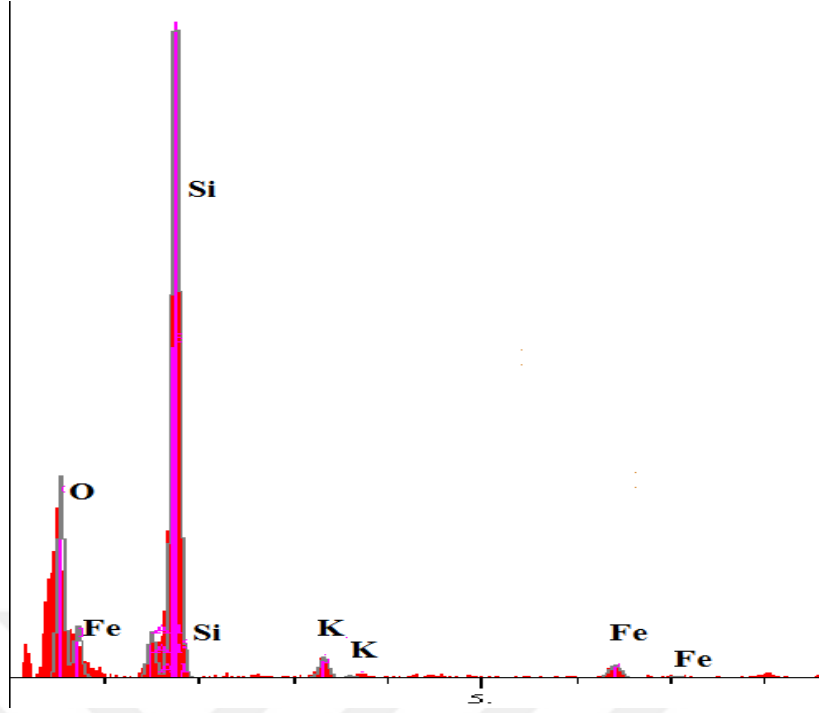
Şekil 6.5 Altın madeni arıtma çamurunun x5.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri

Şekil 6.6’da verilen ve x20.000 büyütme yapılarak çekilen SEM görüntüsünde altın madeni atığının yapısı daha ayrıntılı bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.6 Altın madeni arıtma çamurunun x20.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri

Altın madeni atığının EDX sonuçları Şekil 6.7’de görülmektedir. Sonuçlar kütlece yüzde (%) dağılımı ile Tablo 6.4’te özetlenmiştir.

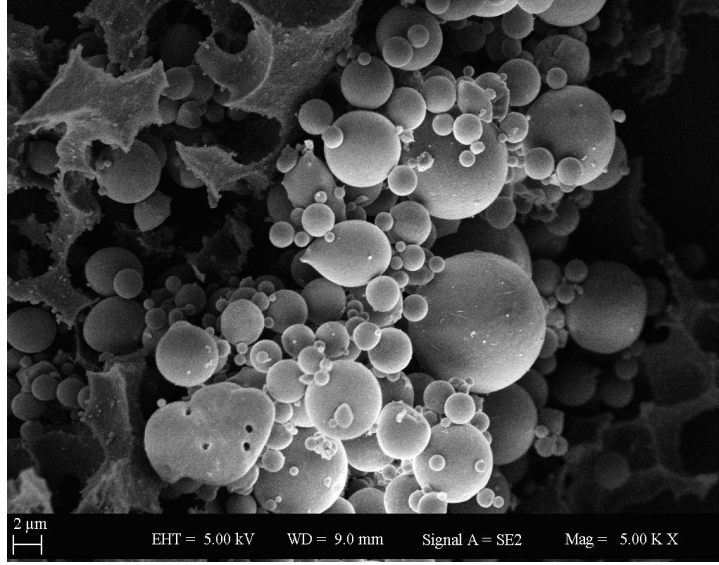


Şekil 6.7Altın madeni arıtma çamurunun EDX sonuçları

Tablo 6.4 Altın madeni arıtma çamurunun EDX sonuçlarının kütlece (%) dağılımı

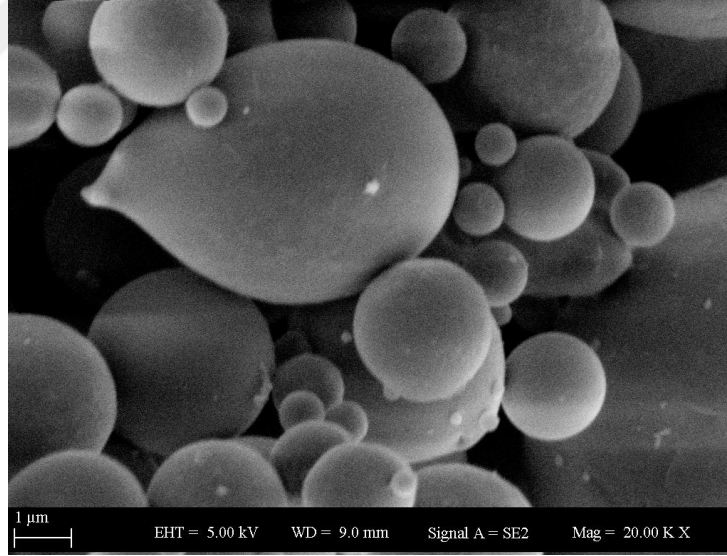
Element	Güç (c/s)	Hata 2-sig	Sonuç (kütle%)
O	48.85	1.398	55.852
Al	12.88	0.718	2.914
Si	200.41	2.831	38.530
K	7.31	0.541	1.361
Fe	5.72	0.478	1.343

Şekil 6.8’de verilen uçucu külün x5.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri incelendiğinde atığın küresel bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



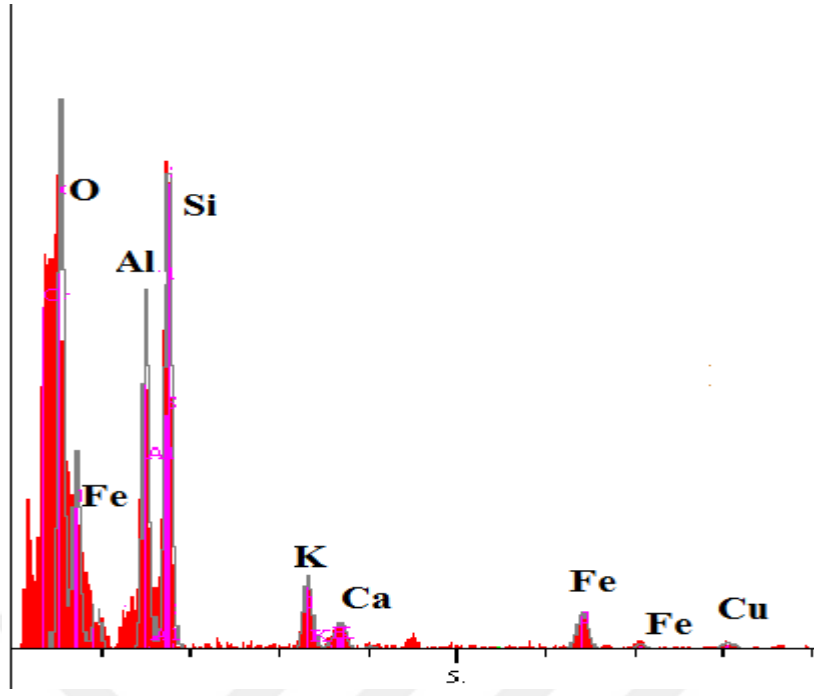
Şekil 6.8 Uçucu külün x5.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri

Şekil 6.9’da verilen x20.000 büyütme yapılarak çekilen SEM görüntüsünde uçucu külün yapısı daha ayrıntılı bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.9 Uçucu külün x20.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri

Uçucu külün EDX sonuçları Şekil 6.10’da görülmektedir. Sonuçlar kütlece yüzde (%) dağılımı ile Tablo 6.5’de özetlenmiştir.

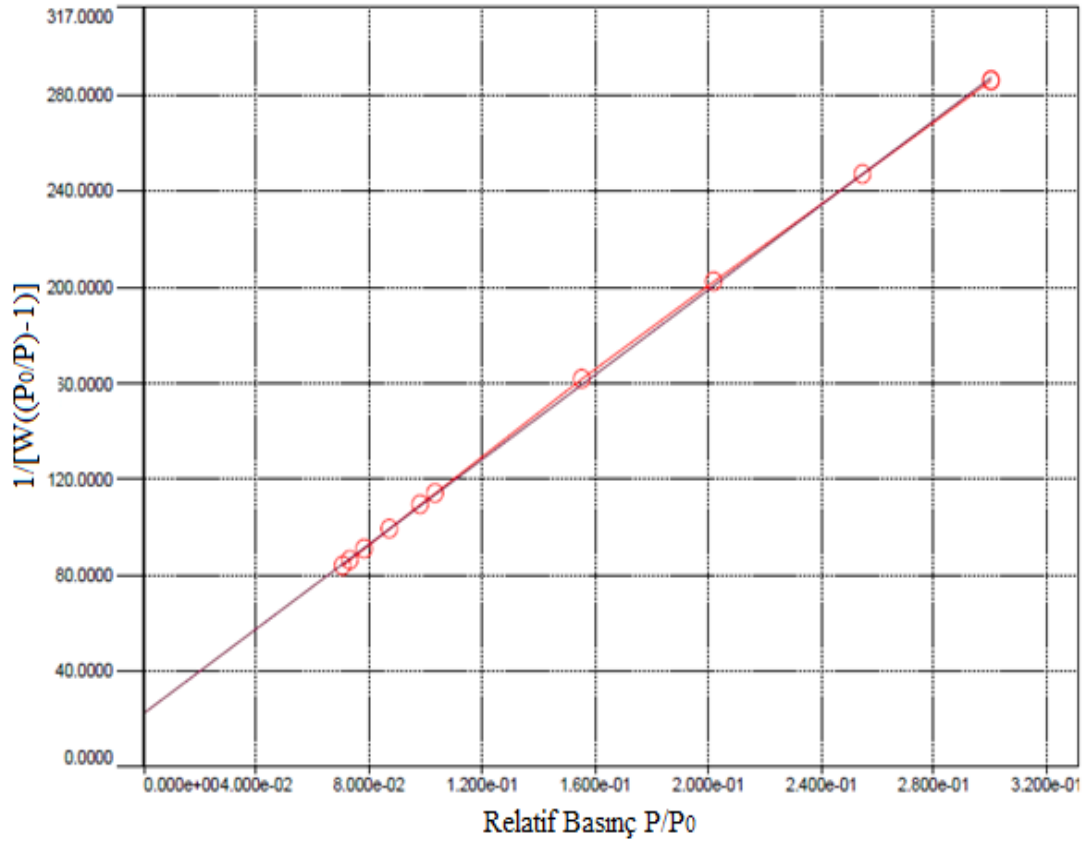


Şekil 6.10 Uçucu külün EDX sonuçları

Tablo 6.5 Uçucu külün EDX sonuçlarının kütlece (%) dağılımı

Element	Güç (c/s)	Hata 2-sig	Sonuç (kütle %)
O	60.05	1.550	60.223
Al	46.17	1.359	13.108
Si	66.79	1.635	19.435
K	11.55	0.680	2.758
Ca	4.04	0.402	0.961
Fe	7.32	0.541	2.697
Cu	1.46	0.241	0.817
			100.000

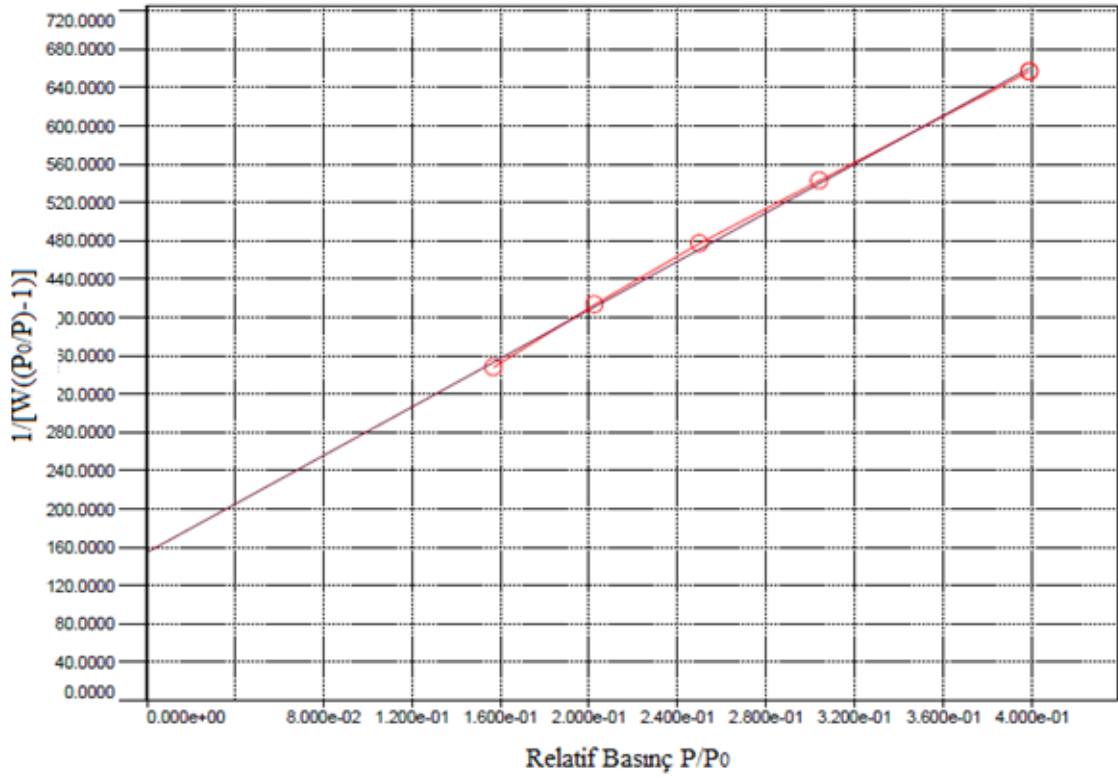
Hammaddelerin yüzey alanları BET yüzey analizi ile tespit edilmiştir. Altın madeni arıtma çamuruna ait BET analizi grafiği Şekil 6.11’de verilmektedir.



Şekil 6.11 Altın madeni arıtma çamuruna ait BET analizi grafiği

Grafik sonuçlarına göre; altın madeni arıtma çamurunun yüzey alanı 3,845 m²/g olarak elde edilmiştir. Grafik incelendiğinde eğimin 883,483, kesim noktasının 2.220e+01, sabit değer 40,794, R² değerinin ise 0,999 olarak hesaplandığı görülmektedir.

Uçucu küle ait BET analizi grafiği Şekil 6.12’de verilmektedir. Analiz sonuçlarına göre; uçucu külün yüzey alanı 2,450 m²/g olarak elde edilmiştir. Grafik incelendiğinde eğimin 1266,119, kesim noktasının 1.552e+02, sabit değer 9,158, R² değerinin ise 0,999 olarak hesaplandığı görülmektedir.



Şekil 6.12 Uçucu küle ait BET analizi grafiği

6.2 Geopolimer Sentezi için Ön Deneme Sonuçları

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen geopolimer sentezi için gerekli olan alkali türü, Sıvı(Na₂SiO₃)/Katı (Füzyon sonrasındaki karışım) ve NaOH/(Hammadde+Al₂O₃) oranları yapılan ön denemeler ile belirlenmiştir. Ön deneme sonuçları Bölüm 6.2.1, Bölüm 6.2.2 ve Bölüm 6.2.3’de verilmektedir.

6.2.1 Alkali Türünün Belirlenmesi

Alkali füzyon yöntemine en uygun alkali türünü belirlemek için yapılan deneylerde NaOH ve KOH pelletleri kullanılmıştır. Yapılan ön deneme çalışmalarında Al₂O₃ ilavesi en düşük ve en yüksek sınırlar olan %0 ve %100 oranlarında gerçekleştirilmiş ve alkali/(hammadde+Al₂O₃) oranı ise 1 olacak şekilde kararlaştırılmıştır. Altın madeni atığı ve uçucu kül için ayrı ayrı yapılan füzyon işlemleri sonucunda KOH kullanımının NaOH ile kıyaslandığında, alüminasilikat kaynakları ile verdiği reaksiyonun öğütülmeye ve Na₂SiO₃ ile gerçekleştirilen geopolimerleşme işlemine elverişsiz olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle yapılacak deneylerde kullanılacak olan alkali türü NaOH olarak belirlenmiştir.

6.2.2 Sıvı (Na_2SiO_3) / Katı (Füzyon Sonrasındaki Karışım) Oranının Belirlenmesi

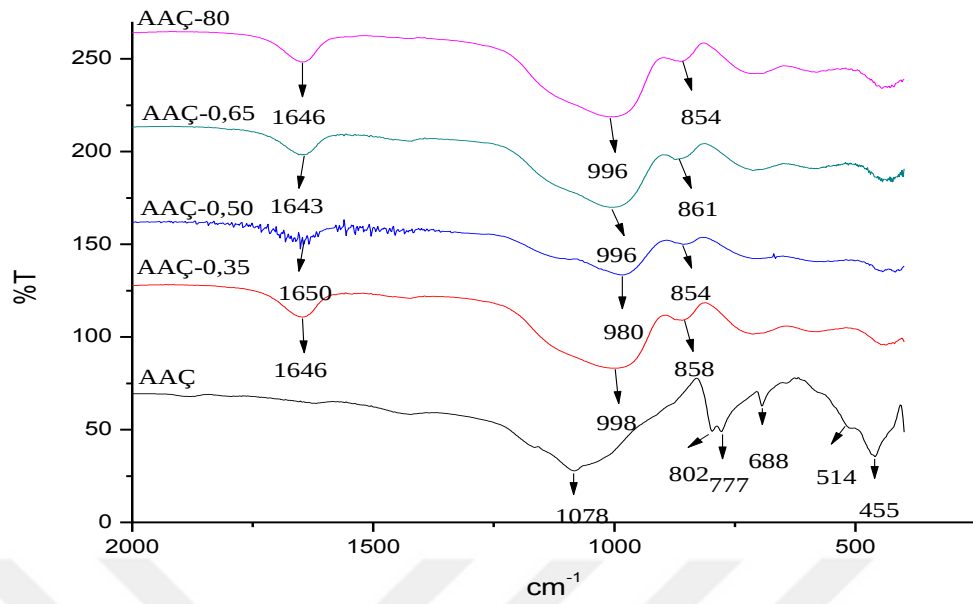
Füzyon işlemine tabi tutulan hammadde ve alümina karışımları soğutulup öğütüldükten sonra sıvı fazda bulunan cam suyu (Na_2SiO_3) ile reaksiyona girerek geopolimerleşme reaksiyonunu başlatmaktadırlar. Bu işlem için kütlece en uygun sıvı/katı oranının belirlenmesi gerekmektedir. Uygun oranı belirlemek amacıyla altın madeni arıtma çamuru ve uçucu küle kütlece %100 Al_2O_3 ilavesi yapılarak füzyon işlemi gerçekleştirilen karışımlara 0,35, 0,50, 0,65 ve 0,80 oranlarında Na_2SiO_3 eklenmiş ve geopolimerleşme yüzdeleri “HCl Çözümleme Yöntemi” kullanılarak belirlenmiştir. Geopolimer örneklerinin karakterizasyonları XRD ve FT-IR analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6.6’da altın madeni arıtma çamuru ve uçucu külden farklı sıvı/katı oranı kullanılarak sentezlenen geopolimerler için belirlenen reaksiyon yüzdeleri verilmiştir.

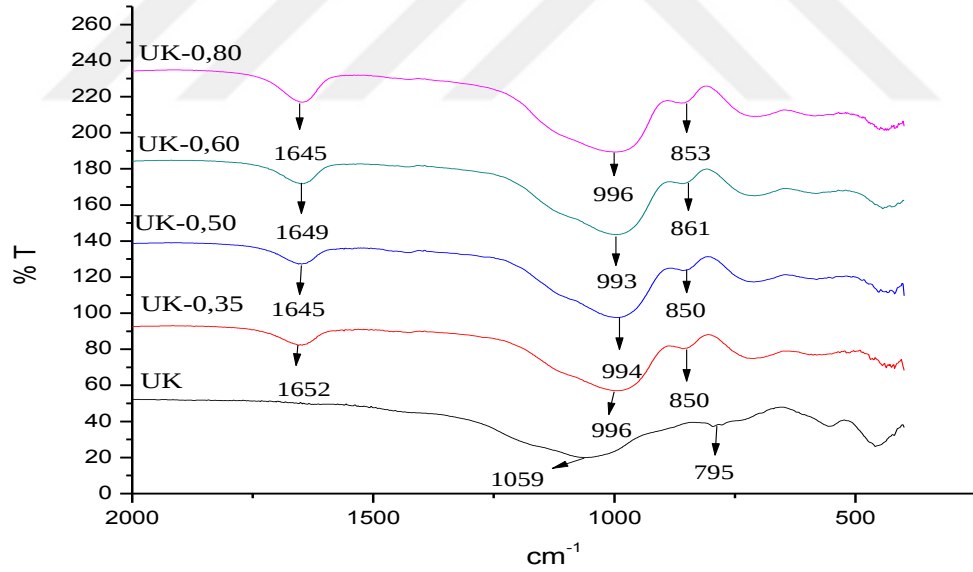
Tablo 6.6 Farklı sıvı/katı oranları kullanılarak sentezlenen geopolimerlerin reaksiyon yüzdeleri (%)

Hammadde	Sıvı/Katı oranı	Reaksiyon yüzdesi (%)
Altın madeni arıtma çamuru	0,35	94,145
Altın madeni arıtma çamuru	0,50	95,041
Altın madeni arıtma çamuru	0,65	93,705
Altın madeni arıtma çamuru	0,80	94,069
Uçucu Kül	0,35	98,636
Uçucu Kül	0,50	99,886
Uçucu Kül	0,65	98,858
Uçucu Kül	0,80	99,083

Altın madeni arıtma çamurundan, Tablo 6.6’da verilen sıvı/katı oranları kullanılarak sentezlenen geopolimerlerin FT-IR sonuçları Şekil 6.13’de verilmektedir. Altın madeni arıtma çamuru, AAÇ olarak kodlanmıştır.



Şekil 6.13 Altın madeni arıtma çamurundan farklı sıvı/katı oranları kullanılarak sentezlenen geopolimerlerin FT-IR sonuçları

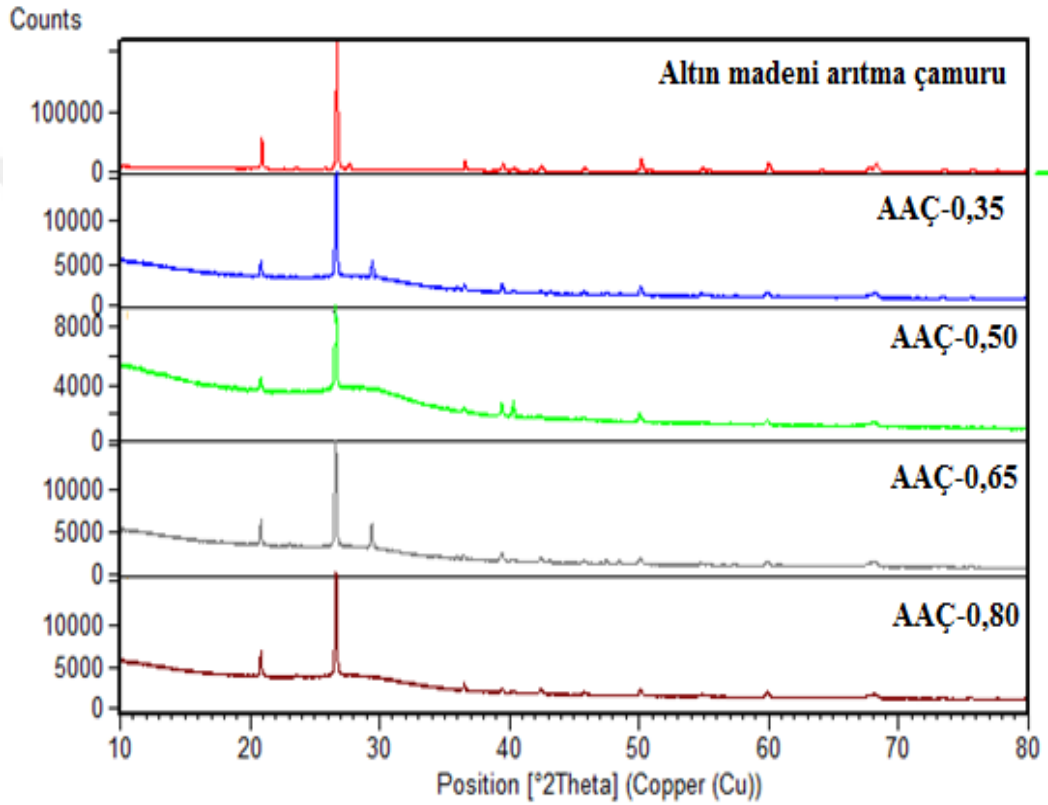


Şekil 6.14 Uçucu külden farklı sıvı/katı oranları kullanılarak sentezlenen geopolimerlerin FT-IR sonuçları

Uçucu kül kullanılarak, belirlenen sıvı/katı oranlarında sentezlenen geopolimerlerin FT-IR sonuçları Şekil 6.14'de verilmektedir. Uçucu kül, UK olarak kodlanmıştır.

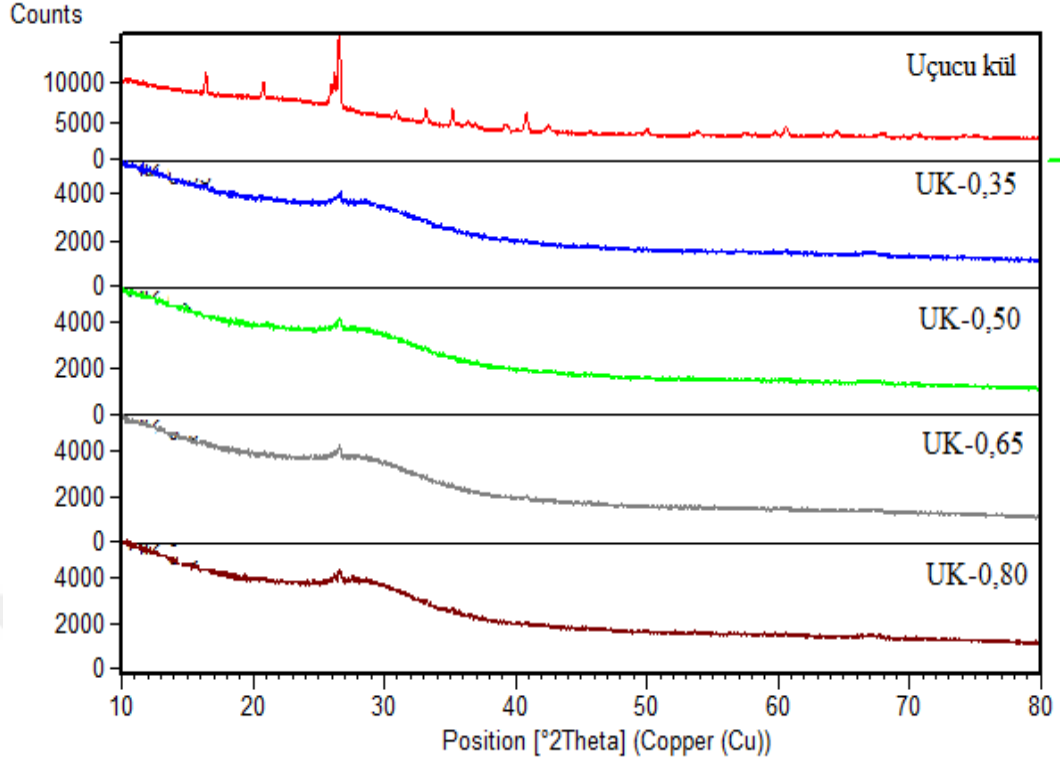
Altın madeni arıtma çamuru ve uçucu külün FT-IR sonuçları incelendiğinde sırasıyla 1084 ve 1059 cm^{-1} 'de bulunan asimetrik Si-O-Si ve Si-O-Al titreşimleri görülmektedir. Bu pikin düşük dalga boylarına kayması yapıya alümina (Al_2O_3) eklendiğini ve geopolimerleşmenin gerçekleştiğini gösterir [55].

Altın madeni arıtma çamuru kullanılarak, Tablo 6.6'da verilen sıvı/katı oranlarında sentezlenen geopolimerlerin XRD sonuçları Şekil 6.15'de verilmektedir.



Şekil 6.15 Altın madeni arıtma çamuru kullanılarak farklı sıvı/katı oranlarında sentezlenen geopolimerlerin XRD sonuçları

Uçucu kül kullanılarak, belirlenen sıvı/katı oranlarında sentezlenen geopolimerlerin XRD sonuçları Şekil 6.16'da verilmektedir.



Şekil 6.16 Uçucu kül kullanılarak farklı sıvı/katı oranlarında sentezlenen geopolimerlerin XRD sonuçları

XRD sonuçları incelendiğinde altın madeni arıtma çamuru için en yüksek amorflaşmanın 0,50 sıvı/katı oranında gerçekleştiği görülmektedir. Uçucu kül için ise amorflaşmaların benzer oranlarda olduğu tespit edilmiştir.

Tüm sonuçlar incelendiğinde en uygun sıvı/katı oranı 0,5 olarak belirlenmiştir. FT-IR ve XRD sonuçları da 0,5 sıvı/katı oranının en iyi oran olduğunu destekler niteliktedir.

6.2.3 NaOH / (Hammadde+Al₂O₃) Oranının Belirlenmesi

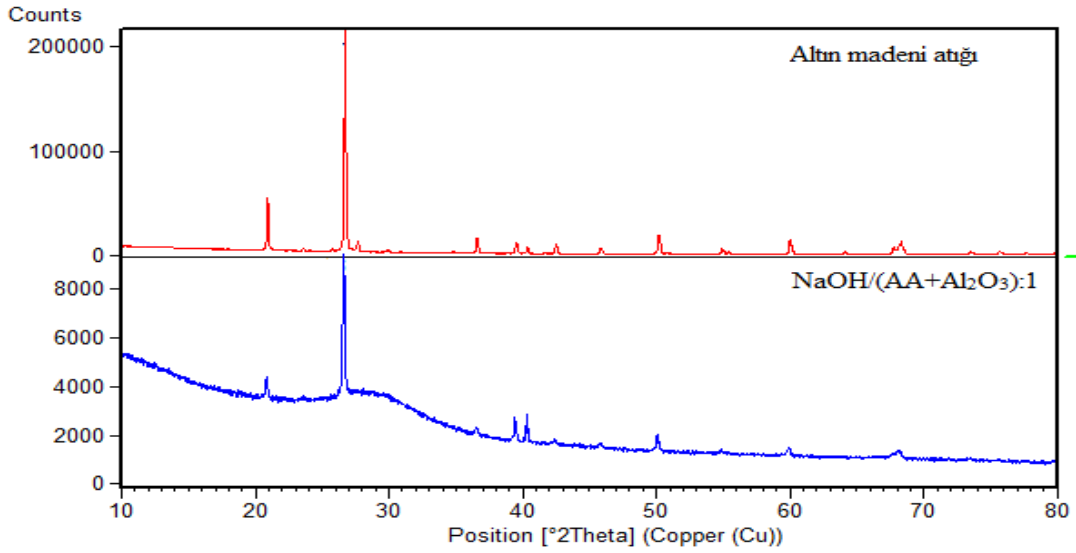
NaOH/(HM+Al₂O₃) kütlece oranının belirlenmesi için uçucu kül ve altın madeni atığı kullanılarak Tablo 4.2’de verilen kompozisyonlarda deneyler yapılmış, yapılan deneylerin reaksiyon yüzdeleri HCl Çözümleme Metodu ile değerlendirilmiştir. Seçilen NaOH/(HM+Al₂O₃) oranının karakterizasyonu ise XRD analizi ile yapılmıştır.

Tablo 6.7 Farklı NaOH/(HM+Al₂O₃) oranları kullanılarak sentezlenen geopolimerlerin reaksiyon yüzdeleri (%)

Hammadde	Al ₂ O ₃ ilavesi (%)	NaOH/(HM+Al ₂ O ₃)	Reaksiyon dönüşüm yüzdesi (%)
Altın madeni arıtma çamuru	100	0,5	78,925
Altın madeni arıtma çamuru	100	1	96,976
Altın madeni arıtma çamuru	100	2	97,103
Uçucu Kül	100	0,5	92,424
Uçucu Kül	100	1	98,387
Uçucu Kül	100	2	98,576

Tablo 6.7’de yer alan reaksiyon yüzdeleri incelendiğinde NaOH/(HM+Al₂O₃):0,5 oranına sahip kompozisyonun hem altın madeni arıtma çamuru için hem de uçucu kül için en düşük değeri verdiği gözlenmiştir. NaOH/(HM+Al₂O₃) oranı 1 ve 2 olan kompozisyonlar her iki hammadde için kıyaslandığında ise birbirlerine yakın oldukları görülmektedir. Bu nedenle düşük alkali tüketimi avantajı da göz önünde bulundurularak, altın madeni arıtma çamuru ve uçucu kül için NaOH/(HM+Al₂O₃) oranı 1 olarak belirlenmiştir.

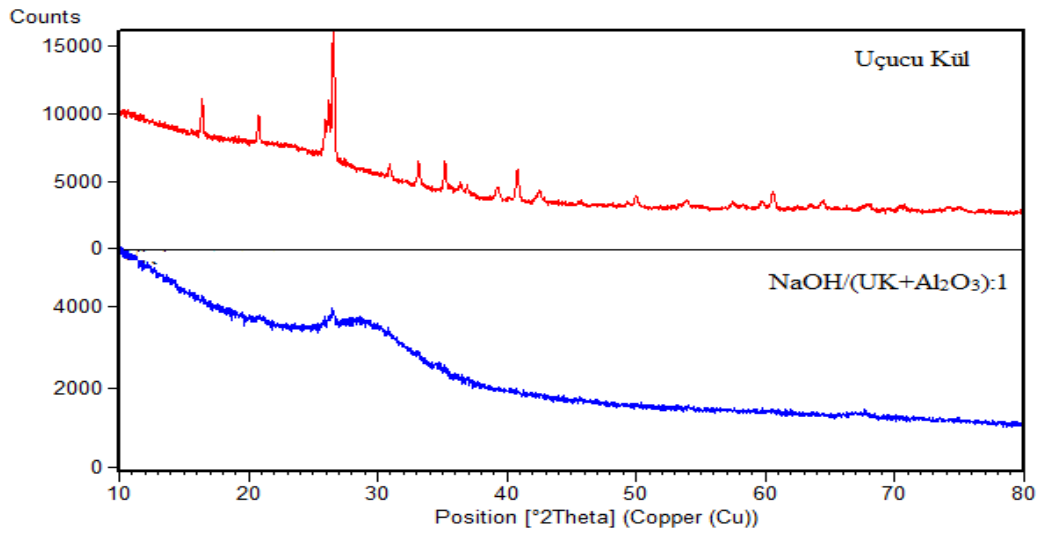
Şekil 6.17’de NaOH/(AA+Al₂O₃) oranı 1 olan ve altın madeni arıtma çamurundan sentezlenen geopolimerin altın madeni arıtma çamuru ile kıyaslanan XRD sonuçları verilmektedir.



Şekil 6.17 Altın madeni arıtma çamurundan NaOH/(AA+Al₂O₃):1 oranı ile sentezlenen geopolimerin ve altın madeni arıtma çamurunun XRD sonuçlarının karşılaştırılması

Sonuçlar incelendiğinde 00-046-1045 pdf kodlu silikanın amorf hale geçtiği görülmektedir.

Aynı şekilde uçucu kül kullanılarak sentezlenen ve NaOH/(UK+Al₂O₃) oranı 1 olan geopolimer ve hammaddenin XRD karşılaştırılması Şekil 6.18’de verilmektedir.



Şekil 6.18 Uçucu külden NaOH/(AA+Al₂O₃):1 oranı ile sentezlenen geopolimerin ve uçucu külün XRD sonuçlarının karşılaştırılması

6.3 Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) ile Altın Madeni Arıtma Çamurundan Geopolimer Üretimi Sonuçları

Cevap yüzey Yöntemi ile elde edilen formülasyonlara göre sentezlenen geopolimer numunelerine HCl Çözümleme Metodu uygulanmış ve reaksiyon dönüşüm yüzdeleri belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 6.8’de verilmektedir. Aynı zamanda tüm numunelere FT-IR ve XRD analizleri uygulanmıştır ve sonuçları EK.A’da verilmiştir. Analiz sonuçları ve reaksiyon dönüşüm yüzdeleri incelenmiş ve altın madeni arıtma çamurundan Al_2O_3 katkılı geopolimer üretmek için optimum sentez koşulları belirlenerek geopolimer üretim prosesinin istatistiksel optimizasyonu yapılmıştır. Bağımsız değişkenlerin değerleri kodlanarak tasarım matrisi oluşturulmuştur. Tasarım matrisinde kullanılan değerler ve seviye aralıkları Bölüm 5.4.2.2’de yer alan Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 6.8 Sentezlenen geopolimer numunelerinin reaksiyon dönüşümleri (%)

Deney Numarası	A (%)	B(°C)	Reaksiyon dönüşüm yüzdesi(%)
1	-1	+1	90,5985
2	0	0	91,6027
3	0	-2	93,1587
4	+1	+1	95,7876
5	0	0	93,2114
6	-2	0	87,1375
7	-1	-1	90,6107
8	+2	0	94,2483
9	0	0	91,6214
10	+1	-1	96,1649
11	0	+2	91,2844
12	0	0	92,8124
13	0	0	93,4790

Altın madeni arıtma çamurundan üretilen ve HCl çözündürme metodu uygulanan geopolimerlerde bağımsız değişkenler olan Al_2O_3 ilavesi ve farklı kür sıcaklıklarının reaksiyon dönüşüm yüzdesi üzerine olan etkilerinin tanımlanmasında lineer model önerilmiştir.

Tablo 6.9 Geopolimer üretimi model uyumluluğu için istatistiksel parametreler

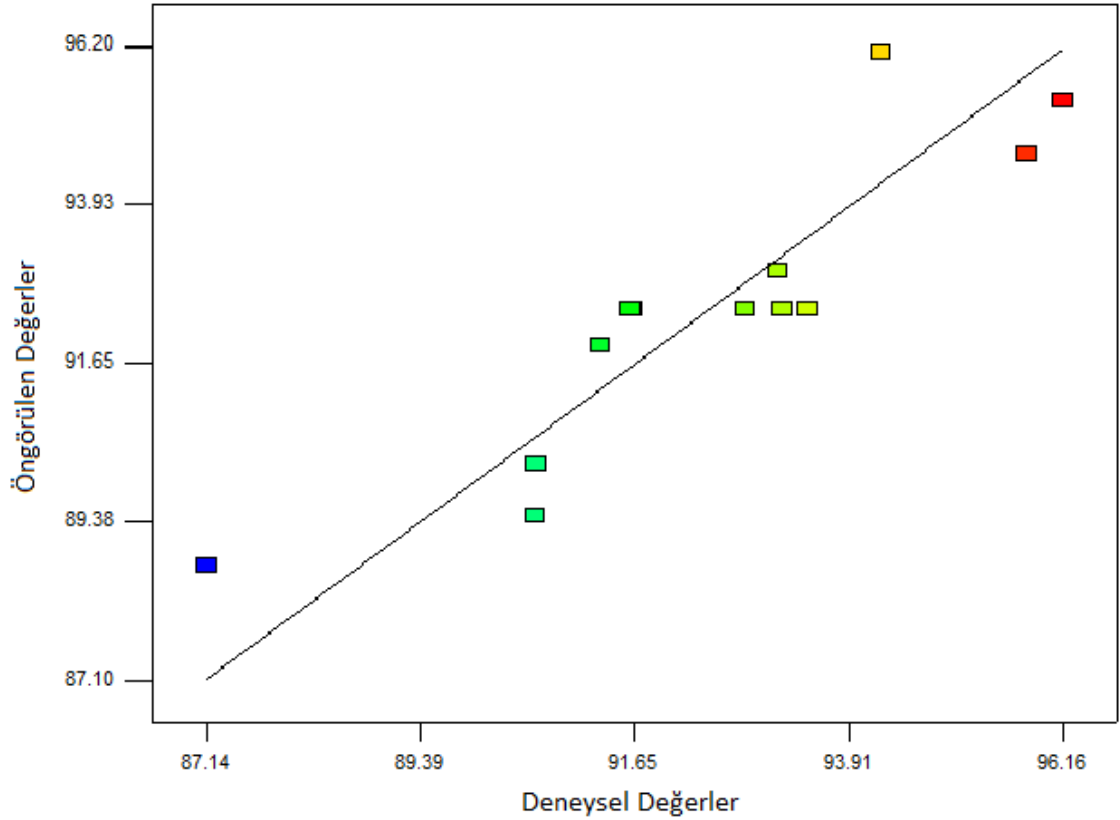
	Std. Sapma	R²	Düzeltilmiş R²	Beklenen R²	PRESS
Lineer*	1,14	0,8094	0,7712	0,6275	25,42
2FI	1.20	0,8099	0,7465	0,4679	36,31
Kuadratik	1,23	0,8454	0,7350	0,1552	57,65
Kübik	1,40	0,8557	0,6536	-5,3749	435,04

Lineer modelin en uygun model olarak belirlenmesinde, en küçük standart sapma değerine, en büyük beklenen R² değerine, en küçük kalıntı hata kareler toplamı (PRESS) değerine (Tablo 6.9) ve en küçük p değerine Tablo (6.10) sahip olmasına dikkat edilmiştir [34].

Tablo 6.10 Modellerin sıralı kareler toplamı

Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri Prob>F Değeri
Ortalama	1,111E+005	1	1,111E+005		
Lineer*	55,23	2	27,62	21,23	0,0003
2FI	0,033	1	0,033	0,023	0,8825
Kuadratik	2,43	2	1,21	0,81	0,4844
Kübik	0,70	2	0,35	0,18	0,8427
Kalıntı	9,85	5	1,97		
Toplam	1,112E+0,05	13	8550,37		
C.V. (%)	1,23				
Yeterli Tahminleme	13,421				

Tablo 6.9 ve 6.10 incelendiğinde modele ait R^2 değerinin 0,8094 olduğu görülmektedir. Bu durum verilerdeki değişkenliğin %80,94'ünün bu model ile açıklanabildiğini göstermektedir. Aynı zamanda bu değer 1'e yakın oluşu modelin bağımsız değişkenlerle arasındaki ilişkiyi iyi temsil ettiğini göstermektedir. 0,7712 olarak bulunan düzeltilmiş R^2 değeri öngörülen ve deneysel veriler arasında yüksek uyumluluk olduğunu belirtir. Bu durum Şekil 6.19'da da görülmektedir.



Şekil 6.19 Reaksiyon dönüşüm yüzdesi için öngörülen değerlerle deneysel değerlerin karşılaştırılması

Beklenen R^2 değeri ile düzeltilmiş R^2 değeri arasındaki farkın az olması birbirleriyle kabul edilebilir derecede uyumluluk gösterdiğini belirtmektedir. Yeterli tahminleme değerinin ise 4'ten büyük olması durumunda seçilen model uygun olarak kabul edilmektedir.

Uygun model olarak seçilen lineer modelde bu değer 13,421 olarak hesaplanmıştır. Tüm değerler göz önüne alındığında sistem için en uygun modelin lineer model olduğuna karar verilmiştir.

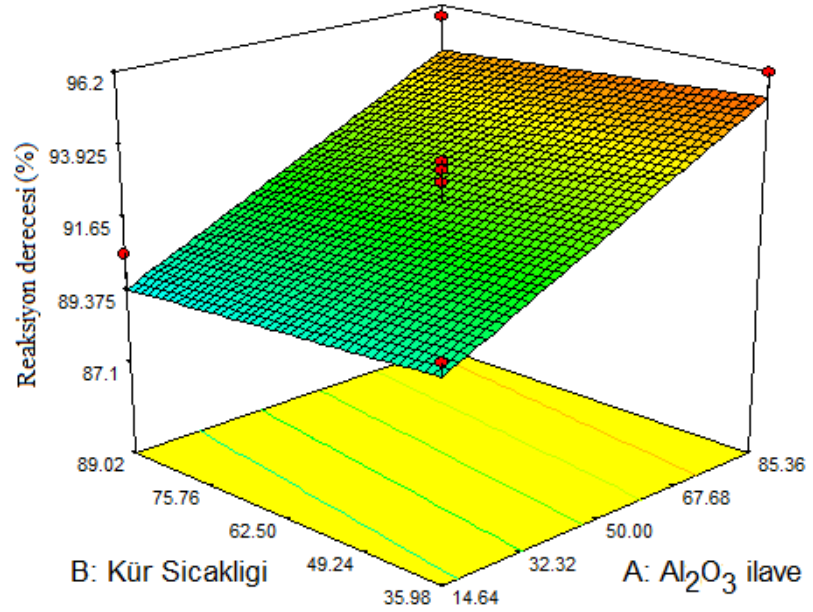
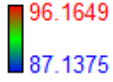
Kullanılan modelin varyans analizi (ANOVA) testi sonuçları Tablo 6.11’de verilmektedir.

Tablo 6.11 Kullanılan modelin ANOVA testi

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F Değeri
Model	55,23	2	27,62	21,23	0,0003
A-Al ₂ O ₃ ilavesi	54,08	1	54,08	41,57	<0,0001
B-Kür sıcaklığı	1,16	1	1,16	0,89	0,3682
Kalıntı	13,01	10	1,30	-	-
Uyum Eksikliği	9,88	6	1,65	2,11	0,2458
Saf Hata	3,13	4	0,78	-	-
Toplam	68,24	12	-	-	-

Tablo 6.11’de son sütunda yer alan Prob değerleri katsayıların önemini göstermektedir. 0,05’ten küçük olan Prob>F değeri o tasarım değişkeninin model için önemli bir parametre olduğunu gösterir. Seçilen model için Prob>F değeri incelendiğinde ise bu değer 0,05’ten küçük olması o modelin sistemi iyi temsil ettiğini göstermektedir. Al₂O₃ ilavesi ve kür sıcaklığın reaksiyon yüzdesine olan etkisinin üç boyutlu gösterimi Şekil 6.20’de verilmiştir.

Reaksiyon derecesi (%)



Şekil 6.20 Al_2O_3 ilavesi ve kür sıcaklığın reaksiyon yüzdesine olan etkisinin üç boyutlu gösterimi

Reaksiyon dönüşüm yüzdesini bağımsız değişkenler olan Al_2O_3 ilavesi ve kür sıcaklığına bağlayan lineer eşitlik katsayıları Tablo 6.12’de eşitliğin gösterimi ise Eşitlik 6.1’de verilmektedir.

Tablo 6.12 Optimum numune için eşitlik katsayıları

Değişkenler	Katsayılar
Sabit	92,44
A- Al_2O_3 ilavesi	2,60
B-Kür sıcaklığı	-0,38

$$\text{Reaksiyon dönüşüm yüzdesi} = 92,44 + 2,60.A - 0,38.B \quad (6.1)$$

Cevap yüzey yöntemiyle elde edilen 6.1 denkleminin Design Expert Trial Version 7.0.0 (State-Ease Inc., Minneapolis, MN, ABD) Programı ile çözümünden elde edilen optimum koşulları Tablo 6.13’de verilmiştir.

Tablo 6.13 Bağımsız değişkenlerin RSM ile elde edilen optimum değerleri

Bağımsız Değişkenler	Optimum Değer
Al ₂ O ₃ ilavesi (%)	85,36
Kür sıcaklığı (°C)	35,98
Reaksiyon dönüşüm yüzdesi (%)	95

Optimum değerler, Tablo 6.13’de verildiği gibi olan durumda bilgisayar çözümü %95 reaksiyon dönüşümü değerini vermektedir. Bu koşullarda, deneysel çalışılmış ve %94 reaksiyon dönüşümü değeri elde edilmiştir. Bilgisayar çözümü ve deneysel sonuçlar arasındaki bağıl sapma % 1 olarak hesaplanmıştır.

6.4 Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) ile Uçucu Kül Den Geopolimer Üretimi Sonuçları

Uygulanan HCl Çözömlendirme Metodu sonucunda belirlenen reaksiyon dönüşüm yüzdeleri Tablo 6.14’te verilmektedir. Tablo 6.14’te verilen tüm numunelere ayrıca uygulanan XRD ve FT-IR analizi sonuçları Ek.B’de verilmiştir.

Analiz sonuçları ve reaksiyon dönüşüm yüzdeleri incelenmiş ve uçucu külden Al₂O₃ katkılı geopolimer üretmek için optimum sentez koşulları belirlenerek geopolimer üretim prosesinin istatistiksel optimizasyonu yapılmış aynı zamanda bağımsız değişkenlerin değerleri kodlanarak tasarım matrisi oluşturulmuştur. Tasarım matrisinde kullanılan değerler ve seviye aralıkları Bölüm 5.4.2.2’de yer alan Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 6.14 Sentezlenen geopolimer numunelerinin reaksiyon dönüşümleri (%)

Deney Numarası	A (%)	B(°C)	Reaksiyon dönüşümleri (%)
1	-1	+1	99,3275
2	0	0	98,9337
3	0	-2	99,5153
4	+1	+1	90,2253
5	0	0	98,7432
6	-2	0	99,4519
7	-1	-1	99,0878
8	+2	0	95,3362
9	0	0	98,5893
10	+1	-1	99,9914
11	0	+2	93,2478
12	0	0	97,9965
13	0	0	98,2578

Uçucu külden üretilen geopolimerlerde, bağımsız değişken olan Al_2O_3 ilavesi ile farklı kür sıcaklıklarının reaksiyon dönüşüm yüzdesi üzerine olan etkilerinin tanımlanmasında kuadratik model önerilmiştir.

Tablo 6.15 Geopolimer üretimi model uyumluluğu için istatistiksel parametreler

	Std. Sapma	R^2	Düzeltilmiş R^2	Beklenen R^2	PRESS
Lineer	1,85	0,6610	0,5932	0,3000	70,79
2FI	1.01	0,9085	0,8780	0,8084	19,38
Kuadratik*	0,46	0,9854	0,9750	0,9274	7,34
Kübik	0,38	0,9929	0,9831	0,8988	10,23

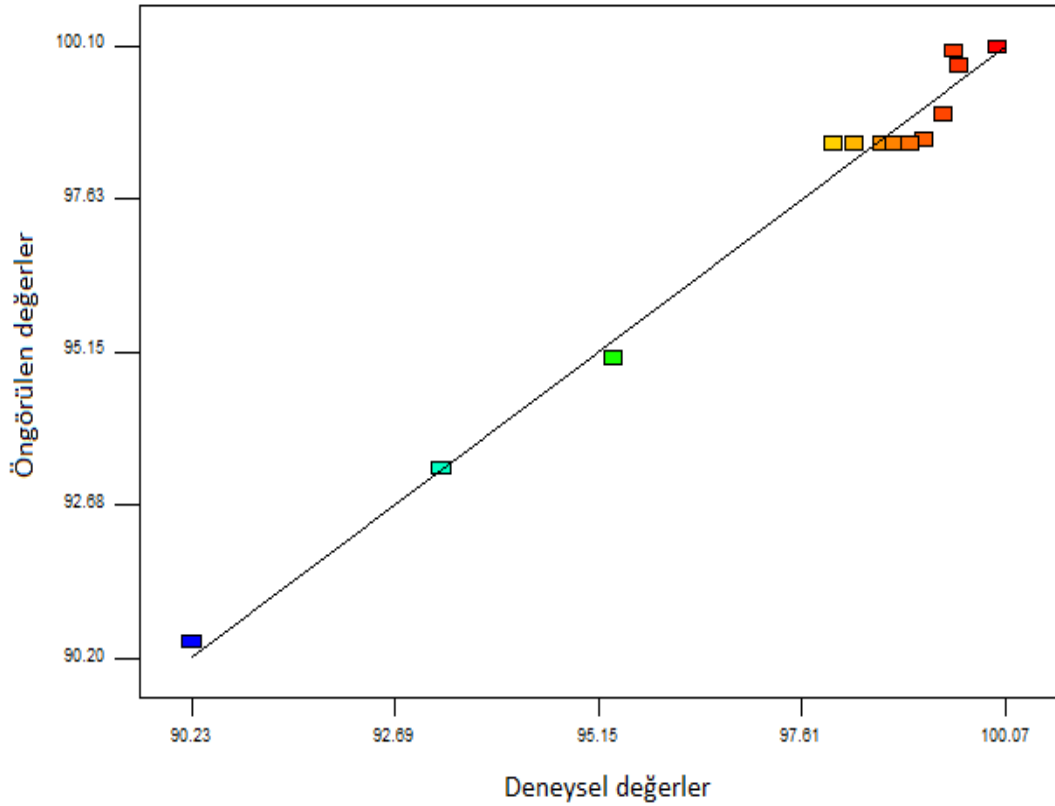
Kuadratik modelin en uygun model seçilmesinde en küçük standart sapma değeri, en büyük beklenen R^2 değeri, en küçük kalıntı hata kareler toplamı (PRESS) değeri (Tablo 6.15) ve en küçük p değerine (Tablo 6.16) sahip olmasına dikkat edilmiştir. [34].

Tablo 6.16 Modellerin sıralı kareler toplamı

Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri Prob>F Değeri
Ortalama	1,238E+005	1	1,238E+005		
Lineer	66,84	2	33,42	9,75	0,0045
2FI	25,03	1	25,03	24,35	0,0008
Kuadratik*	7,78	2	3,89	18,45	0,0016
Kübik	0,76	2	0,38	2,67	0,1626
Kalıntı	0,71	5	0,14		
Toplam	1,239E+005	13	9532,09		
C.V. (%)	0,47				
Yeterli Tahminleme	30,783				

Tablo 6.15 ve Tablo 6.16 incelendiğinde modele ait R^2 değerinin 0,9854 olduğu görülmektedir. Bu durum verilerdeki değişkenliğin %98,54'ünün bu model ile açıklanabildiğini göstermektedir. Aynı zamanda bu değer 1'e yakın oluşu modelin bağımsız değişkenlerle arasındaki ilişkiyi iyi temsil ettiğini ifade eder. 0,9750 olarak bulunan düzeltilmiş R^2 değeri öngörülen ve deneysel veriler

arasında yüksek uyumluluk olduğunu belirtir. Bu durum Şekil 6.21’de de görülmektedir.



Şekil 6.21 Reaksiyon dönüşüm yüzdesi için öngörülen değerlerle deneysel değerlerin karşılaştırılması

Beklenen R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerlerinin birbirine yakın oluşu birbirleriyle kabul edilebilir derecede uyumluluk gösterdiğini ifade eder. Yeterli tahminleme değerinin ise 4’ten büyük olması durumunda seçilen model uygun olarak kabul edilmektedir. Uygun model olarak seçilen kuadratik modelde bu değer 30,783 olarak hesaplanmıştır. Tüm değerler göz önüne alındığında sistem için en uygun modelin kuadratik model olduğuna karar verilmiştir.

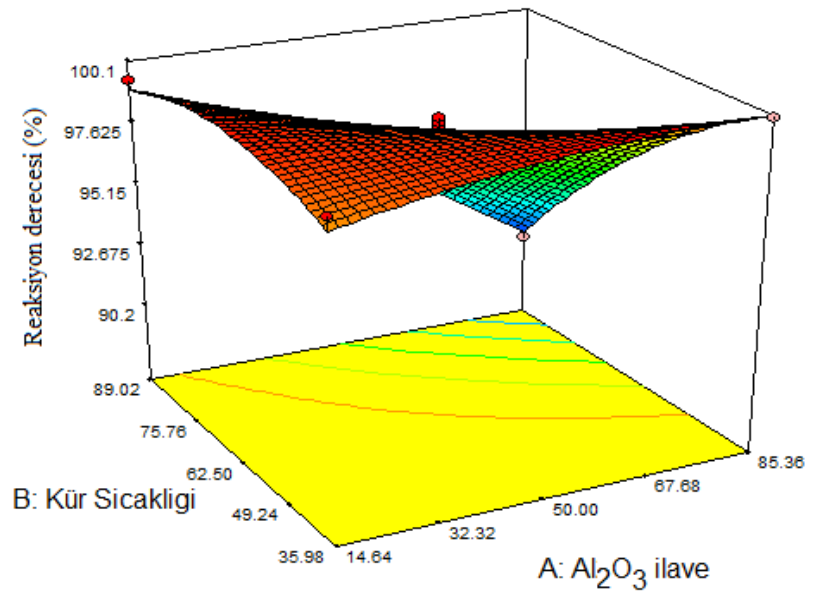
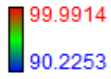
Tablo 6.17’de son sütunda yer alan Prob değerleri katsayıların önemini göstermektedir. 0,05’ten küçük olan Prob > F değeri o tasarım değişkeninin model için önemli bir parametre olduğunu gösterir. Seçilen model için Prob > F değeri incelendiğinde ise bu değer 0,05’ten küçük olması o modelin sistemi iyi temsil ettiğini göstermektedir. Modelde A, B, AB, A^2 ve B^2 parametreleri önemli parametreler olarak belirlenmiştir.

Tablo 6.17 Kullanılan modelin varyans analizi (ANOVA) testi

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F Değeri
Model	99,65	5	19,93	94,57	<0,0001
A-Al ₂ O ₃ ilavesi	24,57	1	24,57	116,58	<0,0001
B-Kür sıcaklığı	42,27	1	42,27	200,60	<0,0001
AB	25,03	1	25,03	118,77	<0,0001
A ²	1,65	1	1,65	7,84	0,0265
B ²	6,87	1	6,87	32,60	0,0007
Kalıntı	1,48	7	0,21		
Uyum Eksikliği	0,91	3	0,30	2,13	0,2387
Saf Hata	0,57	4	0,14		
Toplam	101,12	12			

Design-Expert® Software

Reaksiyon derecesi (%)

**Şekil 6.22** Al₂O₃ ilavesi ve kür sıcaklığın reaksiyon yüzdesine olan etkisinin üç boyutlu gösterimi

Reaksiyon dönüşüm yüzdesini bağımsız değişkenler olan Al_2O_3 ilavesi ve kür sıcaklığına bağlayan optimum lineer eşitlik katsayıları Tablo 6.18’de, eşitliğin gösterimi ise Eşitlik 6.2’de verilmektedir.

Tablo 6.18 Optimum numune için eşitlik katsayıları

Değişkenler	Katsayılar
Sabit	98,50
A- Al_2O_3 ilavesi	-1,75
B-Kür sıcaklığı	-2,30
AB	-2,50
A^2	-0,49
B^2	-0,99

$$\text{Reaksiyon dönüşüm yüzdesi} = 98,50 - 1,75.A - 2,30.B - 2,50.A.B - 0,49.A^2 - 0,99.B^2 \quad (6.2)$$

Tablo 6.19 Bağımsız değişkenlerin RSM ile elde edilen optimum değerleri

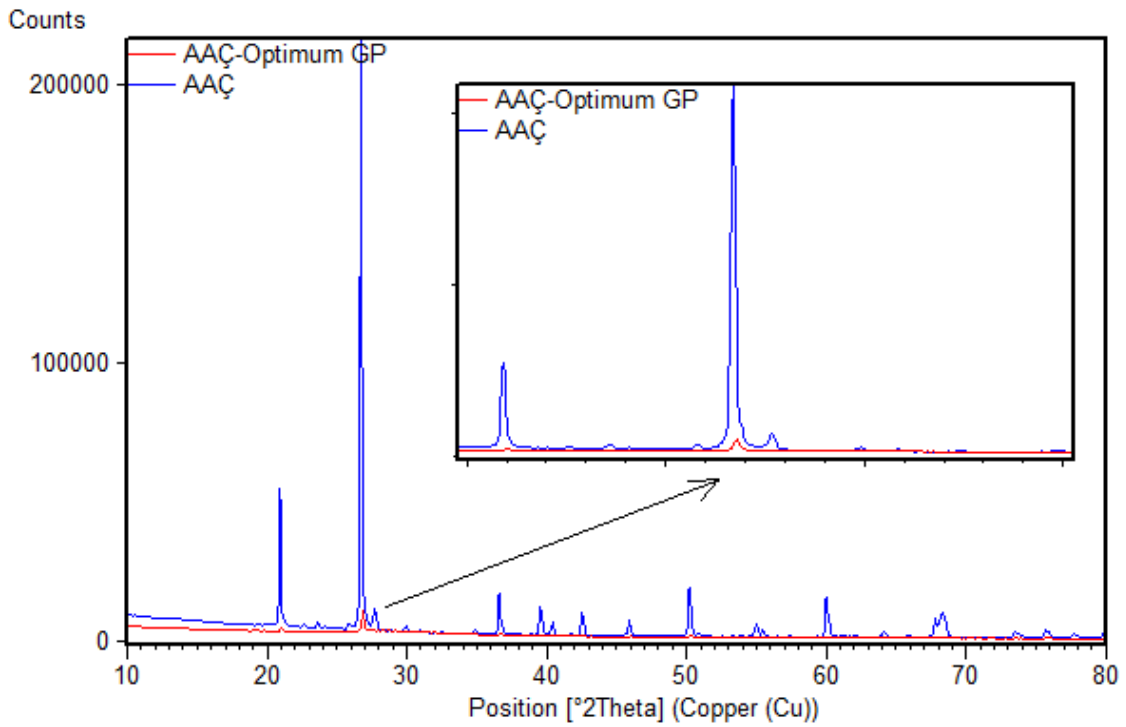
Bağımsız Değişkenler	Optimum Değer
Al_2O_3 ilavesi (%)	70,76
Kür sıcaklığı (°C)	36,67
Reaksiyon dönüşüm yüzdesi (%)	100

Optimum değerler, Tablo 6.19’da verildiği gibi olan durumda bilgisayar çözümü %100 reaksiyon dönüşümü değerini vermektedir. Bu koşullarda, deneysel çalışılmış ve %97 reaksiyon dönüşümü değeri elde edilmiştir. Bilgisayar çözümü ve deneysel sonuçlar arasındaki bağıl sapma % 3 olarak hesaplanmıştır.

6.5 Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) ile Altın Madeni Arıtma Çamurundan Üretilen Optimum Geopolimer Numunesinin Karakterizasyonu

6.5.1 AAÇ-optimum GP için XRD Analizi Sonuçları

Altın madeni arıtma çamurundan sentezlenen optimum geopolimer numunesinin kristal yapısı XRD analizleri ile incelenmiştir. Numune kısaltılmış olarak (AAÇ-Optimum-GP) şeklinde isimlendirilmiştir. XRD diyagramları, oda sıcaklığında 0-80° arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir.

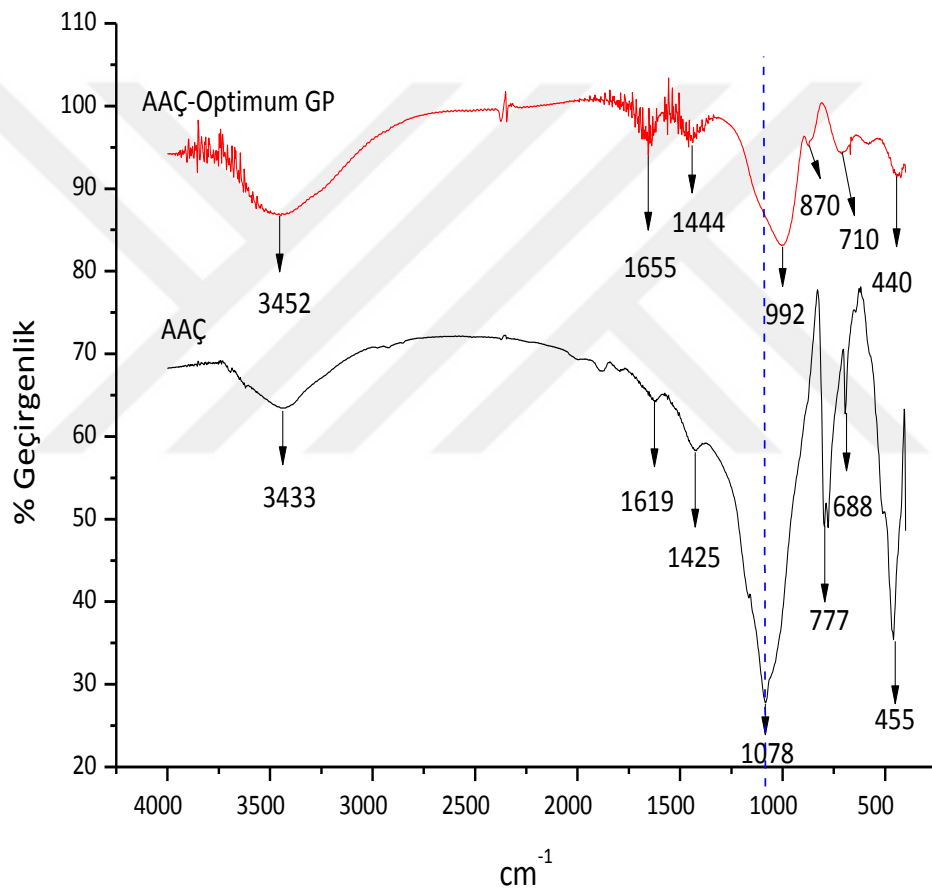


Şekil 6.23 AAÇ ve AAÇ-Optimum-GP numunelerinin karşılaştırmalı XRD sonuçları

Şekil 6.23'de hammadde olarak kullanılan altın madeni arıtma çamuru ile sentezlenen optimum geopolimer numunesinin karşılaştırmalı olarak XRD grafikleri verilmiştir. Grafikler incelendiğinde AAÇ- optimum GP numunesinin altın madeni arıtma çamuruna oranla büyük ölçüde amorfleştiği görülmektedir. Optimum geopolimer numunesinde bulunan ve 21.010° ile 26.857° difraksiyon açılarında yer alan 00-046-1045 pdf kodlu kuartz (SiO₂) yapısında gerçekleşen amorfleşme geopolimerleşme reaksiyonun gerçekleştiğine işaret etmektedir.

6.5.2 AAÇ-optimum GP için FT-IR Analizi Sonuçları

Şekil 6.24 ve Tablo 6.20’de altın madeni arıtma çamurunun ve bu atık kullanılarak sentezlenen optimum geopolimer numunesinin FT-IR sonuçları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 3400 cm^{-1} civarındaki pikler Si-OH ve Al-OH yapılarındaki hidroksil gruplarını ve yüzeyde bulunan boşlukların içine sıkışmış zayıf bağlı su moleküllerinin gerilme titreşimlerini (-OH ve H-O-H grupları) temsil eder [56, 57].



Şekil 6.24 AAÇ ve AAÇ-optimum GP numunelerinin karşılaştırmalı FT-IR sonuçları

Tablo 6.20 AAÇ ve AAÇ-optimum GP numunelerinin dalga sayılarının karşılaştırılması

Altın madeni arıtma çamuru (cm ⁻¹)	AA-Optimum geopolimer numunesi (cm ⁻¹)
3433	3452
1619	1655
1425	1444
1078	992
777	870
710	688
440	455

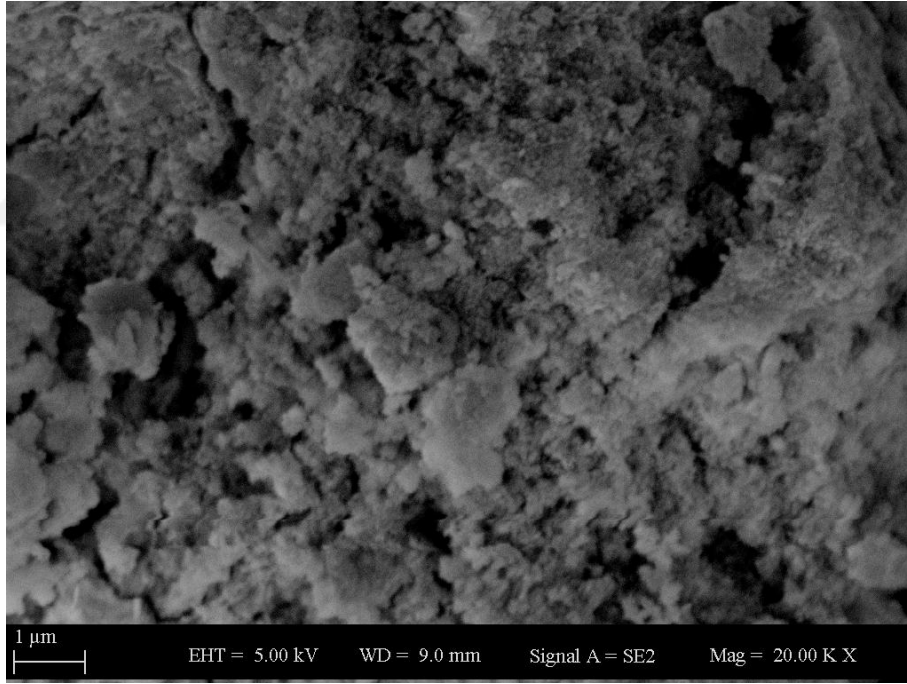
Harja ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada 1700–1600 cm⁻¹ dalga sayısı arasındaki piklerin de H-O-H grubu gerilme titreşimlerini gösterdiklerini belirtmiştir. Buna göre, altın madeni arıtma çamurunda 1619 cm⁻¹, geopolimer numunesinde ise 1655 cm⁻¹ dalga sayısında bulunan pikler H-O-H titreşimlerini göstermektedir. 1400 cm⁻¹ dalga sayısı civarında görünen pikler CO₃⁻² yapısında yer alan O-C-O bağları tarafından meydana gelmektedir. Altın madeni arıtma çamuru ve geopolimer numunesinde sırasıyla 1425 cm⁻¹ ve 1444 cm⁻¹ dalga sayılarında yer alan pikler yüzeyde atmosferik karbonizasyon nedeniyle oluşan asimetric O-C-O gerilmesini göstermektedir ve Na₂(CO₃) varlığını temsil eder [56, 58]. 950 cm⁻¹ ve 1200 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında görülen derin pikler Si-O-Si and Al-O-Si bağlarının asimetric gerilmesiyle ilgilidir ve bu bölge geopolimerin parmak izi bölgesi olarak adlandırılır [58, 59]. Bu bant aralığındaki pikler altın madeni arıtma çamurunda 1078 cm⁻¹'de görülür ve geopolimer numunesinde 992 cm⁻¹'e kayar. Daha küçük dalga sayısına doğru olan bu azalma geopolimerizasyon işlemi sonucunda yapıda meydana gelen değişikliklerden ve oluşan amorf geopolimer yapısından kaynaklanmaktadır [60, 61].

Abdel-Gawwad ve arkadaşları (2016), 653-717 cm⁻¹ bant aralığının Si-O-Al yapılarının simetric germe titreşimleriyle ilişkili olduklarını belirtmişlerdir. Geopolimer yapısında yer alıp altın madeni arıtma çamurunda bulunmayan 870

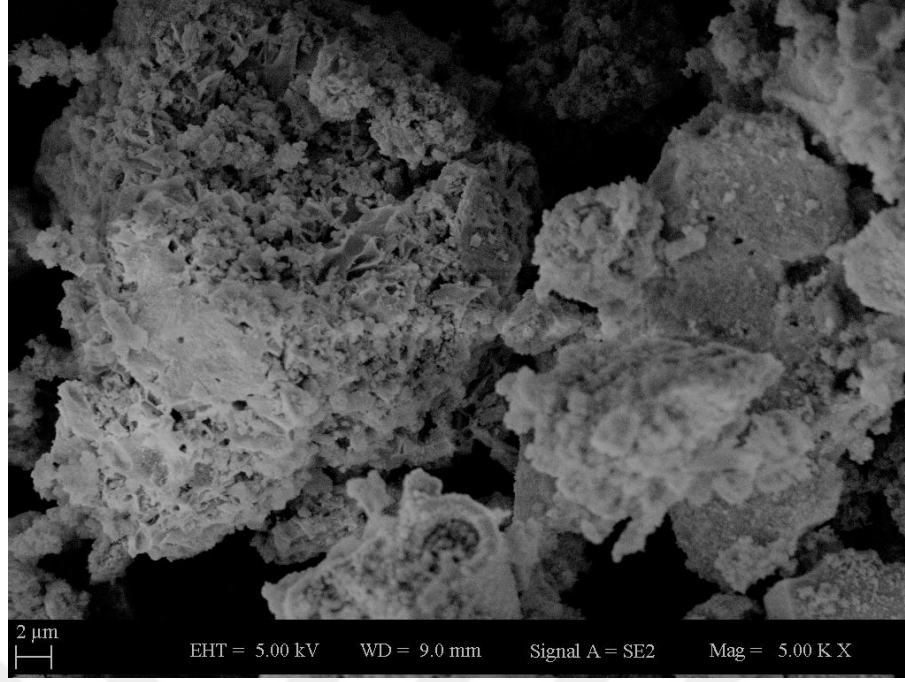
cm⁻¹'deki küçük pik yapıdaki CO₃⁻² varlığını gösterir [62]. Altın madeni arıtma çamurunda 710 cm⁻¹, geopolimer numunesinde ise 688 cm⁻¹'de bulunan pikler Si-O-Al yapılarını temsil etmektedirler.

6.5.3 AAÇ-optimum GP için SEM Analizi Sonuçları

Altın madeni arıtma çamurundan sentezlenen ve geopolimerleşme reaksiyonu sonrasında elde edilen optimum numunenin mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Altın madeni arıtma çamurundan elde edilen optimum numuneye sırasıyla x20.000 ve x5.000 büyütme yapılarak çekilen SEM görüntüleri Şekil 6.25 ve Şekil 6.26'de verilmiştir. Optimum numunenin x20.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri incelendiğinde atığın oldukça gözenekli bir yapıya sahip hale geldiği görülmektedir.

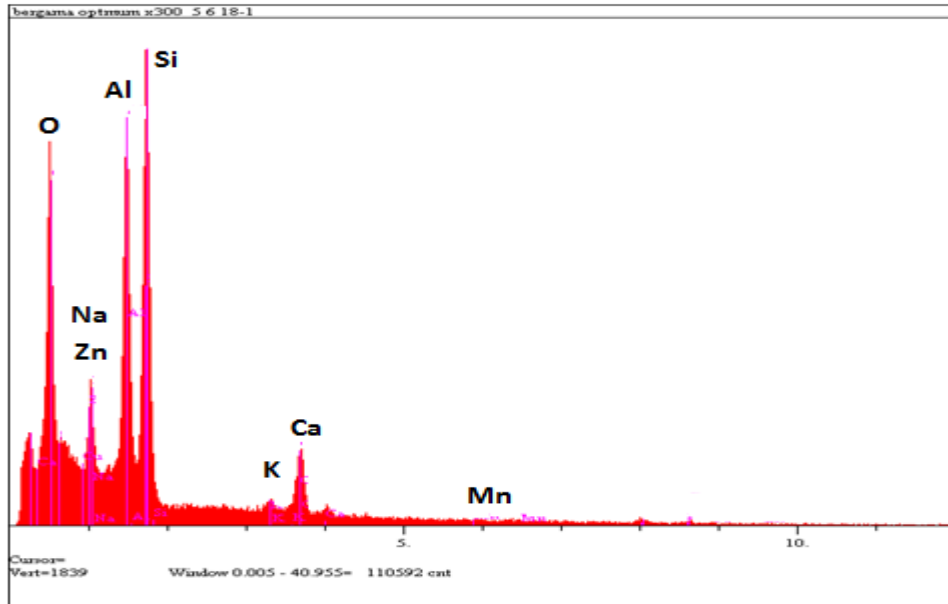


Şekil 6.25AAÇ- optimum GP numunesinin x20.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri



Şekil 6.26 AAÇ-optimum GP numunesinin x5.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri

Altın madeni arıtma çamurundan sentezlenen optimum numunenin EDX sonuçları Şekil 6.27’de görülmektedir. Sonuçlar kütlece yüzde (%) dağılımı ile Tablo 6.21’de özetlenmiştir.



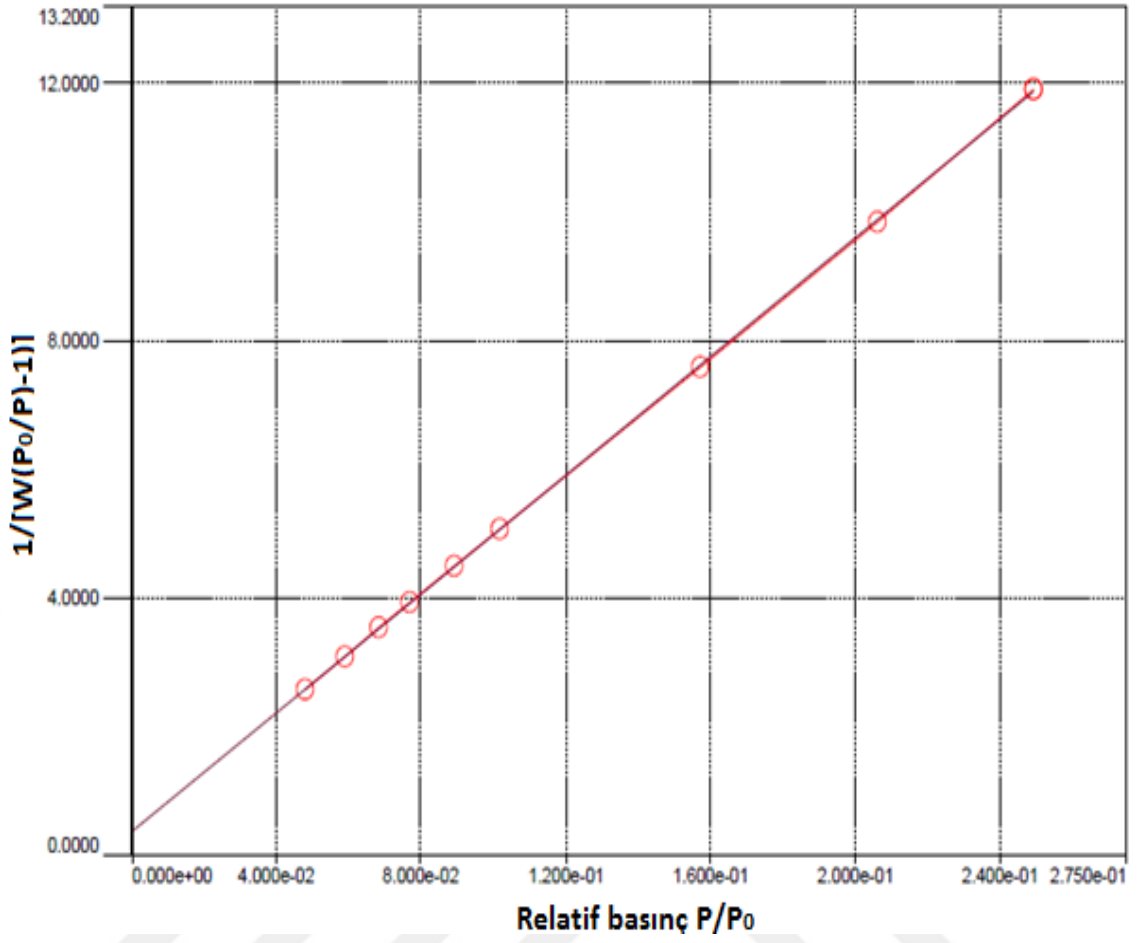
Şekil 6.27 Altın madeni arıtma çamurundan sentezlenen optimum numunenin EDX sonuçları

Tablo 6.21 AAÇ-Optimum-GP numunesinin EDX sonuçlarının kütlece (%) dağılımı

Element	Güç (c/s)	Hata 2-sig	Sonuç (kütle %)
C	9,91	0,630	12,077
O	101,69	2,017	45,818
Na	20,25	0,900	3,566
Al	127,01	2,254	13,878
Si	164,79	2,567	19,150
K	4,45	0,422	0,515
Ca	28,41	1,066	3,340
Mn	0,66	0,162	0,130
Cu	2,52	0,318	0,936
Zn	1,31	0,229	0,590
			100,000

6.5.4 AAÇ-optimum GP için BET Analizi Sonuçları

Altın madeni arıtma çamurundan sentezlenen optimum numunenin yüzey alanı BET yüzey analizi ile tespit edilmiştir. AAÇ-optimum-GP numunesine ait BET analizi grafiği Şekil 6.28'de verilmektedir. Analiz sonuçlarına göre AAÇ-optimum-GP numunesinin yüzey alanı 74,916 m²/g olarak bulunmuştur. Grafik incelendiğinde eğimin 46,109, kesim noktasının 3,768e-01, sabit değer 123,361, R² değerinin ise 0,999 olarak hesaplandığı görülmektedir.

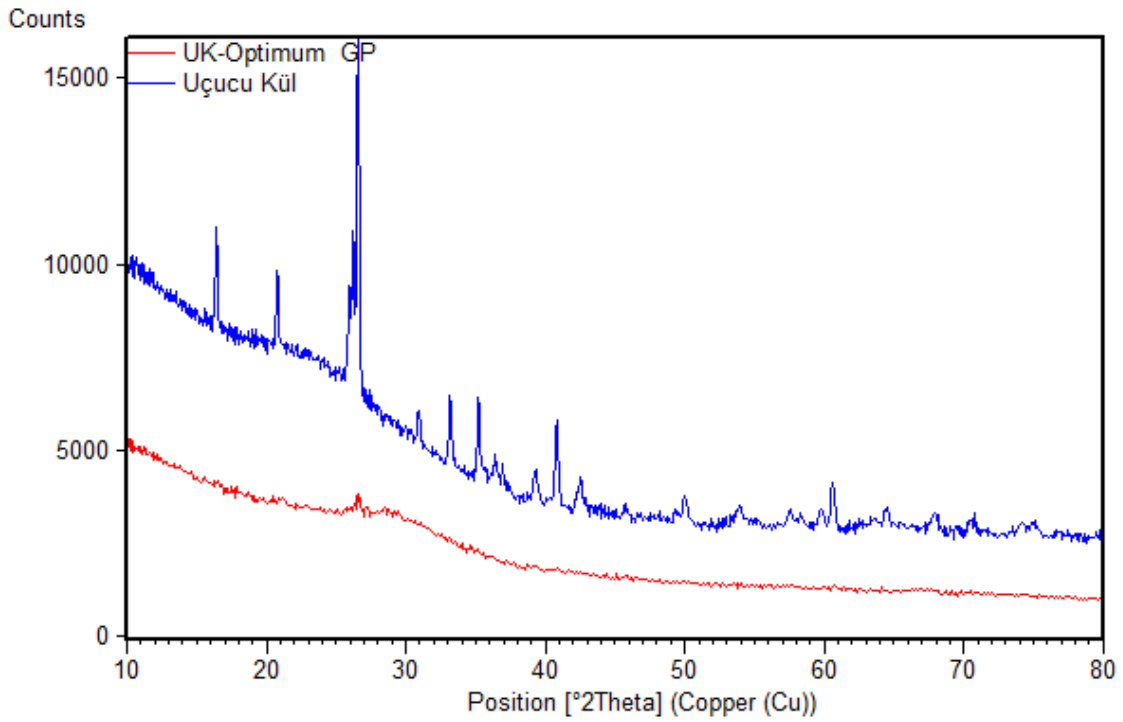


Şekil 6.28 AAÇ-optimum GP numunesine ait BET analizi grafiği

6.6 Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) ile Uçucu Külden Üretilen Optimum Geopolimer Numunesinin Karakterizasyonu

6.6.1 UK-Optimum-GP için XRD Analizi Sonuçları

Uçucu külden sentezlenen optimum geopolimer numunesinin kristal yapısı XRD analizleri ile incelenmiştir. Numune kısaltılmış olarak (UK-Optimum-GP) şeklinde isimlendirilmiştir. XRD diyagramları, oda sıcaklığında 0-80° arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir.



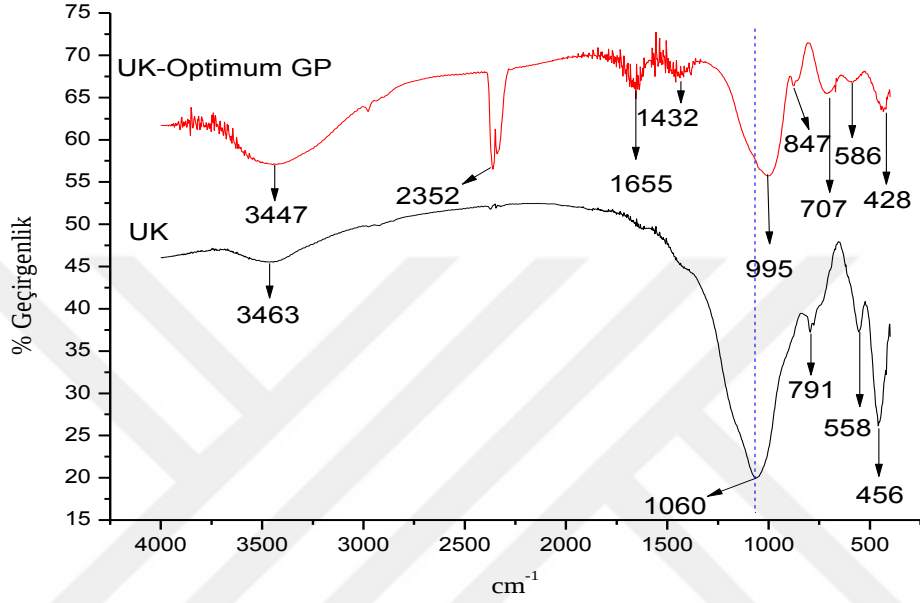
Şekil 6.29 UK-optimum-GP numunesine ait XRD analizi grafiği

Şekil 6.29’da hammadde olarak kullanılan uçucu kül ile sentezlenen optimum geopolimer numunesinin karşılaştırmalı olarak XRD grafikleri verilmiştir. Grafikler incelendiğinde UK-optimum-GP numunesinin uçucu küle oranla tamamen amorfleştiği görülmektedir. Hammadde olarak kullanılan uçucu külden bulunan ve $26,586^\circ$ difraksiyon açısında yer alan 00-033-1161 pdf kodlu silika (SiO_2) ve $35,288^\circ$ difraksiyon açısında yer alan 00-010-0173 pdf kodlu alumina (Al_2O_3) yapılarının tamamen amorfleşmesi geopolimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiğine işaret etmektedir.

6.6.2 UK-Optimum-GP için FT-IR Analizi Sonuçları

Şekil 6.30 ve Tablo 6.22’de uçucu külün ve uçucu kül kullanılarak sentezlenen optimum geopolimer numunesinin FT-IR sonuçları verilmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde 3400 cm^{-1} ve 3460 cm^{-1} civarındaki pikler ile 1650 cm^{-1} civarındaki piklerin yapıdaki hidroksil (-OH) gruplarını ve yüzeyde bulunan boşlukların içine sıkışmış zayıf bağlı su moleküllerinin gerilme titreşimlerini temsil ettiği görülmüştür [56, 57, 63]. Bu bilgidan yola çıkarak UK numunesinde 3447 cm^{-1} dalga sayısında bulunan pikin -OH grubunu temsil ettiği görülmektedir. 1655 cm^{-1} dalga sayısında

bulunan pik H-O-H gerilme titreşimlerini göstermektedir [59]. Uçucu külde 1060 cm^{-1} 'de görülen, UK-Optimum-GP'de ise 995 cm^{-1} dalga sayısına kayan pikler Al-O-Si bağlarını temsil eder ve küçük dalga sayısına doğru olan kayma geopolimer oluşumunu göstermektedir [60, 61]. 950 cm^{-1} ve 1200 cm^{-1} bandı arasında kalan bu bölge aynı zamanda geopolimerin parmak izi bölgesi olarak da adlandırılır [58,59].



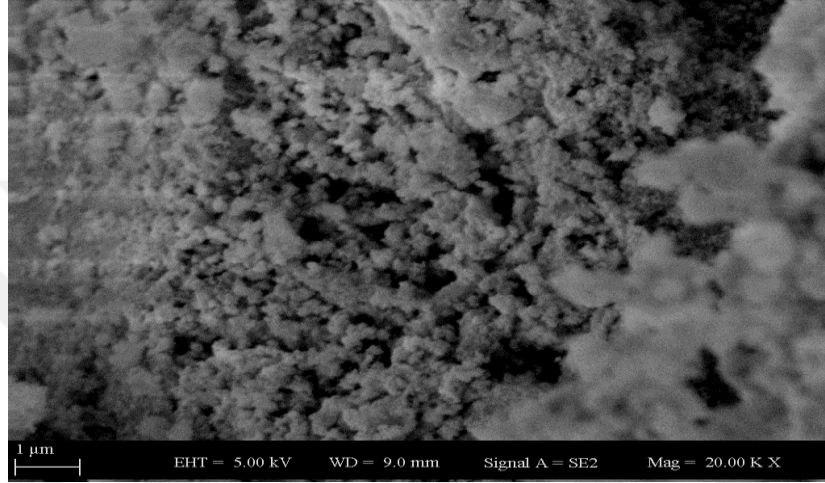
Şekil 6.30 UK ve UK-optimum GP numunelerinin karşılaştırmalı FT-IR sonuçları

Tablo 6.22 UK ve UK-optimum GP numunelerinin dalga sayılarının karşılaştırılması

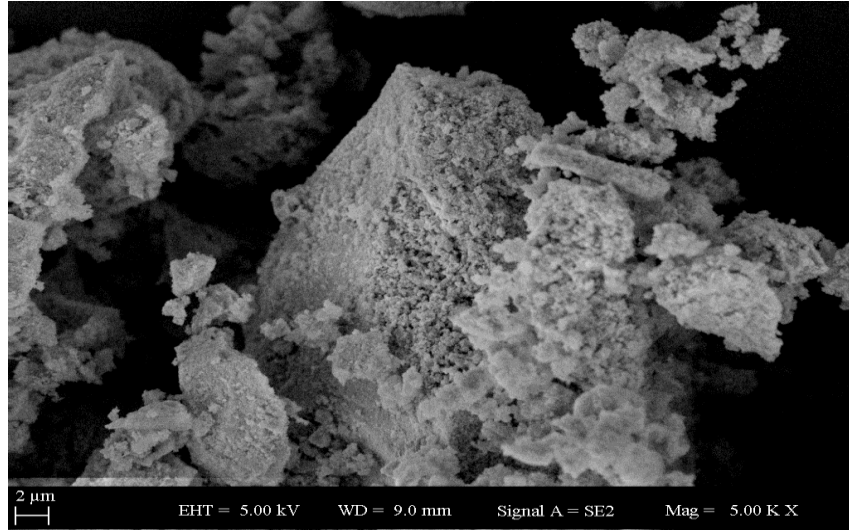
Uçucu kül (cm^{-1})	UK-Optimum geopolimer numunesi (cm^{-1})
3463	3447
-	2352
-	1655
-	1432
1060	995
791	847
-	707
558	586
456	428

6.6.4 UK-optimum GP için SEM Analizi Sonuçları

Uçucu külden sentezlenen ve geopolimerleşme reaksiyonu sonrasında elde edilen optimum numunenin mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Uçucu külden elde edilen optimum numuneye sırasıyla x20.000 ve x5.000 büyütme yapılarak çekilen SEM görüntüleri Şekil 6.31 ve Şekil 6.32’da verilmiştir. Optimum numunenin x20.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri incelendiğinde uçucu külün yapısının gözenekli bir hale geldiği görülmektedir.

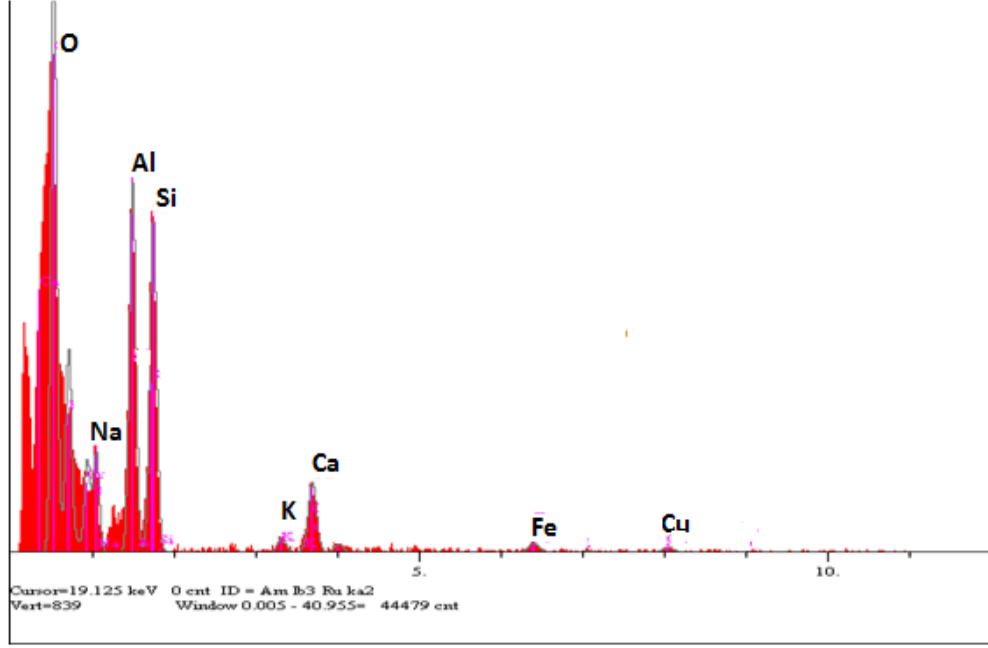


Şekil 6.31 UK- optimum-GP numunesinin x20.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri



Şekil 6.32 UK- optimum-GP numunesinin x5.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri

Uçucu külden sentezlenen optimum numuneninEDX sonuçları Şekil 6.33’de görülmektedir. Sonuçlar kütlece yüzde (%) dağılımı ile Tablo 6.23’de özetlenmiştir.



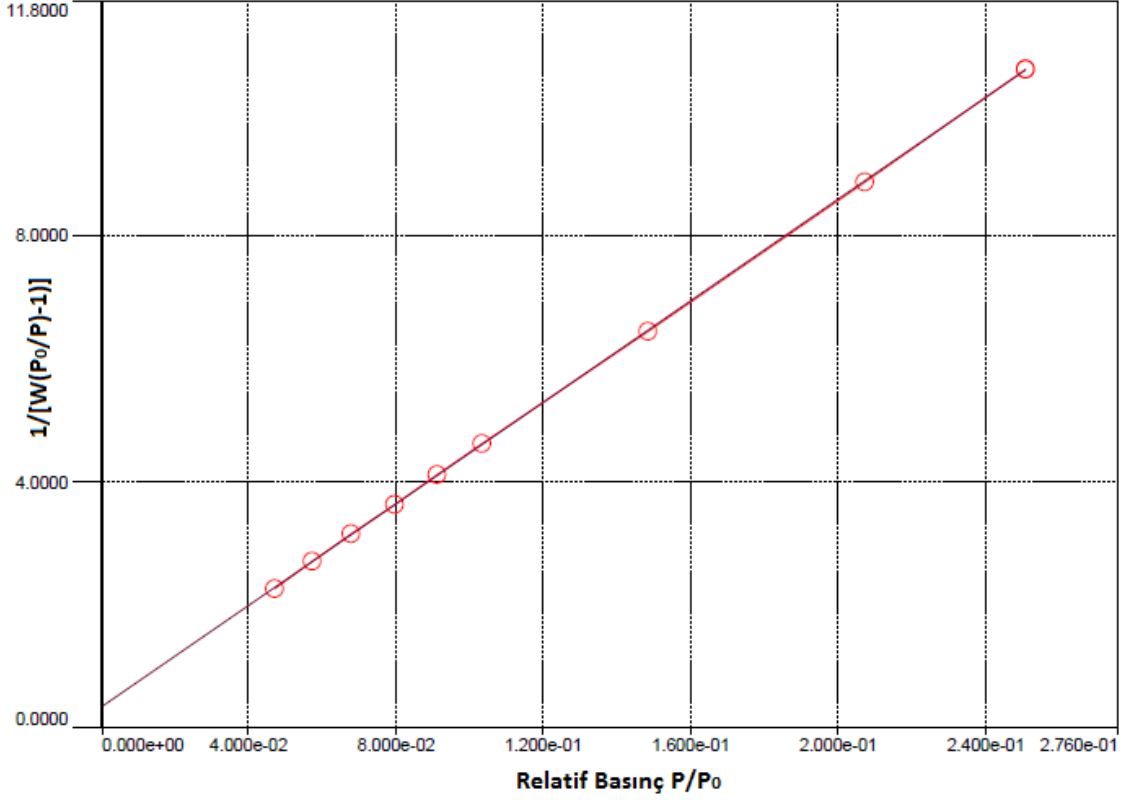
Şekil 6.33 Uçucu külden sentezlenen optimum numuneninEDX sonuçları

Tablo 6.23 UK-optimum GP numunesinin EDX sonuçlarının kütlece (%) dağılımı

Element	Güç (c/s)	Hata 2-sig	Sonuç (kütle %)
O	80,19	1,791	58,282
Na	14,20	0,754	6,042
Al	55,92	1,496	14,715
Si	53,12	1,458	14,572
K	2,78	0,333	0,713
Ca	13,52	0,735	3,534
Fe	2,23	0,298	1,090
Cu	1,27	0,226	1,052
			100,000

6.6.5 UK-optimum GP için BET Analizi Sonuçları

Uçucu külden sentezlenen optimum numunenin yüzey alanı BET yüzey analizi ile tespit edilmiştir. UK-optimum GP numunesine ait BET analizi grafiği Şekil 6.34’de verilmektedir.



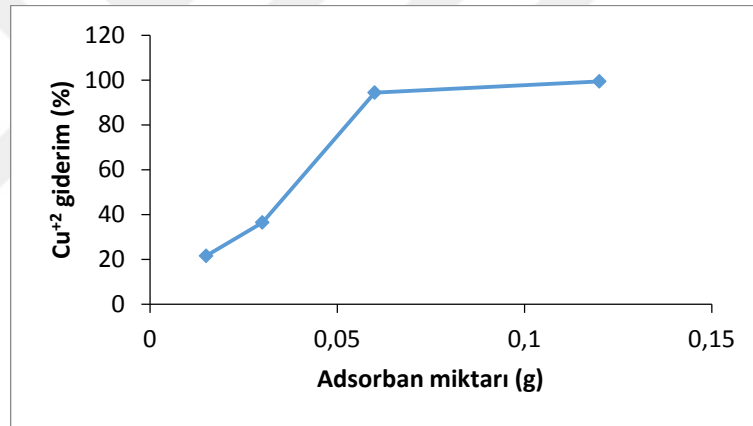
Şekil 6.34 UK-optimum GP numunesine ait BET analizi grafiği

Analiz sonuçlarına göre UK-Optimum-GP numunesinin yüzey alanı 83,941 m²/g olarak bulunmuştur. Grafik incelendiğinde eğimin 41,139, kesim noktasının 3,491e-01, sabit değer 118,826, R² değerinin ise 0,999 olarak hesaplandığı görülmektedir.

6.7 AAÇ-Optimum-GP ile Gerçekleştirilen Cu^{+2} Adsorpsiyonu Sonuçları

6.7.1 Adsorban Miktarının Cu^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

AAÇ-Optimum-GP miktarının birim ağırlık başına adsorplanan Cu^{+2} iyon miktarına etkisi % giderim verimi olarak 60 mg/L başlangıç metal derişiminde, 120 dk temas süresinde, oda sıcaklığında, pH 4'te ve adsorban miktarı 0,015g/50 mL ile 0,12 g/50 mL aralığında incelenmiştir. Adsorpsiyonun belli bir değere kadar adsorban miktarı arttıkça arttığı ve sonra sabit bir değere ulaştığı Şekil 6.35'de görülmektedir. Bu değerden sonra adsorban artışı adsorpsiyonu etkilememektedir. AAÇ-Optimum-GP kullanılarak gerçekleştirilen Cu^{+2} adsorpsiyonunda maksimum giderim verimi %99,39 olarak bulunmuştur.



Şekil 6.35 AAÇ-Optimum-GP miktarının Cu^{+2} adsorpsiyonuna etkisi

Literatür çalışmaları incelendiğinde altın madeni atık çamuru bazlı geopolimerin daha önce üretilmediği tespit edilmiştir. Bu nedenle başka hammaddeler kullanılarak üretilen geopolimerler ile yapılan Cu^{+2} adsorpsiyonu çalışmalarının sonuçları araştırılmıştır.

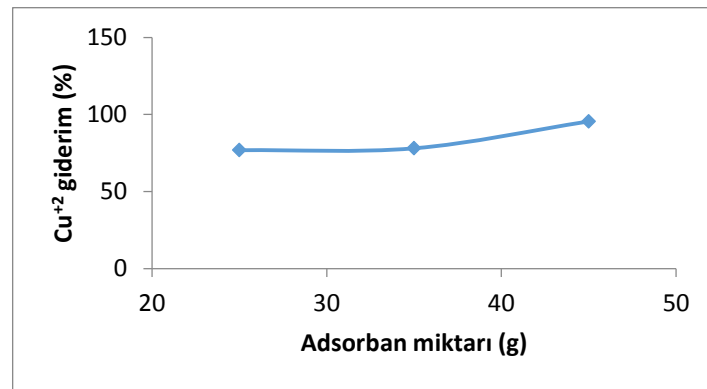
Onutai ve arkadaşları (2018), metakaolin kullanarak sentezledikleri geopolimerleri adsorban olarak kullandıkları çalışmalarında sulardan ağır metal giderimini incelemişlerdir. 120 dakika boyunca oda sıcaklığında gerçekleştirdikleri çalışmada adsorban miktarı 0,02g /40 mL ve 0,14 g/40 mL aralığında değişmiştir.

Adsorban miktarı arttıkça Cu^{+2} adsorpsiyon veriminin %23,41'den %95,72'ye yükseldiği gözlemlenmiş ve en yüksek verime 0,14 g/40mL'de ulaşılmıştır [64].

Ge ve arkadaşları (2015), çalışmalarında sentezledikleri metakaolin bazlı geopolimerleri Cu^{+2} gideriminde kullanmışlardır. Yapılan çalışma incelendiğinde 50 mg/L konsantrasyonunda bulunan Cu^{+2} çözeltisinin % giderim veriminin 0,3 g/L'den 1,8 g/L'ye artan geopolimer dozu ile %19,78'den %96,49'a yükseldiği gözlenmektedir. Geopolimer dozu arttıkça adsorplanma veriminin artmasının adsorpsiyon işleminde kullanılan aktif yüzey alanlarının artmasına bağlı olduğu belirtilmiştir [65]. Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için, adsorpsiyon verimi, spesifik yüzey alanı artışına bağlı olarak artmaktadır. Bu nedenle kullanılacak olan adsorbanların geniş yüzey alanına sahip olması istenmektedir. Adsorban miktarının artışı yüzey alanında da artışı sağladığı için birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı artmaktadır [45].

6.7.2 Sıcaklığın Cu^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Altın madeni arıtma çamurundan üretilen geopolimer kullanılarak yapılan Cu^{+2} adsorpsiyonunda sıcaklığın, adsorban başına adsorplanan iyon etkisini belirlemek için 60 mg/L başlangıç konsantrasyonunda pH değeri 4'te, temas süresi 120 dakika ve adsorban miktarı 0,05g /50 mL olacak şekilde 25 °C, 35 °C, 45 °C sıcaklıklarında deneyler yürütülmüştür. Şekil 6.36'da (%) giderim verimleri gösterilmektedir. Grafikler incelendiğinde Cu^{+2} gideriminin 25 °C ve 35 °C'de sabit kaldığı, 35 °C'den sonra ise sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Bu durum Cu^{+2} adsorpsiyonun endotermik olduğu gösterir.



Şekil 6.36 Sıcaklığın Cu^{+2} adsorpsiyonuna etkisi

Cu^{+2} adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalar incelendiğinde adsorpsiyonun endotermik olduğu görülmektedir. Arslanoğlu (2017), çalışmasında mermer atıkları kullanarak sulu çözeltilerden Cu^{+2} giderimi yapmıştır. Çalışmaların sonuçları ve sıcaklık ile adsorpsiyon verimi değişimi incelendiğinde adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu ($H^\circ=12.88 \text{ kJ/mol}$) görülmektedir [66].

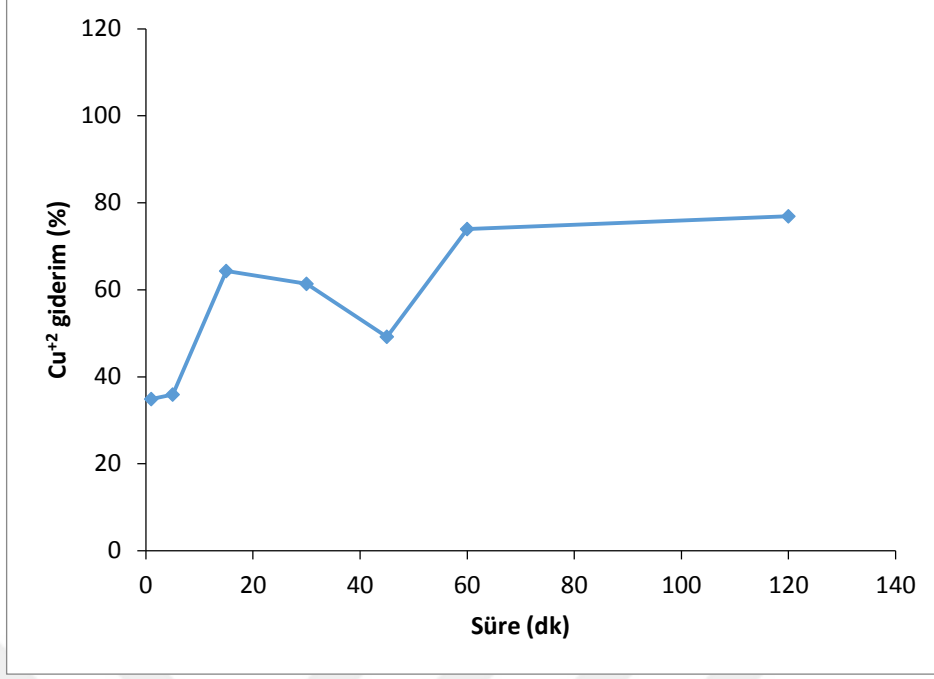
Aynı şekilde Mobasherpour ve arkadaşları (2014), karbon nano-tüpler kullanarak sulu çözeltilerden Cu^{+2} adsorpsiyonunu, termodinamik ve kinetik karakterizasyonunu inceledikleri çalışmalarında bakır adsorpsiyonunun endotermik olduğunu belirtmişlerdir [67].

Onutai ve arkadaşları (2018), metakaolin bazlı geopolimerlerden oluşan adsorbanları kullanarak gerçekleştirdikleri Cu^{+2} adsorpsiyon çalışmalarında sıcaklığın adsorpsiyona etkisini incelemek için 25°C , 35°C ve 45°C olmak üzere üç farklı sıcaklık denemişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda sıcaklık artışının Cu^{+2} adsorpsiyonu veriminde artış sağladığı görülmüştür [64].

6.7.3 Temas süresinin Cu^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Temas süresinin adsorban başına adsorplanan Cu^{+2} etkisini belirlemek için 60 mg/L başlangıç konsantrasyonunda pH değeri 4'te, adsorban miktarı $0,05 \text{ g} / 50 \text{ mL}$ olacak şekilde 25°C sıcaklıkta ve temas süresi 1-120 dakika aralığında deneyler yürütülmüştür. Şekil 6.37'de Cu^{+2} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi gösterilmektedir. Temas süresi ilerledikçe adsorpsiyon veriminin sabit bir değere ulaştığı görülmektedir. AÇ-Optimum-GP için maksimum % giderime 120 dakikada ulaşılmıştır ve %76,88 olarak bulunmuştur.

Temas süresinin geopolimer adsorbanı kullanılarak gerçekleştirilen Cu^{+2} adsorpsiyonuna etkisi literatür çalışmalarında incelenmiştir. Onutai ve arkadaşları (2018), çalışmalarında temas süresinin Cu^{+2} adsorpsiyonuna etkisini incelemiş ve maksimum verim için ortalama temas süresini 120 dakika olarak belirlemişlerdir [64].



Şekil 6.37 Temas süresinin Cu⁺² adsorpsiyonuna etkisi

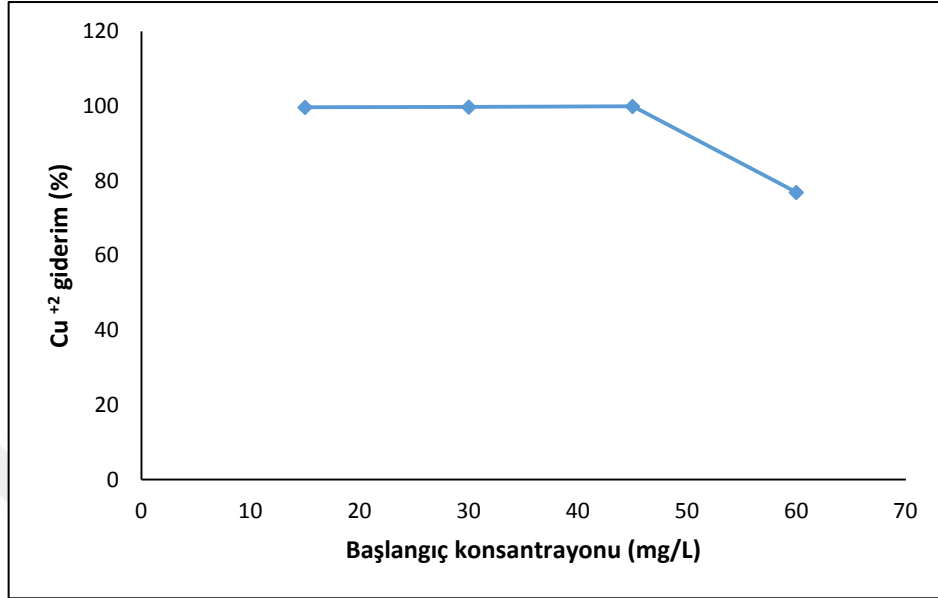
Duan ve arkadaşlarının (2016) çalışması incelendiğinde demir madeni atığı ve uçucu kül kullanarak sentezlenen geopolimerlerin atık sulardan Cu⁺² adsorpsiyonunda kullanıldıkları görülmektedir. 100 mg /L konsantrasyonunda kullanılan başlangıç çözeltisi 20 °C sıcaklıkta, 3 g geopolimer ile pH 5'te 10-200 dakika arasında adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda en uygun ortalama temas süresi 70 dakika olarak belirlenmiştir [68].

6.7.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Cu⁺² Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Başlangıç Cu⁺² konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek için pH 4'te, 120 dakika temas süresinde, 0,05 g /50 mL adsorban miktarında, Cu⁺² derişimi 15-60 mg/L aralığında olacak şekilde deneyler yürütülmüştür. Deney sonuçları Şekil 6.38'de verilmektedir.

Şekil 6.38 incelendiğinde başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon giderim yüzdesinin düştüğü görülmektedir. Adsorban miktarı sabit olduğu için ortamdan adsorbe edilebilecek miktar değişmemektedir. Başlangıç konsantrasyonu artışıyla

birlikte ortamda bulunan iyon miktarı artmakta ancak adsorplama kapasitesi sabit kalmaktadır. Bu nedenle % giderim veriminde düşme gözlenir.



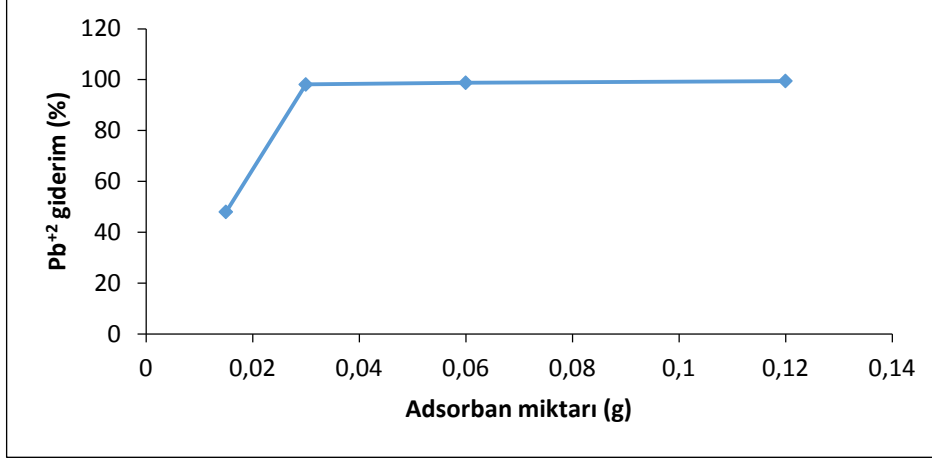
Şekil 6.38 Başlangıç konsantrasyonunun Cu⁺² adsorpsiyonuna etkisi

6.8 AAÇ-Optimum-GP ile Gerçekleştirilen Pb⁺² Adsorpsiyonu Sonuçları

6.8.1 Adsorban Miktarının Pb⁺² Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Adsorban miktarının birim ağırlık başına adsorplanan Pb⁺² iyon miktarına etkisi % giderim verimi olarak 60 mg/L başlangıç metal derişimlerinde, 120 dk temas süresinde, oda sıcaklığında, pH 4'te ve adsorban miktarı 0,015g/50 mL ile 0,12 g/50 mL aralığında incelenmiştir.

Adsorpsiyonun belli bir değere kadar adsorban miktarı arttıkça artışı ve sonra sabit bir değere ulaştığı Şekil 39'da görülmektedir. Bu değerden sonra adsorban artışı adsorpsiyonu etkilememektedir. AAÇ-Optimum-GP kullanılarak gerçekleştirilen Pb⁺² adsorpsiyonunda maksimum giderim verimi %99.47 olarak bulunmuştur.



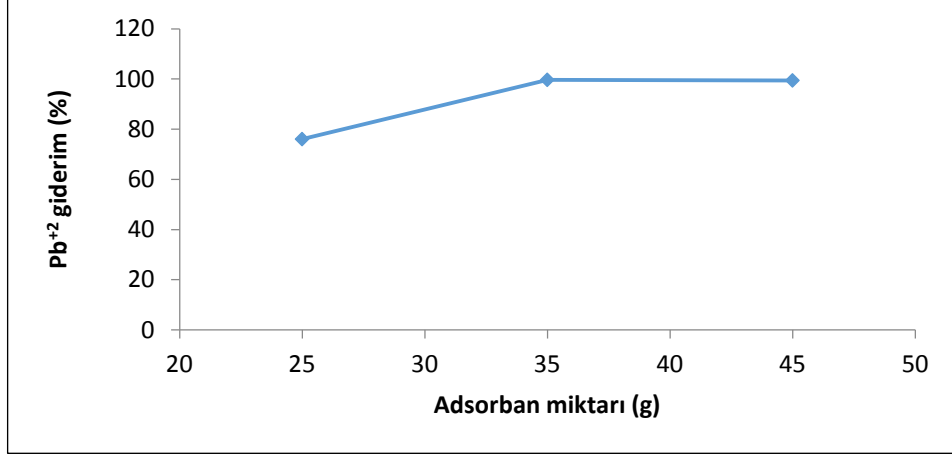
Şekil 6.39 Adsorban miktarının Cu⁺² adsorpsiyonuna etkisi

Literatür çalışmaları incelendiğinde altın madeni arıtma çamuru ile gerçekleştirilen geopolimer üretimine rastlanmadığı için farklı hammaddelerden üretilen geopolimerlerin Pb⁺² adsorpsiyonu üzerine olan etkileri incelenmiştir.

Panda ve arkadaşları (2018), pirofilit madeni atıkları kullanarak elde ettikleri geopolimerleri adsorban olarak kullanarak gerçekleştirdikleri, sulardan ağır metal giderimi çalışmasında Pb⁺² iyon giderimi belli bir miktara kadar adsorban miktarı arttıkça artmıştır. Adsorpsiyon çalışması 0,5 g-3,5 g adsorban miktarı aralığında, 10 mg/L çözelti varlığında ve 308 K sıcaklıkta 1 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda 2.5 g adsorban miktarına kadar adsorpsiyonun artış gösterdiği sonrasında ise sabit bir değere ulaştığı görülmektedir [69].

6.8.2 Sıcaklığın Pb⁺² Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

AAÇ-Optimum-GP kullanılarak yapılan Pb⁺² adsorpsiyonunda sıcaklığın, adsorban başına adsorplanan Pb⁺² iyonlarına etkisini belirlemek için 60 mg/L başlangıç konsantrasyonunda pH değeri 4'te, temas süresi 120 dakika ve adsorban miktarı 0,02g/50 mL olacak şekilde 25, °C 35 °C, 45 °C sıcaklıklarında deneyler yürütülmüştür. Deney sonuçları Şekil 6.40'da % giderim verimleri olarak gösterilmektedir. Grafikler incelendiğinde Pb⁺² gideriminin 25 °C'den 35 °C'ye kadar sıcaklıkla arttığı, 35 °C'den sonra ise sabit kaldığı görülmektedir.



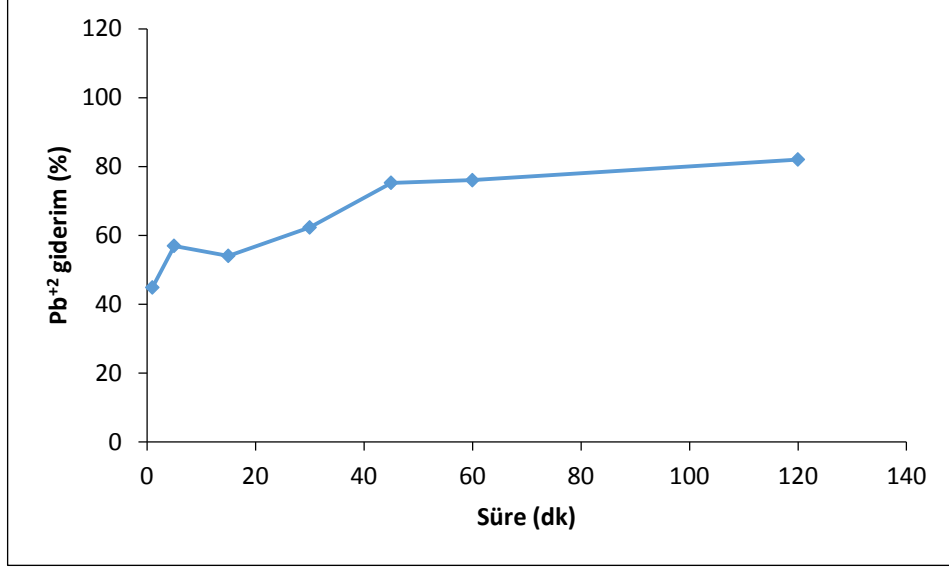
Şekil 6.40 Sıcaklığın Pb²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

Literatür kaynakları incelendiğinde sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için çeşitli çalışmalar yapıldığı görülmektedir.

Onutai ve arkadaşları (2018), çalışmalarında metakaolin bazlı geopolimerler sentezleyerek Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ ve Ni²⁺ adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Çalışma sonucunda artan sıcaklığın tüm ağır metaller için adsorpsiyonu arttırdığı görülmüştür. Pb²⁺ iyonu içinse bu durum 25°C'den 45°C'ye çıkıldığında adsorpsiyon veriminin %100'e kadar arttığı şeklinde gözlemlenmiştir [64].

6.8.3 Temas Süresinin Pb²⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Temas süresinin AAÇ-Optimum-GP başına adsorplanan Pb²⁺ üzerine etkisini belirlemek için 60 mg/L başlangıç konsantrasyonunda pH değeri 4'te, adsorban miktarı 0,02g /50 mL olacak şekilde 25 °C sıcaklıkta ve temas süresi 1-120 dakika arasında olacak şekilde deneyler yürütülmüştür. Şekil 6.41'de Pb²⁺ adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi gösterilmektedir. Temas süresi ilerledikçe adsorpsiyon veriminin sabit bir değere ulaştığı görülmektedir. Belirtilen şartlarda gerçekleştirilen çalışmada AAÇ-Optimum-GP için maksimum % giderime 120 dakikada ulaşılmıştır ve % 82,05 olarak bulunmuştur.

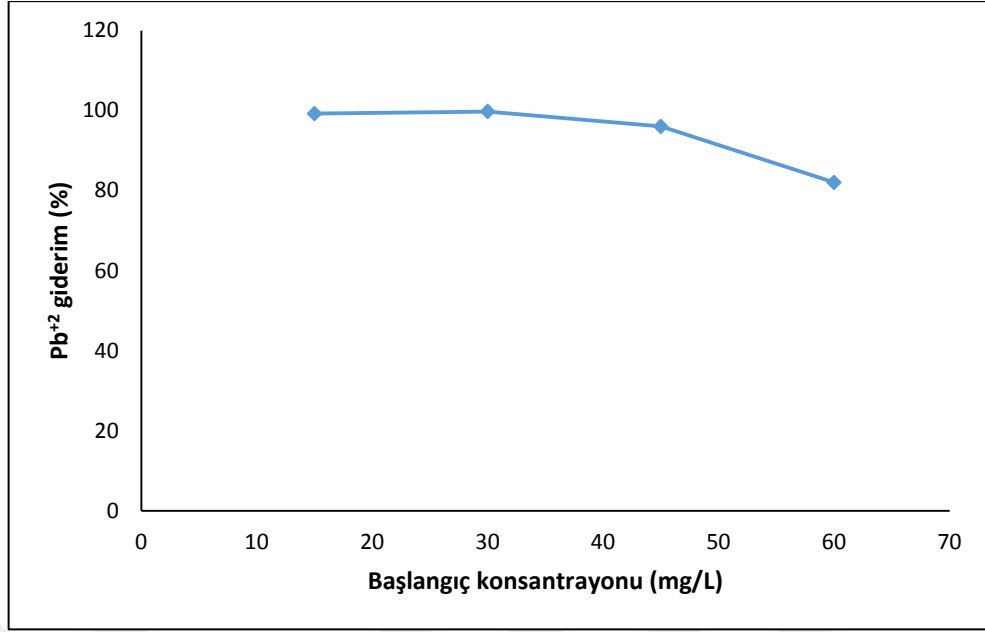


Şekil 6.41 Temas süresinin Pb²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

Trivunac ve arkadaşları (2016), sentezledikleri metakaolin bazlı geopolimerlerin Pb²⁺ adsorpsiyonu özelliklerini inceledikleri çalışmalarında temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin araştırmışlardır. Çalışmanın ilk 20 dakikasında adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleşirken 20 dakikadan sonra hızı yavaşlamakta ve sabit bir seviyeye ulaşmaktadır. Bu durum geopolimer yüzeyindeki mikropor ve mezoporlarda meydana gelen iyon değişiminin ilk 20 dakika sonrasında yavaşladığı ve adsorpsiyonun iç katmanlara geçtiği için adsorpsiyon hızının yavaşlamasıyla açıklanmıştır [70].

6.8.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Pb²⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Başlangıç Pb²⁺ konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek için pH 4'te, 120 dakika temas süresinde, 0,02 g /50 mL adsorban miktarında, Pb²⁺ derişimi 15-60 mg/L aralığında olacak şekilde deneyler yürütülmüştür. Deney sonuçları Şekil 6.42'de verilmektedir. Şekil 6.46 başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon % giderimin düştüğünü göstermektedir.



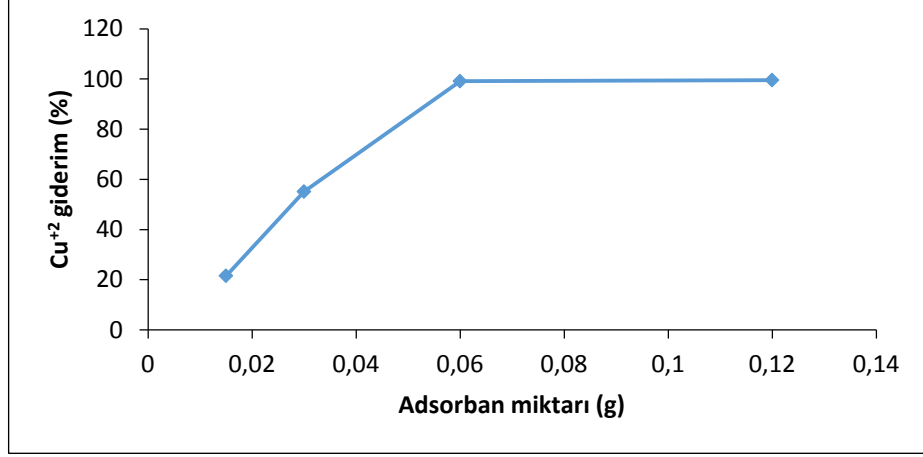
Şekil 6.42 Başlangıç konsantrasyonunun Pb²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

6.9 UK-Optimum-GP ile Gerçekleştirilen Cu²⁺ Adsorpsiyonu Sonuçları

6.9.1 Adsorban Miktarının Cu²⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Adsorban miktarının birim ağırlık başına adsorplanan Cu²⁺ iyon miktarına etkisi % giderim verimi olarak 60 mg/L başlangıç metal derişiminde, 120 dk temas süresinde, oda sıcaklığında, pH 4'te ve adsorban miktarı 0,015g/50 mL ile 0,12 g/50 mL aralığında incelenmiştir.

Adsorpsiyonun belli bir değere kadar adsorban miktarı arttıkça artığı ve sonra sabit bir değere ulaştığı Şekil 6.43'de görülmektedir. Bu değerden sonra adsorban artışı adsorpsiyonu etkilememektedir. UK-Optimum-GP kullanılarak gerçekleştirilen Cu²⁺ adsorpsiyonunda maksimum giderim verimi %99,57 olarak bulunmuştur.



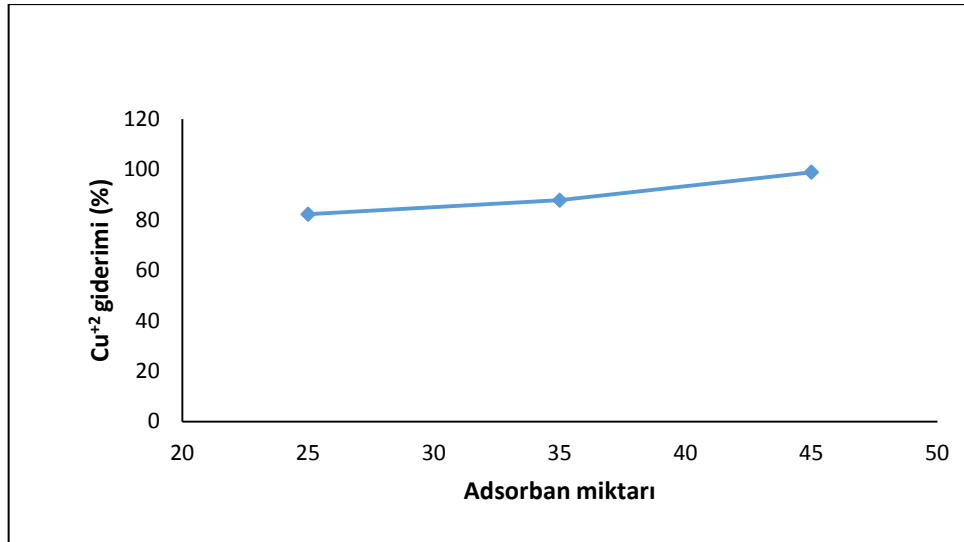
Şekil 6.43 Adsorban miktarının Cu^{+2} adsorpsiyonuna etkisi

Uçucu kül bazlı geopolimerler kullanılarak yapılan Cu^{+2} adsorpsiyonu ile ilgili literatür çalışmalarında da benzer sonuçlara ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Onutai ve arkadaşları (2018), yaptıkları çalışmada ürettikleri uçucu kül bazlı geopolimerleri adsorban olarak kullanmış ve Cu^{+2} iyonunun 25 °C’de, 20 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ve pH 6’da gerçekleştirilen adsorpsiyonuna 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,10, 0,12, ve 0,14 g/40 mL oranlarında adsorban ilavesinin etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar incelendiğinde adsorban miktarı arttıkça % adsorpsiyon veriminin %54,14’ten %89,18’e yükseldiği görülmektedir. Çalışmada, adsorpsiyon için en uygun adsorban dozunun 0,14 g/40mL’de bulunduğu tespit edilmiştir [71].

6.9.2 Sıcaklığın Cu^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Uçucu kül bazlı geopolimer kullanılarak yapılan Cu^{+2} adsorpsiyonunda sıcaklığın, adsorban başına adsorplanan iyon etkisini belirlemek için 60 mg/L başlangıç konsantrasyonunda pH değeri 4’te, temas süresi 120 dakika ve adsorban miktarı 0,05g /50 mL olacak şekilde 25 °C, 35 °C, 45 °C sıcaklıklarında deneyler yürütülmüştür. Şekil 6.48’de % giderim verimleri gösterilmektedir. Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun endotermik olduğu görülmüştür. Şekil 6.44’de yeralan sonuçlar incelendiğinde Cu^{+2} gideriminin sıcaklıkla arttığı ve literatür verileriyle uyumlu sonuçlar elde edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.44 Sıcaklığın Cu²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

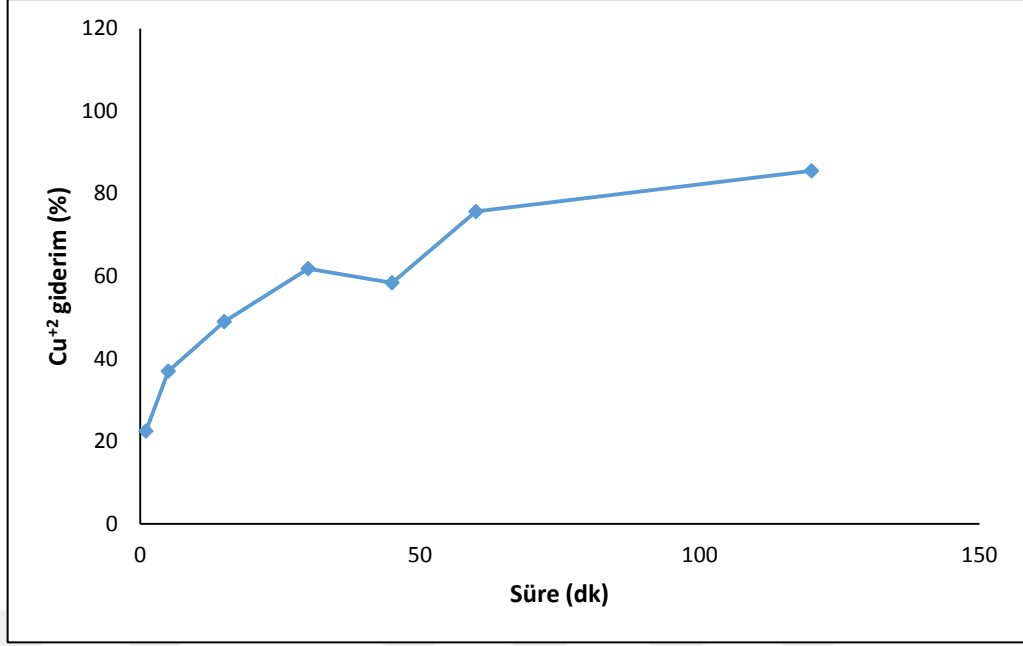
Al-Harashsheh ve arkadaşları (2015); çalışmalarında sıcaklığın Cu²⁺ adsorpsiyonuna olan etkisini incelemişler ve 2 g/L geopolimer ilavesinde, pH 6'da sabit iken 25 °C, 35°C ve 45 °C olarak değişen sıcaklıklarda Cu²⁺ adsorpsiyonu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmanın sonunda Cu²⁺ adsorpsiyon veriminin sıcaklık arttıkça arttığı ve 45 °C'de %93,91'e ulaştığı görülmüştür.

Aynı zamanda Panday ve arkadaşları da yapmış oldukları çalışmada 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarında yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda Cu²⁺ adsorpsiyonunun sıcaklık artışıyla arttığı bulgusunu elde etmişlerdir.

Literatür çalışmalarıyla da desteklendiği gibi metal adsorpsiyon veriminin artışı sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak ilerlemektedir [72, 73].

6.9.3 Temas Süresinin Cu²⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Temas süresinin UK-Optimum-GP adsorbanı başına adsorplanan Cu²⁺ etkisini belirlemek için 60 mg/L başlangıç konsantrasyonunda pH değeri 4'te, adsorban miktarı 0,05g/50 mL olacak şekilde 25 °C sıcaklıkta ve temas süresi 1-120 dakika aralığında deneyler yürütülmüştür. Şekil 6.45'de Cu²⁺ adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi gösterilmektedir. Temas süresi ilerledikçe adsorpsiyon veriminin sabit bir değere ulaştığı görülmektedir. UK-Optimum-GP için maksimum % giderime 120 dakikada ulaşılmıştır ve % 85,51 olarak bulunmuştur.

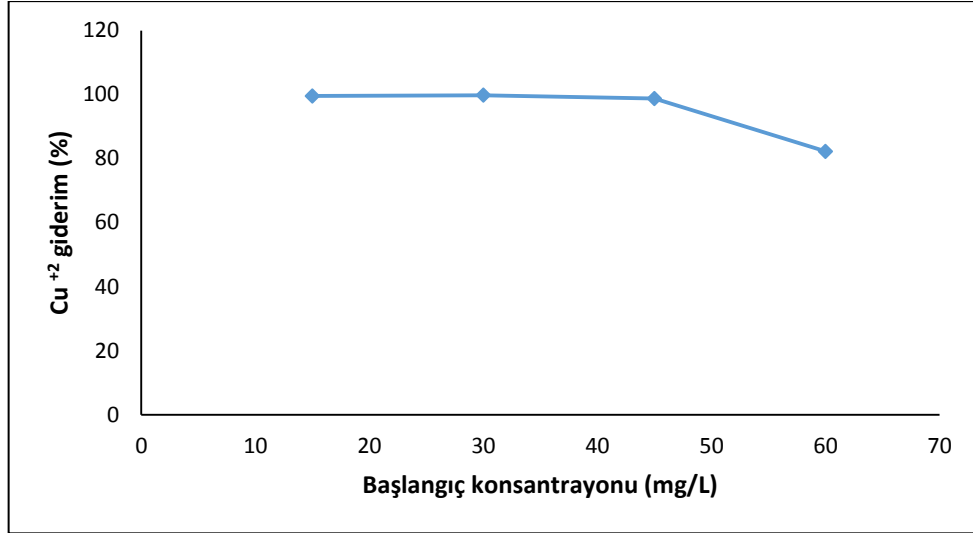


Şekil 6.45 Temas süresinin Cu²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

Al-Harashsh et al. (2015), yapmış oldukları çalışmada uçucu kül bazlı geopolimerleri Cu²⁺ gideriminde kullanmışlardır. Çalışmada adsorpsiyona temas süresinin etkisini incelemek için 5 dakika ve 180 dakika arasında adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışma boyunca pH 6, konsantrasyon 100 mg/L ve geopolimer dozu da 2 g/L olacak şekilde sabit tutulmuştur. Cu²⁺ adsorpsiyonu ilk 15 dakikada hızlı bir artış gösterirken daha sonrasında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir [74].

6.9.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Cu²⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Başlangıç Cu²⁺ konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek için pH 4'te, 120 dakika temas süresinde, 0,05 g /50 mL adsorban miktarında, Cu²⁺ derişimi 15-60 mg/L aralığında olacak şekilde deneyler yürütülmüştür. Deney sonuçları Şekil 6.46'da verilmektedir. Şekil 6.50 incelendiğinde başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon % giderimin düştüğü görülmektedir.



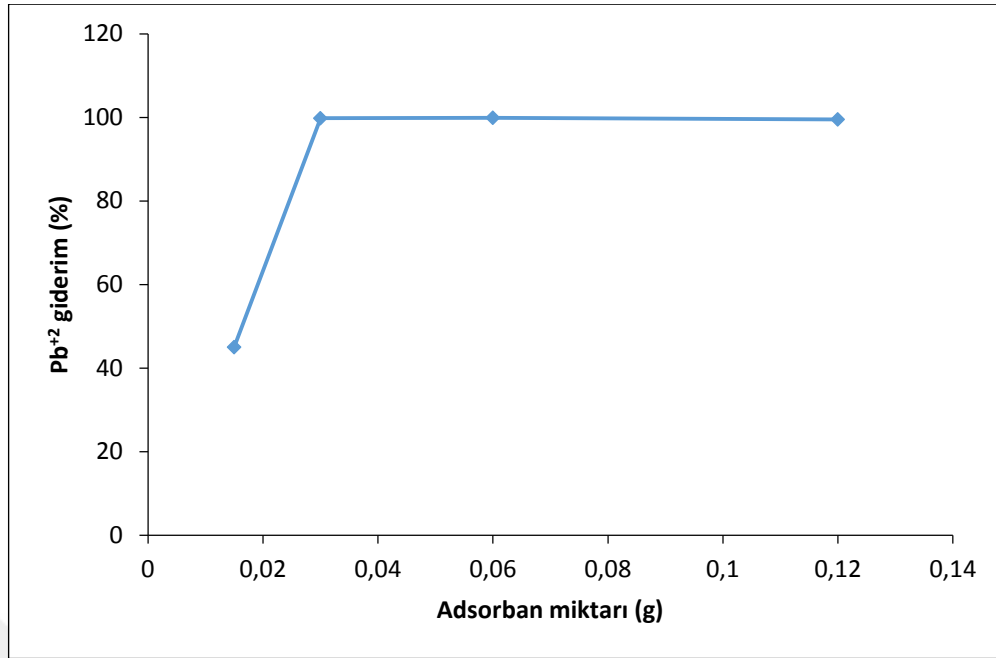
Şekil 6.46 Başlangıç konsantrasyonunun Cu²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

Duan ve arkadaşlarının (2016) yürüttükleri çalışmada uçucu kül bazlı geopolimerler Cu²⁺ adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon verimine başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelendiği çalışmada 20 °C'de pH 5'te 3.0 g/L adsorban miktarında, başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L ve 200 mg/L arasında değişen çözeltilerde Cu²⁺ adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada konsantrasyon artışının adsorpsiyon verimini ters orantılı olarak etkilediği görülmüş ve konsantrasyon arttıkça adsorpsiyon verimi azalmıştır [68].

6.10 UK-Optimum-GP ile Gerçekleştirilen Pb²⁺ Adsorpsiyonu Sonuçları

6.10.1 Adsorban Miktarının Pb²⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

UK-Optimum-GP ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında, adsorban miktarının birim ağırlık başına adsorplanan Pb²⁺ iyon miktarına etkisi % giderim verimi olarak 60 mg/L başlangıç metal derişimlerinde, 120 dk temas süresinde, oda sıcaklığında, pH 4'te ve adsorban miktarı 0,015g/50 mL ile 0,12 g/50 mL aralığında olacak şekilde incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 6.47'de gösterilmektedir. Şekil 6.50 incelendiğinde adsorpsiyonun önce artış gösterdiği belli bir değere ulaştıktan sonra ise sabit kaldığı gözlenmiştir. UK-GP kullanılarak gerçekleştirilen Pb²⁺ adsorpsiyonunda maksimum giderim verimi %99,50 olarak bulunmuştur.

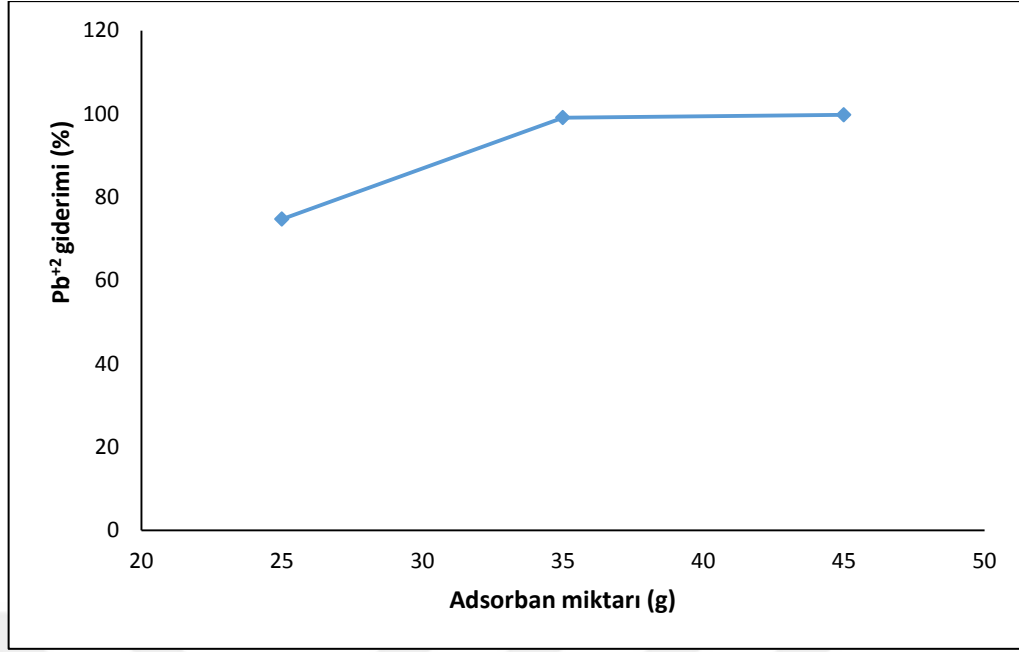


Şekil 6.47 Adsorban miktarının Pb²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

Novais ve arkadaşlarının (2016) çalışmasında uçucu kül bazlı geopolimerlerin Pb²⁺ adsorpsiyonunda kullanılması incelenmektedir. 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda ve pH 5'te gerçekleştirilen çalışmada adsorban dozu 1g/L ile 0,4 g/L arasında değişmektedir. Adsorpsiyon 3 g/L geopolimer ilavesine kadar artarak devam ederken bu değerden sonra sabit bir seviyeye ulaşmıştır. Bu durum başlangıçta adsorban artışının yüzey artışı sağladığı için adsorpsiyon olayını hızlandırdığı daha sonrasında ise yeterli seviyeye ulaştığını ve sabit kaldığını göstermektedir [75].

6.10.2 Sıcaklığın Pb²⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

UK-Optimum-GP kullanılarak yapılan Pb²⁺ adsorpsiyonunda sıcaklığın, adsorban başına adsorplanan Pb²⁺ iyonlarına etkisini belirlemek için 60 mg/L başlangıç konsantrasyonundapH değeri 4'te, temas süresi 120 dakika ve adsorban miktarı 0,02g /50 mL olacak şekilde 25°C, 35°C, 45°C sıcaklıklarında deneyler yürütülmüştür. Deney sonuçları Şekil 6.48'de % giderim verimleri olarak gösterilmektedir. Grafikler incelendiğinde Pb²⁺ gideriminin 25 °C'den 35 °C'ye kadar sıcaklıkla arttığı, 35 °C'den sonra ise sabit kaldığı görülmektedir.

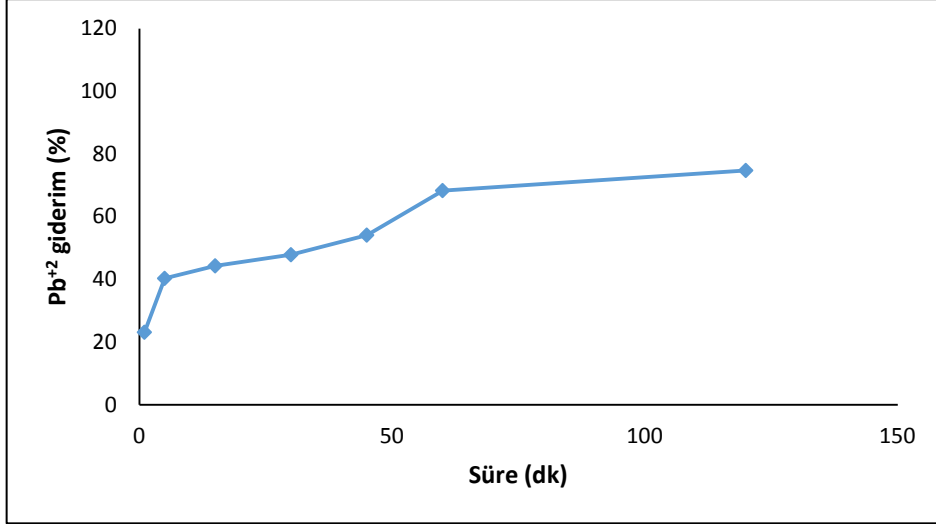


Şekil 6.48 Sıcaklığın Pb²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

Al-Zboon ve arkadaşlarının (2011) çalışmalarında uçucu kül bazlı geopolimer kullanarak gerçekleştirilen adsorpsiyona sıcaklığın etkisinin incelemiştir. 25°C ve 45°C arasındaki sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda birim adsorban başına adsorplanan miktarların sıcaklık artışıyla 63,42 mg/g'dan 67,75 mg/g'a yükseldiği görülmüştür [76].

6.10.3 Temas Süresinin Pb²⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

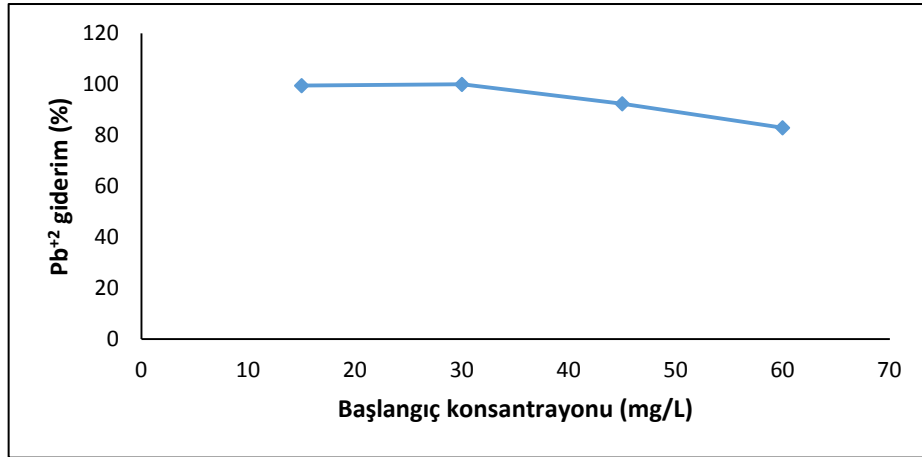
Temas süresinin UK-Optimum-GP başına adsorplanan Pb²⁺ üzerine etkisini belirlemek için 60 mg/L başlangıç konsantrasyonunda pH değeri 4'te, adsorban miktarı 0,02g /50 mL olacak şekilde 25 °C sıcaklıkta ve temas süresi 1-120 dakika arasında olacak şekilde deneyler yürütülmüştür. Şekil 6.49'da Pb²⁺ adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi gösterilmektedir. Temas süresi ilerledikçe adsorpsiyon veriminin sabit bir değere ulaştığı görülmektedir. Belirtilen şartlarda gerçekleştirilen çalışmada UK-Optimum-GP için maksimum giderim yüzdesine 120 dakikada ulaşılmıştır ve % 74,75 olarak bulunmuştur.



Şekil 6.49 Temas süresinin Pb²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

6.10.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Pb²⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Başlangıç Pb²⁺ konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek için pH 4'te, 120 dakika temas süresinde, 0,02 g /50 mL adsorban miktarında, Pb²⁺ derişimi 15-60 mg/L aralığında olacak şekilde deneyler yürütülmüştür. Deney sonuçları Şekil 6.50'de verilmektedir. Şekil 6.50 UK-Optimum-GP ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda, başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon % giderimin düştüğünü göstermektedir.



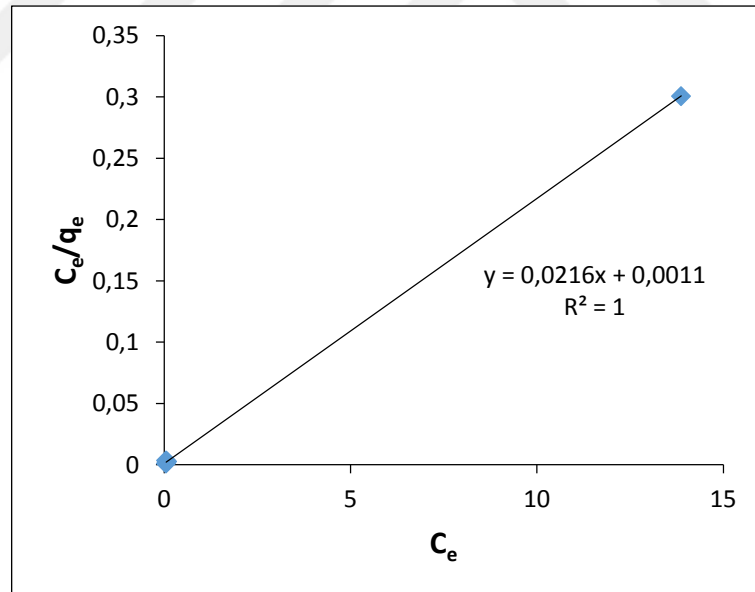
Şekil 6.50 Başlangıç konsantrasyonunun Pb²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

6.11 Adsorpsiyon Deneylerinden Elde Edilen Verilere Göre İzoterm İncelemeleri

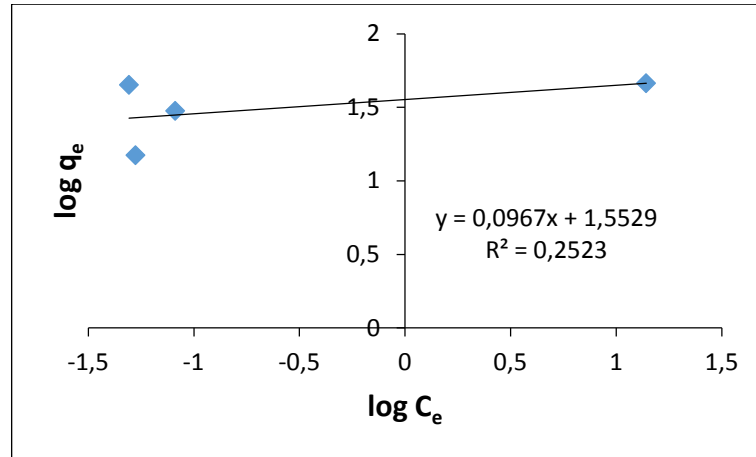
6.11.1 AAÇ-Optimum-GP ile Cu⁺² Giderimine Ait Adsorpsiyon İzotermi

AAÇ-Optimum-GP adsorbanı kullanılarak yürütülen Cu⁺² adsorpsiyonu çalışmalarında adsorpsiyon izotermi belirlenmesinde 25 °C'de, pH 4'te, 120 dak'lık temas süresinde ve farklı başlangıç konsantrasyonlarında (15, 30, 45 ve 60 ppm) Cu⁺² çözeltileri için, 0,05 g adsorban kullanılarak elde edilen q_e ve C_e değerlerinin Langmuir, Freundlich, Temkin ve Halsey adsorpsiyon modellerine uyumu incelenmiş ve sonuçların grafiksel gösterimi verilmiştir.

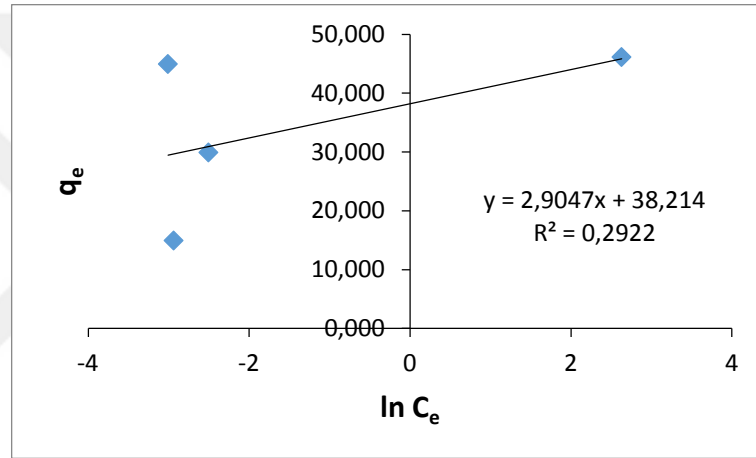
Grafiklerden yararlanılarak adsorpsiyon izoterm sabitleri bulunmuş ve modellerin uygunluğu değerlendirilmiştir. AAÇ-Optimum-GP numunesine ait izotermi grafikleri sırasıyla Şekil 6.51, Şekil 6.52, Şekil 6.53 ve Şekil 6.54'de verilmiştir. İzotermi elde edilen parametreler Tablo 6.24'te gösterilmektedir.



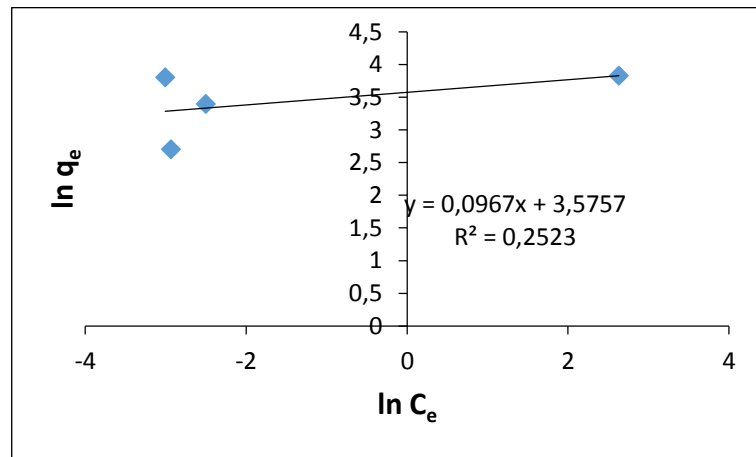
Şekil 6.51 AAÇ-Optimum-GP ile Cu⁺² giderimine ait Langmuir adsorpsiyonu izotermi



Şekil 6.52 AAC-Optimum-GP ile Cu^{2+} giderimine ait Freundlich adsorpsiyonu izotermi



Şekil 6.53 AAC-Optimum-GP ile Cu^{2+} giderimine ait Temkin adsorpsiyonu izotermi



Şekil 6.54 AAC-Optimum-GP ile Cu^{2+} giderimine ait Halsey adsorpsiyonu izotermi

Tablo 6.24 AAÇ-Optimum-GP ile Cr^{+2} giderimine ait izoterm sabitleri

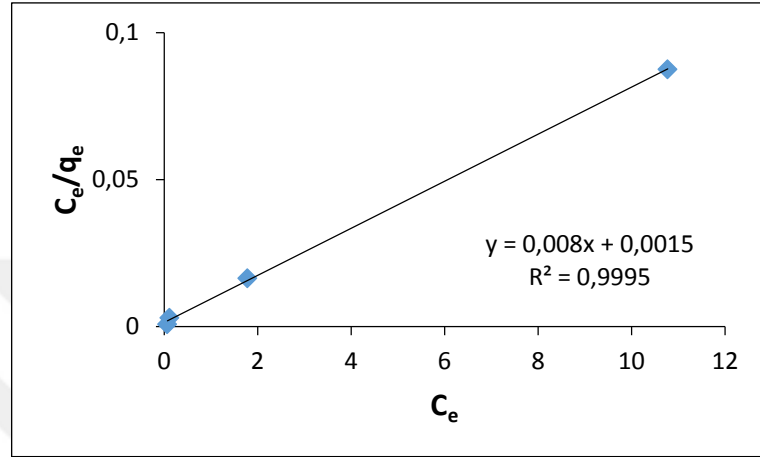
Langmuir İzotermi				
$q_{\max}$	K_L	Konsantrasyon	R_L	R^2
47,619	21	15	0,0031	1
		30	0,0016	
		45	0,0011	
		60	0,0008	
Freundlich İzotermi				
K_F		n	R^2	
35,7190		10,3412	0,252	
Temkin İzotermi				
b		K_T	R^2	
852,987		802,9712	0,292	
Halsey İzotermi				
n_{HA}		K_{HA}	R^2	
-10,3412		0,8003	0,252	

AAÇ-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait adsorpsiyon izoterm sabitleri karşılaştırıldığında (Tablo 6.23) regresyon katsayısı (R^2) değerinin daha büyük olmasından dolayı çalışılan deneysel şartlarda AAÇ-GP-Optimum numunesi kullanılarak gerçekleştirilen Cu^{+2} iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermine en uygun izoterm modeli olduğu görülmektedir. Belirlenen izoterm modeline göre deneysel çalışmanın Langmuir sabiti 21 olarak bulunurken, tek tabaka adsorpsiyonuna karşılık gelen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 47,619 olarak hesaplanmıştır.

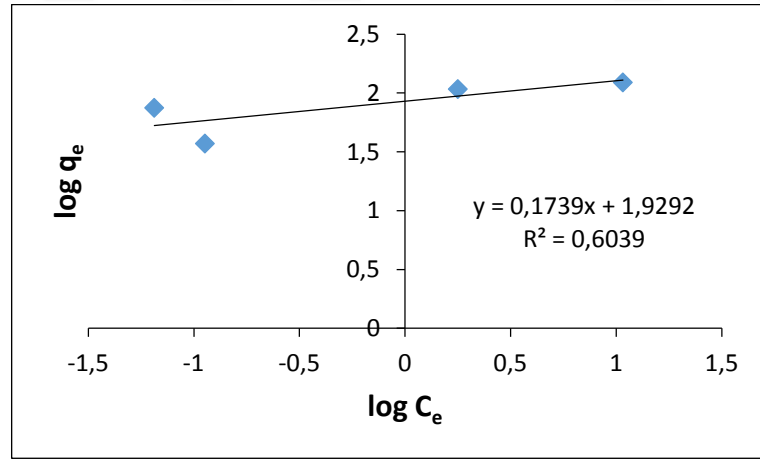
6.11.2 AAÇ-Optimum-GP ile Pb^{+2} Giderimine Ait Adsorpsiyon İzotermi

AAÇ-Optimum-GP adsorbanı kullanılarak yürütülen Pb^{+2} adsorpsiyonu çalışmaları 25 °C'de, pH 4'te, 120 dak'lık temas süresinde, 15, 30, 45 ve 60 ppm olmak üzere farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 0,02 g adsorban miktarı ile gerçekleştirilmiştir.

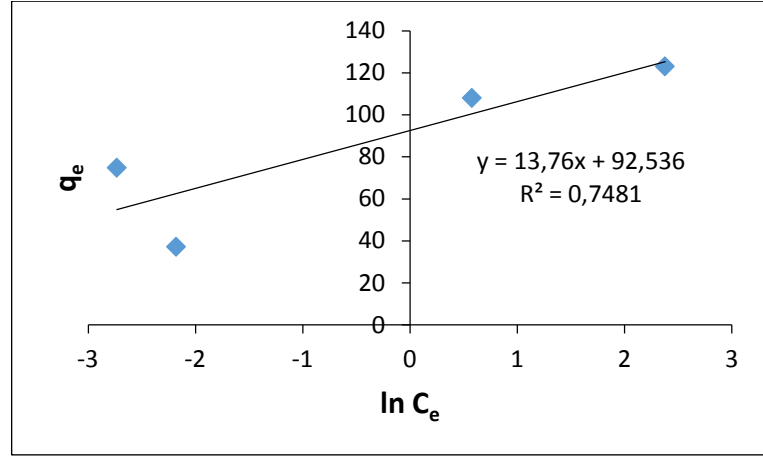
Yapılan adsorpsiyon çalışmasının Langmuir, Freundlich, Temkin ve Halsey adsorpsiyon modellerine uyumu incelenmiş ve sonuçların grafiksel gösterimi verilmiştir. Grafiklerden yararlanılarak adsorpsiyon izoterm sabitleri bulunmuş ve modellerin uygunluğu değerlendirilmiştir. Elde edilen izotermelerin grafikleri Şekil 6.55 ve Şekil 6.58 arasında verilmiştir. İzotermelerden elde edilen parametreler Tablo 6.25’de gösterilmektedir.



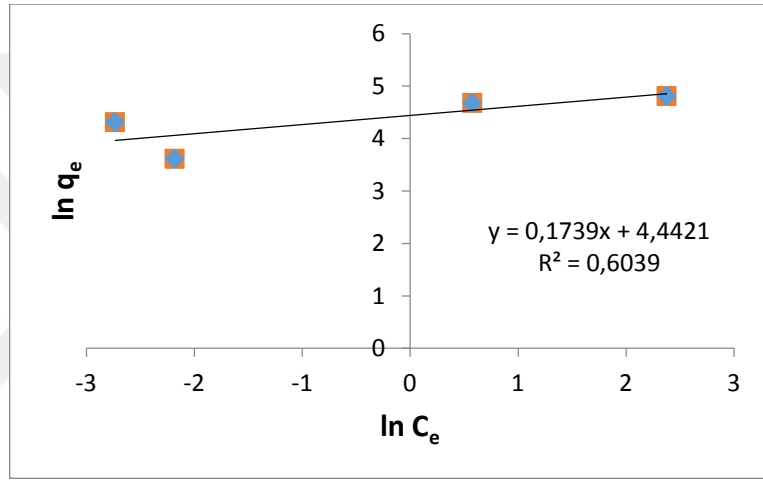
Şekil 6.55 AAC-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait Langmuir adsorpsiyonu izotermi



Şekil 6.56 AAC-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait Freundlich adsorpsiyonu izotermi



Şekil 6.57 AAÇ-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait Temkin adsorpsiyonu izotermi



Şekil 6.58 AAÇ-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait Halsey adsorpsiyonu izotermi

AAÇ-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait adsorpsiyon izoterm sabitleri karşılaştırıldığında (Tablo 6.24) regrasyon katsayısı (R^2) değerinin daha büyük olmasından dolayı (0,999) AAÇ-GP-Optimum ile gerçekleştirilen Pb^{+2} iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermine en uygun izoterm modeli olduğu görülmektedir. Belirlenen izoterm modeline göre deneysel çalışmanın Langmuir sabiti 8 olarak bulunurken, tek tabaka adsorpsiyonuna karşılık gelen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 125 olarak hesaplanmıştır.

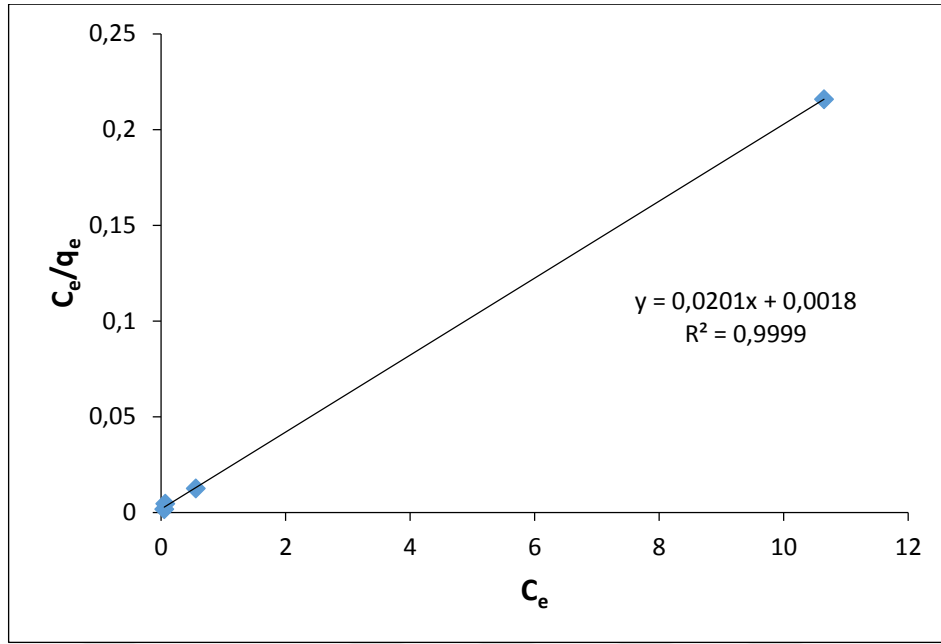
Tablo 6.25 AAÇ-Optimum-GP ile Pb⁺² giderimine ait izoterm sabitleri

Langmuir İzotermi				
q _{max}	K _L	Konsantrasyon	R _L	R ²
125	8	15	0,0083	0,999
		30	0,0041	
		45	0,0028	
		60	0,0021	
Freundlich İzotermi				
K _F		n	R ²	
84,9571		5,7504	0,603	
Temkin İzotermi				
b		K _T	R ²	
180,0635		5,7544E+13	0,748	
Halsey İzotermi				
n _{HA}		K _{HA}	R ²	
-5,7504		0,6700	0,603	

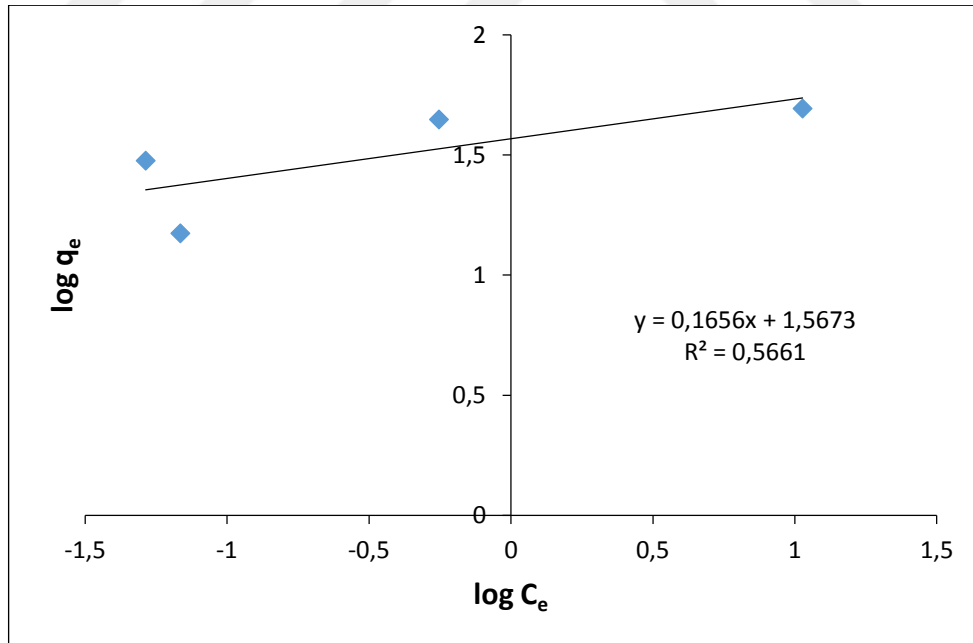
6.11.3 UK-Optimum-GP ile Cu⁺² Giderimine Ait Adsorpsiyon İzotermi

UK-Optimum-GP adsorbanı kullanılarak yürütülen Cu⁺² adsorpsiyonu çalışmaları 25 °C'de, pH 4'te, 120 dak'lık temas süresinde, 15, 30, 45 ve 60 ppm olmak üzere farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 0,05 g adsorban miktarı ile gerçekleştirilmiştir.

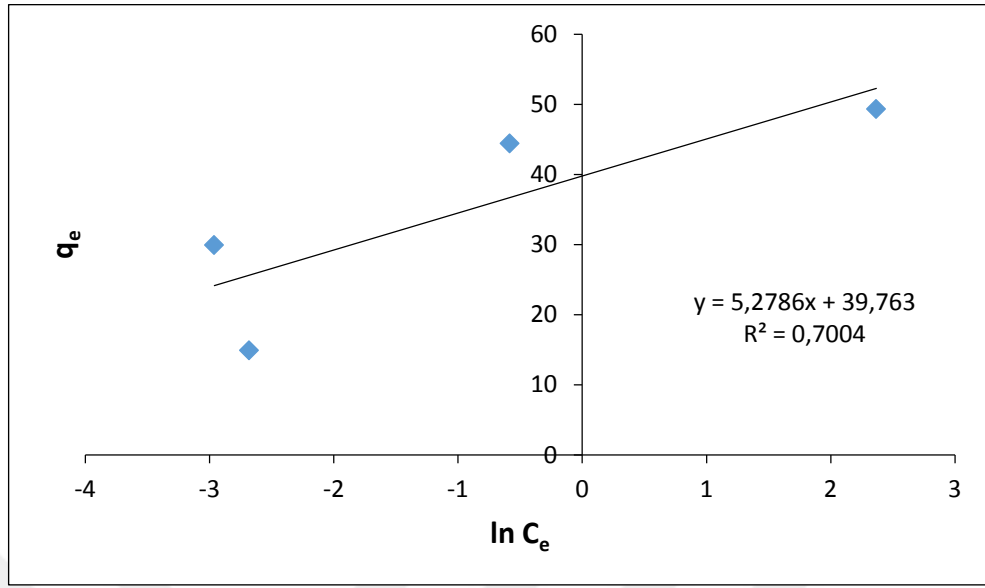
Yapılan adsorpsiyon çalışmasının Langmuir, Freundlich, Temkin ve Halsey adsorpsiyon modellerine uyumu incelenmiş ve sonuçların grafiksel gösterimi verilmiştir. Grafiklerden yararlanılarak adsorpsiyon izoterm sabitleri bulunmuş ve modellerin uygunluğu değerlendirilmiştir. Elde edilen izotermilerin grafikleri Şekil 6.59 ve Şekil 6.62 arasında verilmiştir. İzotermielerden elde edilen parametreler Tablo 6.26'da gösterilmektedir.



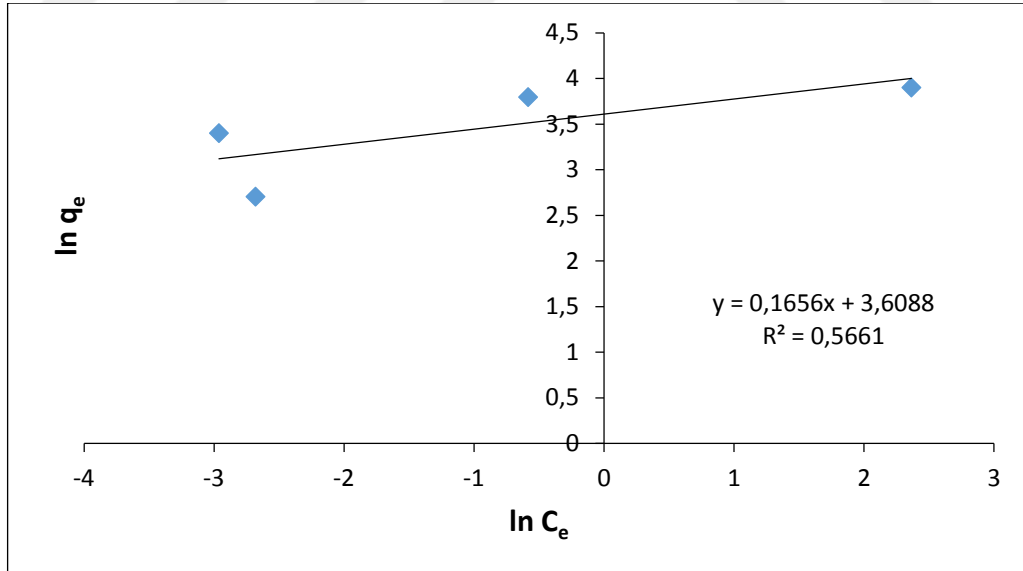
Şekil 6.59 UK-Optimum-GP ile Cu^{2+} giderimine ait Langmuir adsorpsiyonu izotermi



Şekil 6.60 UK-Optimum-GP ile Cu^{2+} giderimine ait Freundlich adsorpsiyonu izotermi



Şekil 6.61 UK-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait Temkin adsorpsiyonu izotermi



Şekil 6.62 UK-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait Halsey adsorpsiyonu izotermi

Tablo 6.26 UK-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait izoterm sabitleri

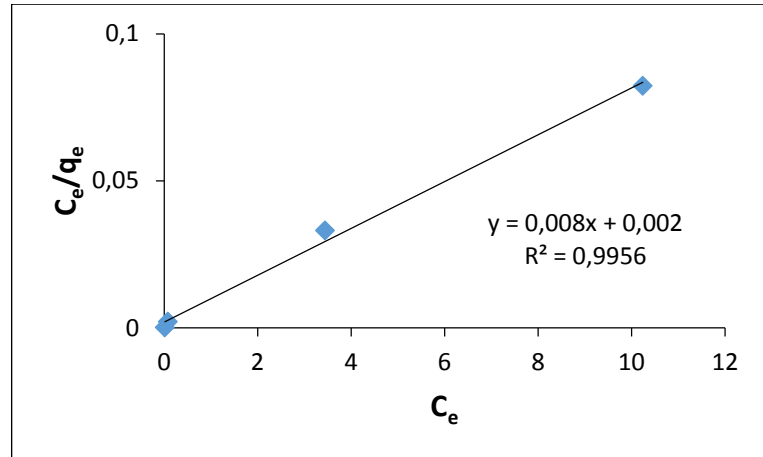
Langmuir İzotermi				
$q_{\max}$	K_L	Konsantrasyon	R_L	R^2
50	20	15	0,0033	0,999
		30	0,0017	
		45	0,0011	
		60	0,0008	
Freundlich İzotermi				
K_F		n	R^2	
36,9232		6,0386	0,566	
Temkin İzotermi				
b		K_T	R^2	
469,3808		189932,813	0,700	
Halsey İzotermi				
n_{HA}		K_{HA}	R^2	
6,0386		0,6829	0,566	

UK-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait adsorpsiyon izotermlerinin regresyon katsayıları incelendiğinde yapılan çalışmanın 0,999 R² değeri ile Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür. Belirlenen izoterm modeline göre deneysel çalışmanın Langmuir sabiti 20 olarak bulunurken, tek tabaka adsorpsiyonuna karşılık gelen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 50 olarak hesaplanmıştır.

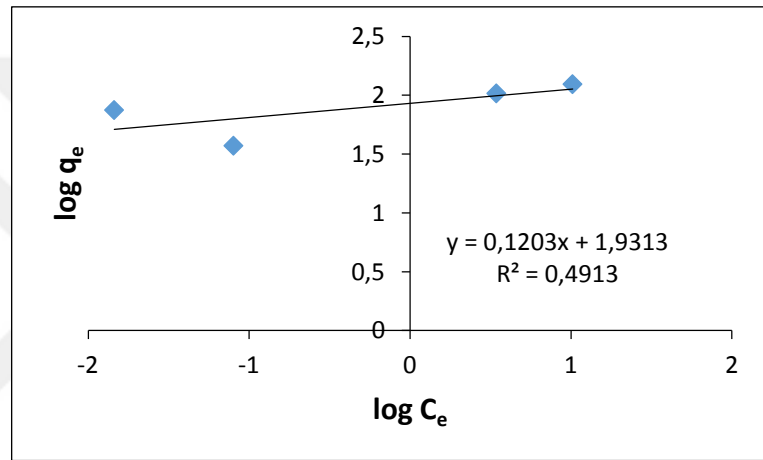
6.11.4 UK-Optimum-GP ile Pb^{+2} Giderimine Ait Adsorpsiyon İzotermi

UK-Optimum-GP adsorbanı kullanılarak yürütülen Pb^{+2} adsorpsiyonu çalışmaları adsorpsiyon izotermine belirlenmesinde 25 °C'de, pH 4'te, 120 dak'lık temas süresinde ve farklı başlangıç konsantrasyonlarında (15, 30, 45 ve 60 ppm) Cu^{+2} çözeltileri için, 0,02 g adsorban miktarı ile gerçekleştirilmiştir.

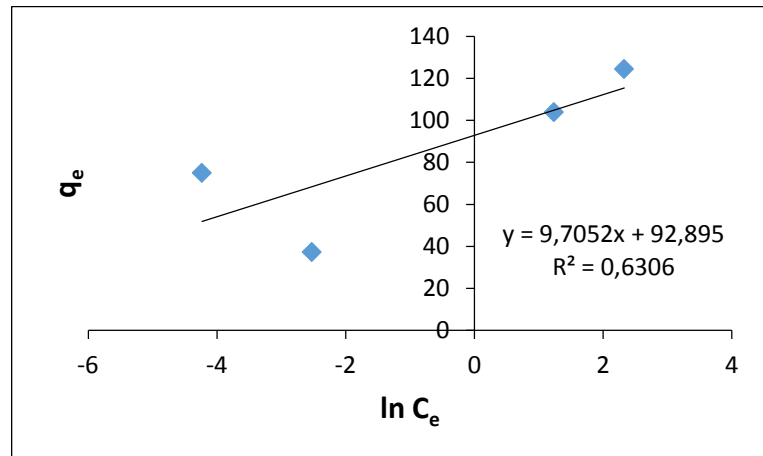
Yapılan adsorpsiyon çalışmasının Langmuir, Freundlich, Temkin ve Halsey adsorpsiyon modellerine uyumu incelenmiş ve sonuçların grafiksel gösterimi Şekil 6.63 ve Şekil 6.66 arasında verilmiştir. Grafikler kullanılarak elde edilen parametreler ise Tablo 6.27'de gösterilmiştir.



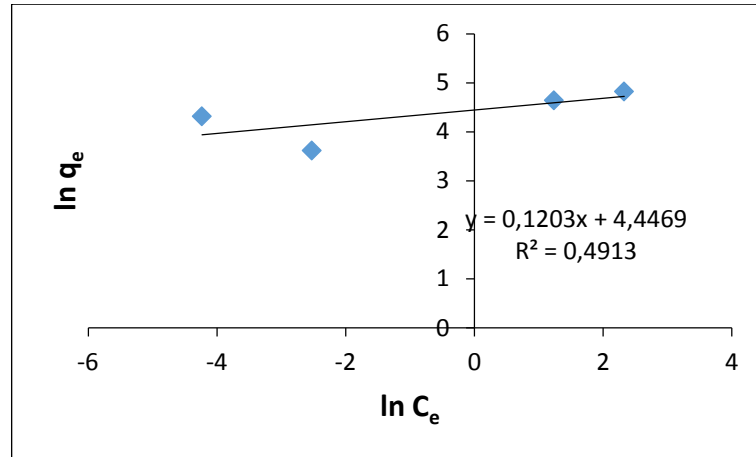
Şekil 6.63 UK-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait Langmuir adsorpsiyonu izotermi



Şekil 6.64 UK-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait Freundlich adsorpsiyonu izotermi



Şekil 6.65 UK-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait Temkin adsorpsiyonu izotermi



Şekil 6.66 UK-Optimum-GP ile Pb⁺² giderimine ait Halsey adsorpsiyonu izotermi

Tablo 6.27 UK-Optimum-GP ile Pb⁺² giderimine ait izoterm sabitleri

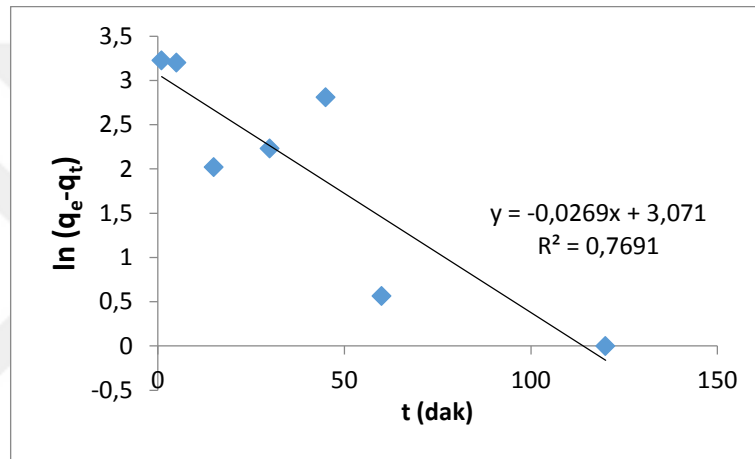
Langmuir İzotermi				
q _{max}	K _L	Konsantrasyon	R _L	R ²
125	4	15	0,0164	0,995
		30	0,0082	
		45	0,0055	
		60	0,0041	
Freundlich İzotermi				
K _F		n	R ²	
85,3689		8,3125	0,491	
Temkin İzotermi				
b		K _T	R ²	
255,2934		5072242399	0,630	
Halsey İzotermi				
n _{HA}		K _{HA}	R ²	
-8,3125		0,7580	0,491	

UK-Optimum-GP ile Pb⁺² giderimine ait adsorpsiyon izotermlerinin regresyon katsayıları incelendiğinde 0,995 R² değeri ile yapılan çalışmaya en uygun izotermin Langmuir izoterm modeli olduğu görülmüştür. Belirlenen izoterm modeline göre deneysel çalışmanın Langmuir sabiti 4 olarak bulunurken, tek tabaka adsorpsiyonuna karşılık gelen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 125 olarak hesaplanmıştır.

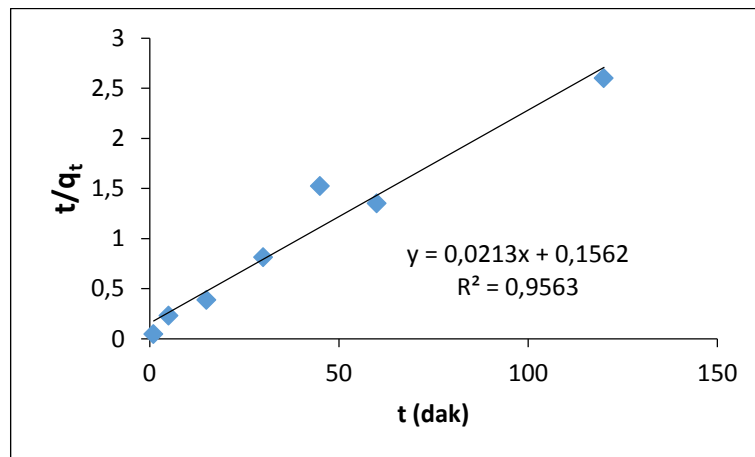
6.12 Adsorpsiyon Deneylerinden Elde Edilen Verilere Göre Kinetik İncelemeleri

Cu^{+2} ve Pb^{+2} metallerinin AAÇ-Optimum-GP ve UK-Optimum-GP adsorbanları üzerine adsorpsiyonunun belirlenebilmesi için, farklı başlangıç konsantrasyonlarının süre ile olan ilişkisinden elde edilen verilere yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve Elovich kinetik modelleri uygulanmıştır.

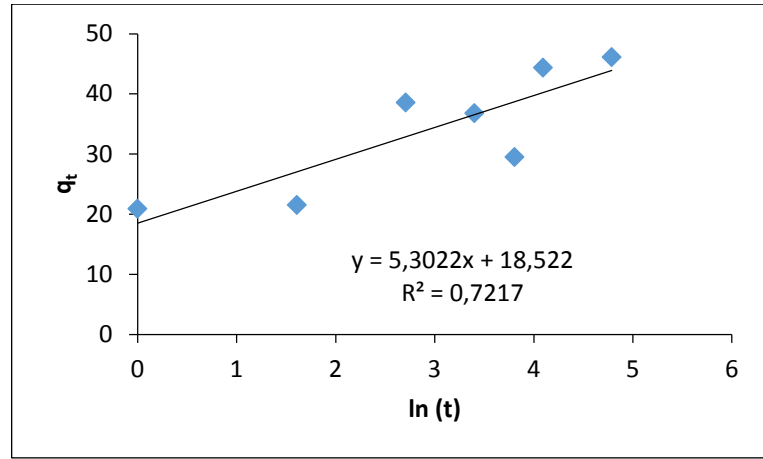
Deneysel çalışmalarda kullanılan iki farklı adsorban üzerinde değişik sürelerde Cu^{+2} ve Pb^{+2} çözeltilerinin adsorpsiyonuna ait kinetik modellerin grafikleri Şekil 6.67 ve Şekil 6.78 arasında verilmiştir.



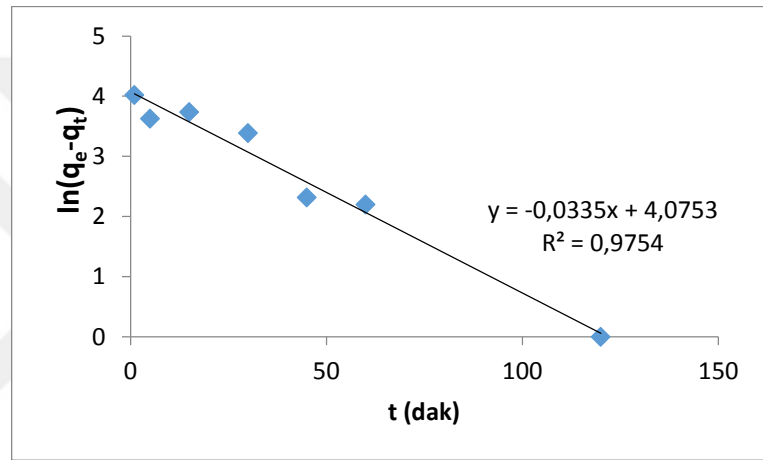
Şekil 6.67 AAÇ-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait yalancı birinci derece kinetik modeli



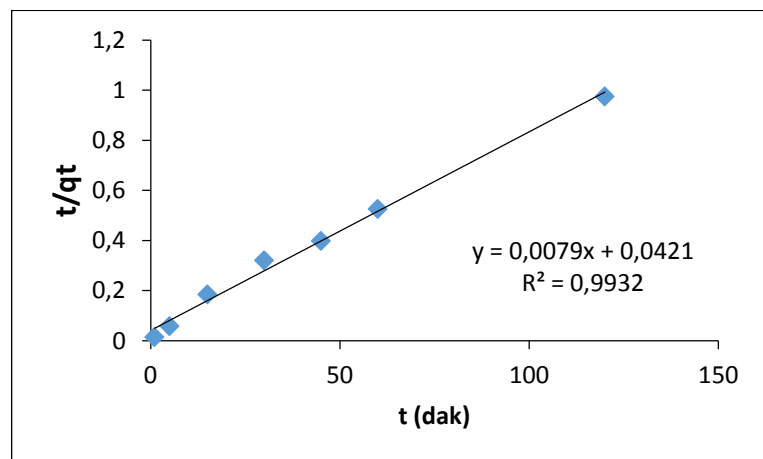
Şekil 6.68 AAÇ-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait yalancı ikinci derece kinetik modeli



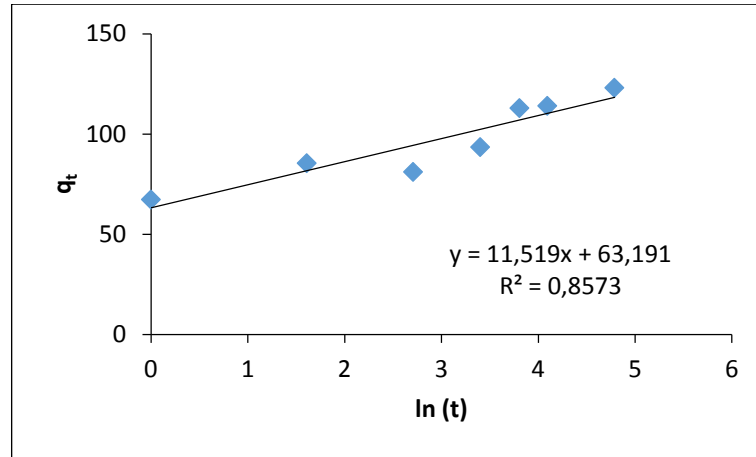
Şekil 6.69 AAÇ-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait Elovich kinetik modeli



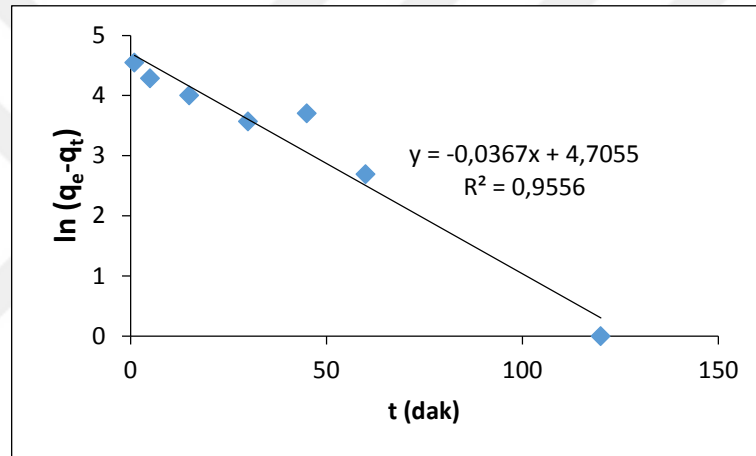
Şekil 6.70 AAÇ-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait yalancı birinci derece kinetik modeli



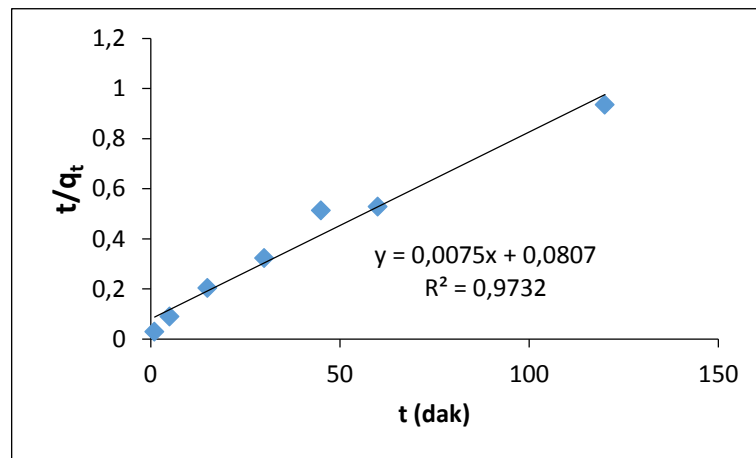
Şekil 6.71 AAÇ-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait yalancı ikinci derece kinetik modeli



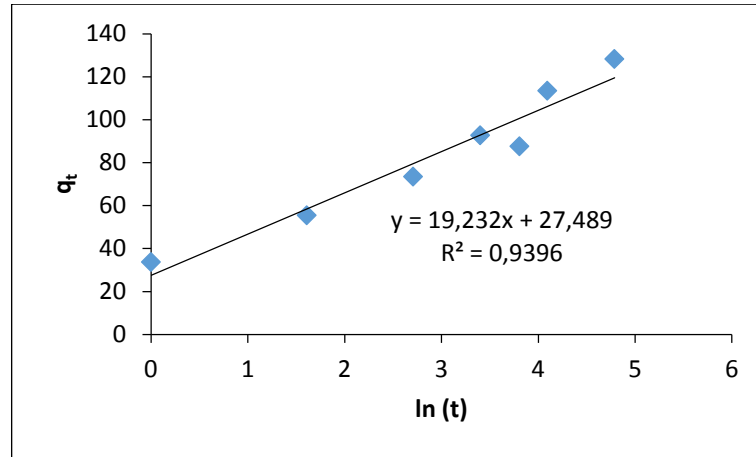
Şekil 6.72 AAÇ-Optimum-GP ile Pb⁺² giderimine ait Elovich kinetik modeli



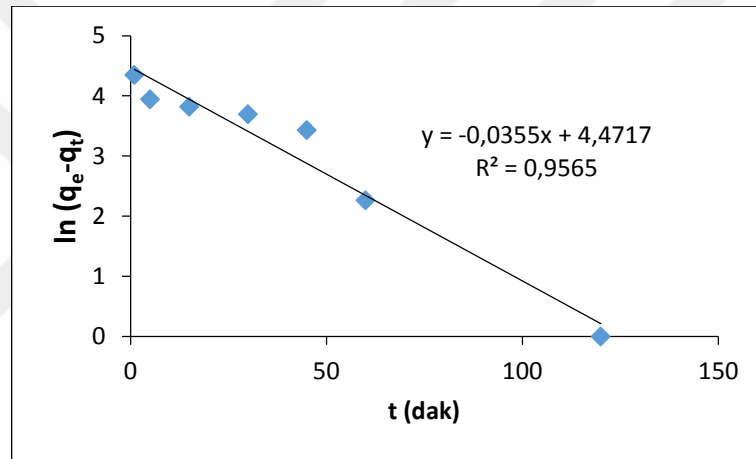
Şekil 6.73 UK-Optimum-GP ile Cu⁺² giderimine ait yalancı birinci derece kinetik modeli



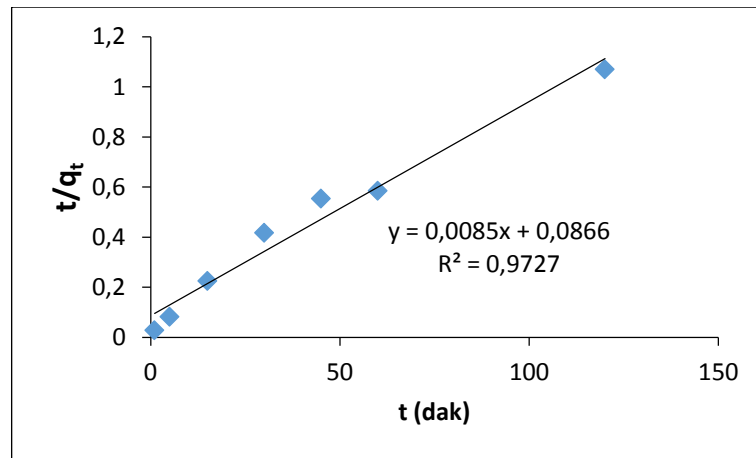
Şekil 6.74 UK-Optimum-GP ile Cu⁺² giderimine ait yalancı ikinci derece kinetik modeli



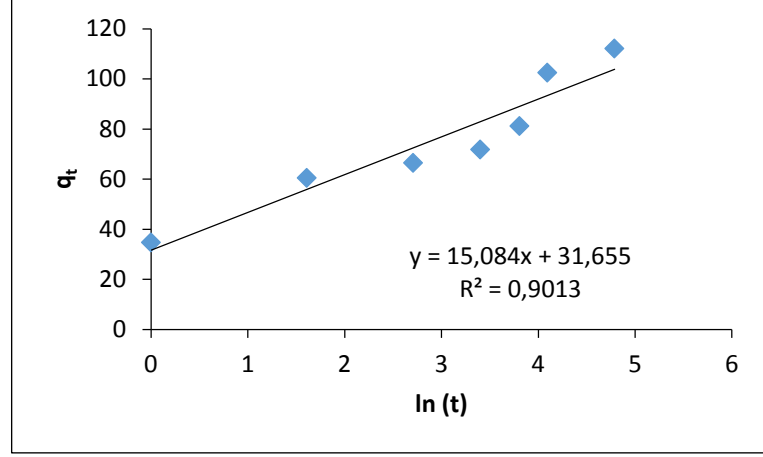
Şekil 6.75 UK-Optimum-GP ile Cu^{+2} giderimine ait Elovich kinetik modeli



Şekil 6.76 UK-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait yalancı birinci derece kinetik modeli



Şekil 6.77 UK-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait yalancı ikinci derece kinetik modeli



Şekil 6.78 UK-Optimum-GP ile Pb^{+2} giderimine ait Elovich kinetik modeli

Tablo 6.28’de AAÇ-Optimum-GP ve UK-Optimum-GP adsorbanları kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarına ait grafik parametreleri verilmiştir.

Tüm modellerden elde edilen korelasyon katsayıları incelendiğinde her iki element ve adsorban için yalancı ikinci derece kinetik modelinden elde edilen R^2 değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle AAÇ-Optimum-GP ve UK-Optimum-GP üzerinde Cu^{+2} ve Pb^{+2} çözeltilerinin adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik modelinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 6.28 Kinetik modellerin gösterildiği grafiklere ait parametreler

AAÇ-Optimum-GP										
Metal	q_{edeney}	Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli			Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli			Elovich Kinetik Modeli		
		k_1	q_{ehesap}	R^2	k_2	q_{ehesap}	R^2	α	β	R^2
Cu	46,13	0,026	21,6053	0,769	0,0028	47,6190	0,956	174,7424	0,1886	0,721
Pb	123,075	0,033	59,0022	0,975	0,0116	142,8571	0,993	2798,095	0,08688	0,857
UK-Optimum-GP										
Metal	q_{edeney}	Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli			Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli			Elovich Kinetik Modeli		
		k_1	q_{ehesap}	R^2	k_2	q_{ehesap}	R^2	α	β	R^2
Cu	128,275	0,036	110,8273	0,955	0,0006	142,8571	0,973	80,3499	0,0520	0,939
Pb	112,125	0,035	87,6915	0,956	0,0007	125	0,972	43,3027	0,0663	0,901

Sonuç ve öneriler

Bu tez çalışmasında silisyum kaynağı olarak uçucu kül ve altın madeni saflaştırma tesisinden çıkan atık arıtma çamuru, Al_2O_3 ilavesi ile birlikte geopolimer üretiminde kullanılmıştır. Altın madeni arıtma çamuru şimdiye kadar geopolimer üretiminde hiç kullanılmamış olup tez çalışması kapsamında hammadde olarak değerlendirilmiştir. Geopolimerler yeni bir sentez yöntemi olan alkali füzyon yöntemi kullanılarak üretilmişlerdir. En uygun deneysel koşulları belirlemek amacıyla endüstriyel atıklardan geopolimer üretimi için RSM Deneysel Tasarım Yöntemi uygulanmıştır. HCl çözündürme yöntemi kullanılarak numunelerin geopolimerleşme yüzdeleri belirlenmiş ve sonuçlar ANOVA analizi ile değerlendirilmiştir. RSM Deneysel Tasarım Yöntemi yardımıyla optimum sentez koşulları belirlenerek bu koşullarda uçucu külden ve altın madeni arıtma çamurundan geopolimer numuneleri sentezlenmiştir. Sentezlenen optimum numunelere XRD, XRF, BET ve SEM analizleri uygulanmıştır. Sentezlenen geopolimer numuneleri sulardan Cu^{+2} ve Pb^{+2} olmak üzere ağır metal adsorpsiyonunda kullanılmış, adsorpsiyon sonuçları ICP-OES analizleri ile belirlenmiştir. Aynı zamanda UK-Optimum-GP ve AAÇ-Optimum-GP olarak kodlanan iki farklı optimum numunenin Cu^{+2} ve Pb^{+2} adsorpsiyonlarında sıcaklık, süre ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi araştırılmış ve adsorpsiyon izotermi ile kinetikleri incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

Bergama altın madeni saflaştırma tesisinden çıkan atık arıtma çamurunun ve Çatalağzı termik santralinden temin edilen uçucu külün XRD analizleri yapılmış ve ana faz olarak SiO_2 ve bunun yanında Al_2O_3 içerdiği tespit edilmiştir.

Altın madeni arıtma çamuru ve uçucu kül numunelerine yapılan XRF analizleri sonucunda altın madeni arıtma çamuru içerisinde % 89,25 SiO_2 ile %6,13 Al_2O_3

bulunduğu, uçucu kül içerisinde ise %54,60 SiO₂ ile %6,13 Al₂O₃ olduğu saptanmıştır.

TS 12271 nolu “Atıklar- Standard Deney Metodları ile Siyanür Tespiti” yöntemine göre altın madeni arıtma çamurunu siyanür içermediği tespit edilmiştir.

BET analizi sonuçlarına göre altın madeni arıtma çamurunun ve uçucu külün yüzey alanlarının sırasıyla 3,845 m²/g ve 2,450 m²/g olduğu tespit edilmiştir.

FT-IR analizi sonuçları incelendiğinde altın madeni arıtma çamuru için 1078 cm⁻¹'de gelen pikin ve uçucu kül içinse 1060 cm⁻¹'de gelen pikin Si-O-Si ile Al-O-Si asimetrik gerilme titreşimine ait pikler olduğu görölmüştür,

Hammaddelerin SEM görüntüleri incelendiğinde altın madeni arıtma çamurunun düzlemsel, uçucu külün ise küresel yapıda olduğu görölmüştür.

Yapılan ön denemeler sonucunda geopolimer sentezinde kullanılacak olan alkali türü NaOH; sıvı (Na₂SiO₃)/katı(füzyon sonrası karışım) oranı 0,5; NaOH/(HM+Al₂O₃) oranı ise 1 olarak belirlenmiştir.

RSM yöntemi ile üretilen geopolimerler için yapılan modelleme sonucunda Design Expert Trial Version 7.0.0 (State-Ease Inc., Minneapolis, MN, ABD) programı tarafından AAÇ-Optimum-GP için lineer, UK-Optimum-GP için ise kuadratik model önerilmiştir.

Lineer modelin R² değerinin 0,8094, kuadratik modelin R² değerinin 0,9854 olduğu hesaplanmıştır.

ANOVA analizi ve optimizasyon sonuçları incelendiğinde sistem tarafından belirlenen optimum sentez koşulları AAÇ-Optimum-GP için %85,36 Al₂O₃ ilavesi ve 35,98 °C'de kürlleme işlemi, UK-Optimum-GP için ise %70,76 Al₂O₃ ilavesi ve 36,67 °C'de kürlleme işlemi olarak elde edilmiştir.

AAÇ-Optimum-GP için RSM kullanılarak yapılan modelleme tarafından tahmini reaksiyon dönüşüm yüzdesinin %95 olarak belirlenmiş, bu deney koşullarında çalışılarak elde edilen deneysel sonuç %94 olarak ve aradaki bağıl sapma ise %1 olarak hesaplanmıştır.

UK-Optimum-GP için RSM kullanılarak yapılan modelleme tarafından tahmini reaksiyon dönüşüm yüzdesi %100 olarak belirlenmiş, bu deney koşullarında çalışılarak elde edilen deneysel sonuç %97, aradaki bağıl sapma ise %3 olarak hesaplanmıştır.

AAÇ-Optimum-GP ve UK-Optimum-GP numunelerinin XRD, FT-IR, SEM ve BET analizleri ile karakterizasyonlarının yapılmıştır.

XRD sonuçlarına göre AAÇ-Optimum-GP numunesi altın madeni arıtma çamuru ile kıyaslandığında $21,010^{\circ}$ ve $26,857^{\circ}$ difraksiyon açılarında gelen piklerinin kaybolduğu ve yapının amorflaştığı tespit edilmiştir.

Aynı şekilde uçucu kül ile kıyaslanan UK-Optimum-GP numunesinin $26,586^{\circ}$ ve $35,288^{\circ}$ difraksiyon açılarında gelen piklerin kaybolduğu ve yapının amorflaştığı görülmüştür.

FT-IR analizi sonuçlarına göre 950 cm^{-1} ve 1200 cm^{-1} dalga sayısı aralığında görülen piklerin Si-O-Si ve Al-O-Si bağlarının asimetrik gerilmesi ile ilgilidir ve geopolimerin parmak izi bölgesi olarak adlandırılmaktadır.

Altın madeni arıtma çamurunda 1078 cm^{-1} dalga sayısında görülen pikin AAÇ-Optimum-GP'de 992 cm^{-1} 'e kaydığı görülmüştür.

Uçucu küldde 1060 cm^{-1} dalga sayısında görülen pikin UK-Optimum-GP'de 995 cm^{-1} 'e kaydığı görülmüştür.

Daha küçük dalga sayısına doğru olan bu azalmanın oluşan amorf geopolimer yapısından kaynaklandığı tespit edilmiştir.

SEM analizi sonuçları incelendiğinde elde edilen AAÇ-Optimum-GP ve UK-Optimum-GP numunelerinin oldukça gözenekli bir yapı haline görülmüştür.

BET analizi sonuçlarına göre AAÇ-Optimum-GP numunesinin yüzey alanının $74,916\text{ m}^2/\text{g'a}$, UK-Optimum-GP numunesinin yüzey alanının $83,941\text{ m}^2/\text{g'a}$ yükseldiği hesaplanmıştır.

Elde edilen geopolimer numuneleri sulardan Cu^{+2} ve Pb^{+2} metallerini gidermede adsorban olarak kullanılmıştır.

Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında tüm numuneler için adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı, sonrasında ise sabit kaldığı, sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun arttığı, başlangıç konsantrasyonu artışının adsorpsiyonu azalttığı tespit edilmiştir.

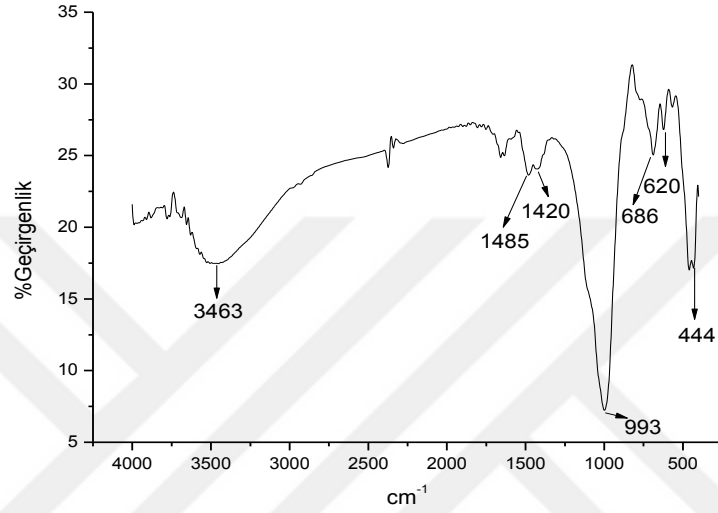
AAÇ-Optimum-GP ve UK-Optimum-GP numuneleri ile gerçekleştirilen Cu^{+2} ve Pb^{+2} adsorpsiyonu verilerinin Langmuir, Freundlich, Temkin ve Halsey izoterm modellerine uygulanması sonucunda her iki numune ve her iki element için en uygun izoterm modelinin Langmuir izotermi olduğu saptanmıştır.

AAÇ-Optimum-GP ve UK-Optimum-GP numuneleri ile gerçekleştirilen Cu^{+2} ve Pb^{+2} adsorpsiyonu verilerinin 1. Derece, 2. Derece ve Elovich kinetik modellerine uygulanması sonucunda her iki numune ve her iki element için en uygun kinetik modelinin 2. Derece Kinetik modeli olduğu belirlenmiştir.

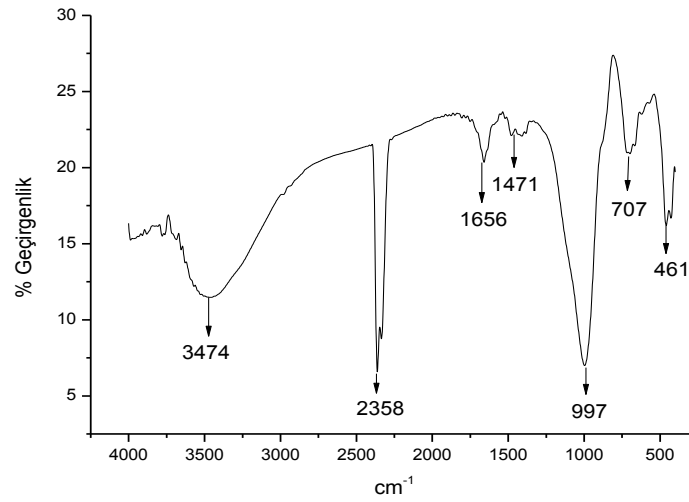
Sonuç olarak, doktora çalışması kapsamında, altın madeni arıtma çamuru ve uçucu kül endüstriyel atıklarıyla ön işlem adımı uygulanmadan, SiO_2 hammaddesi olarak geopolimer üretiminde başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Üretilen geopolimerlerin ağır metal adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılması ile ağır metallerden kaynaklanan çevre kirliliğinin önüne geçilerek aynı zamanda her sene yüksek miktarlarda elde edilen endüstriyel atıkların değerlendirilmesi ile yeni bir kullanım alanı yaratılacaktır. Bu durum çevresel atık problemleri ile ilgili çift taraflı fayda sağlayacaktır.

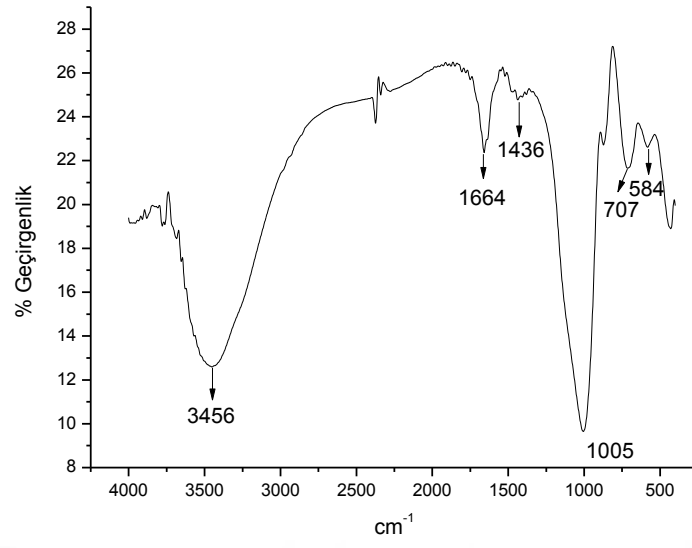
A1. Altın madeni arıtma çamuru kullanılarak sentezlenen geopolimer numunelerinin FT-IR analizi sonuçları



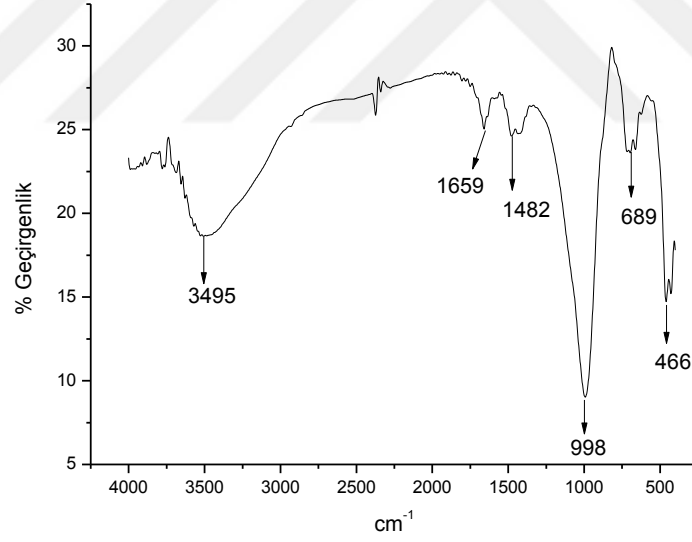
Şekil A1.1 AAÇ-1-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



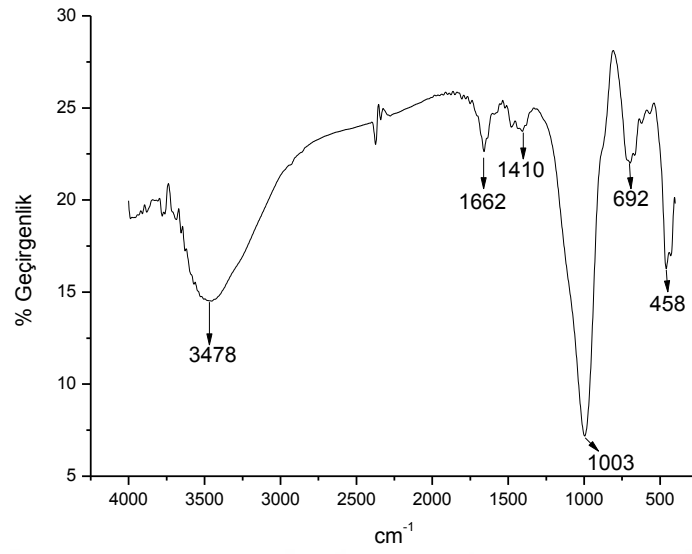
Şekil A1.2 AAÇ-2-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



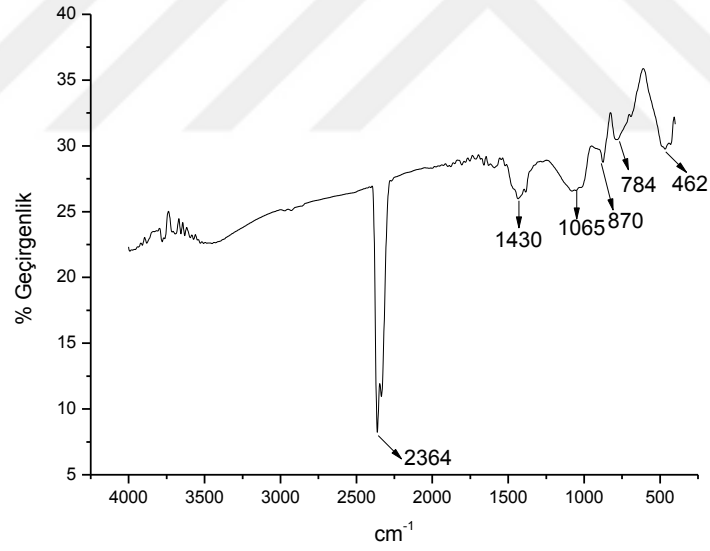
Şekil A1.3 AAÇ-3-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



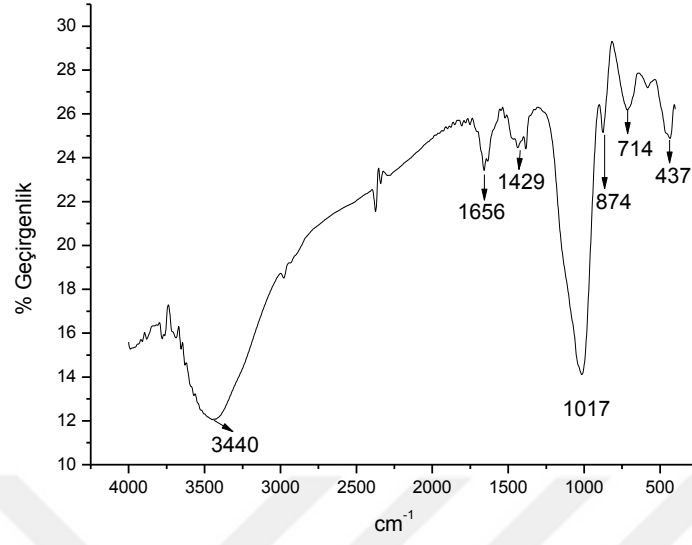
Şekil A1.4 AAÇ-4-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



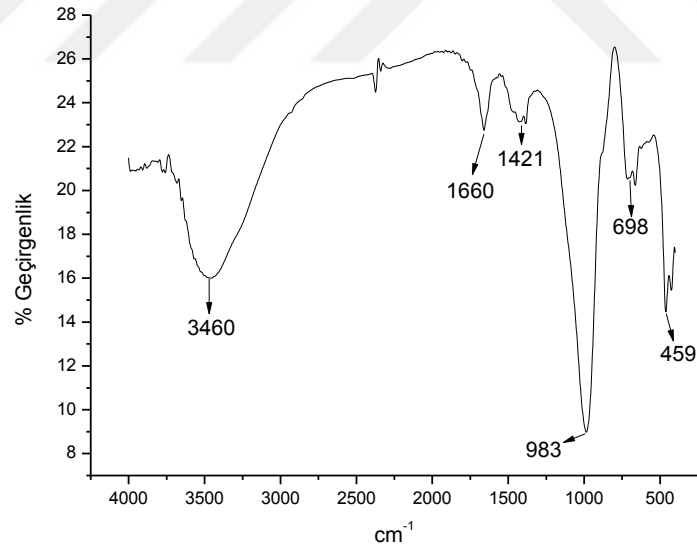
Şekil A1.5 AAÇ-5-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



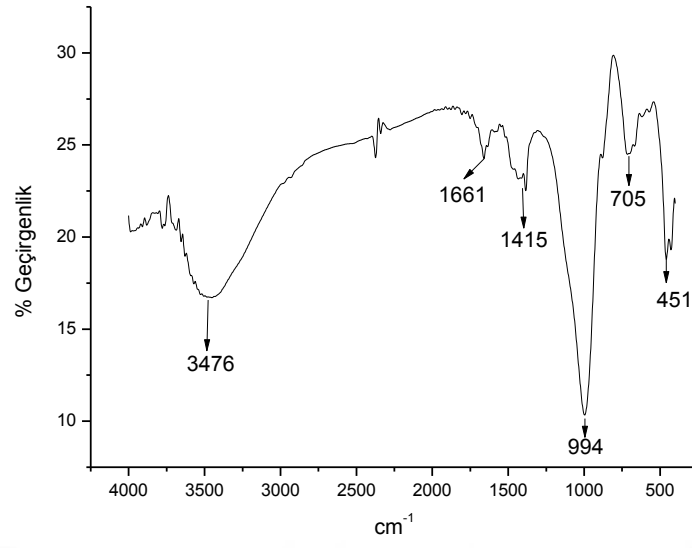
Şekil A1.6 AAÇ-6-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



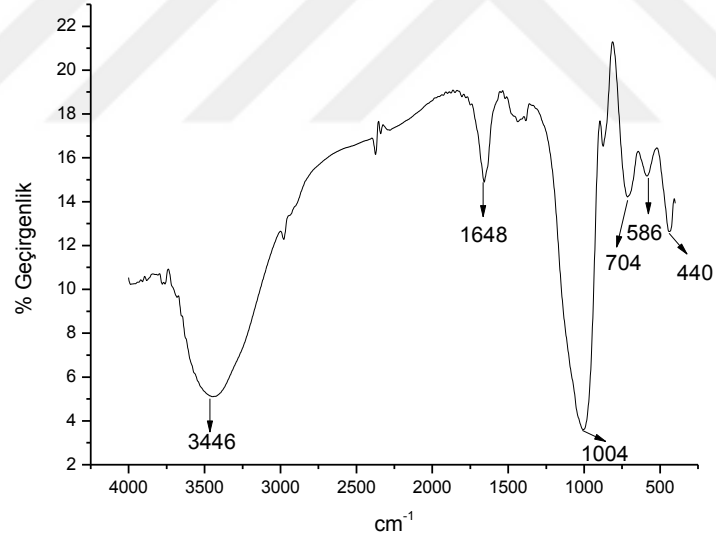
Şekil A1.7 AAÇ-7-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



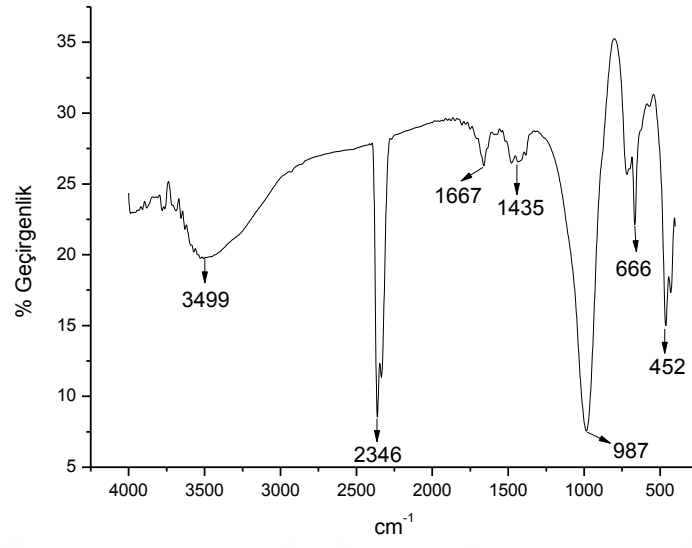
Şekil A1.8 AAÇ-8 GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



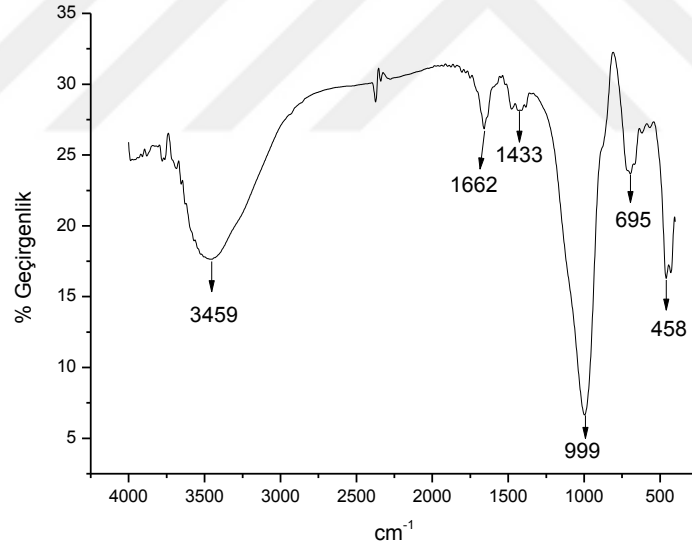
Şekil A1.9 AAÇ-9 GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



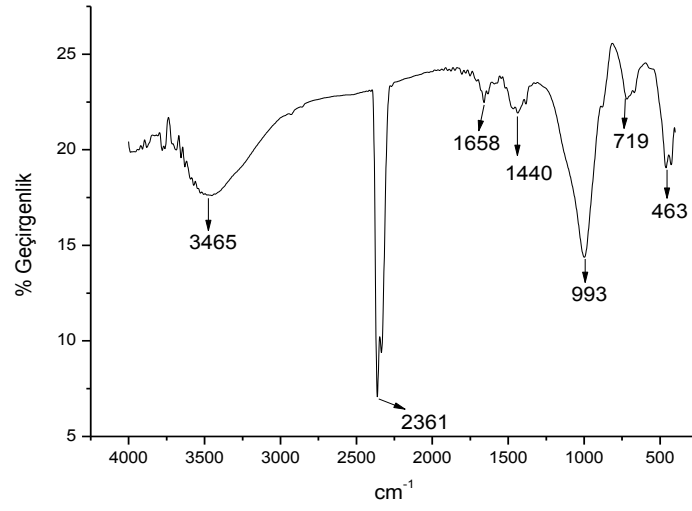
Şekil A1.10 AAÇ-10 GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



Şekil A1.11 AAÇ-11 GP numunesinin FT-IR analizi sonucu

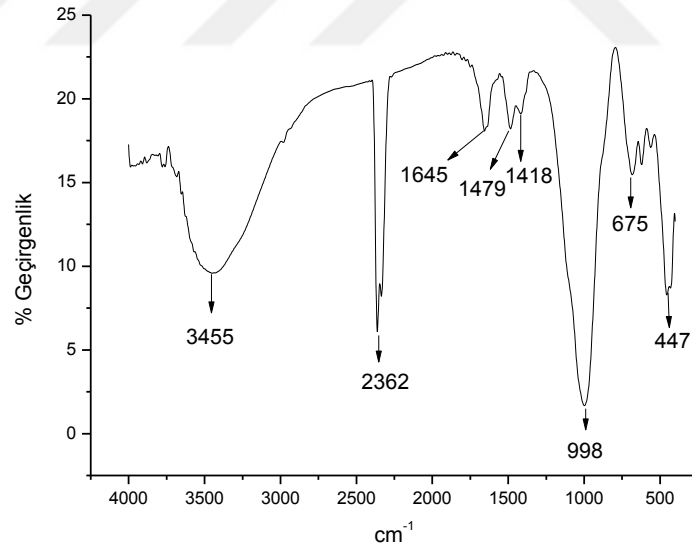


Şekil A1.12 AAÇ-12 GP numunesinin FT-IR analizi sonucu

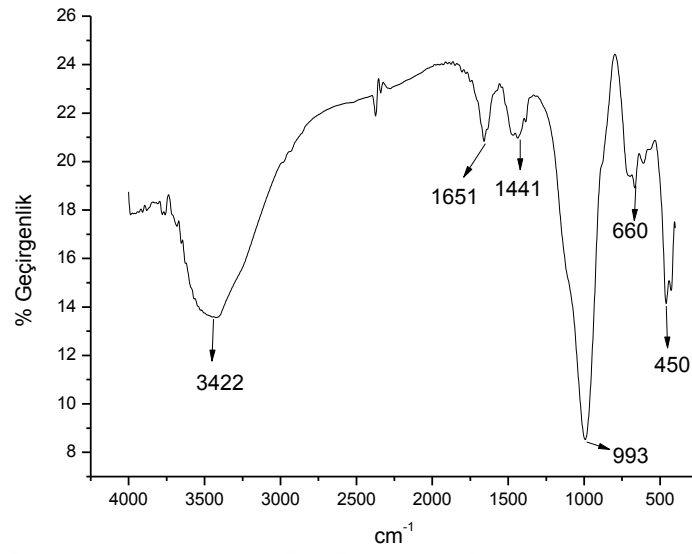


Şekil A1.13 AAÇ-12 GP numunesinin FT-IR analizi sonucu

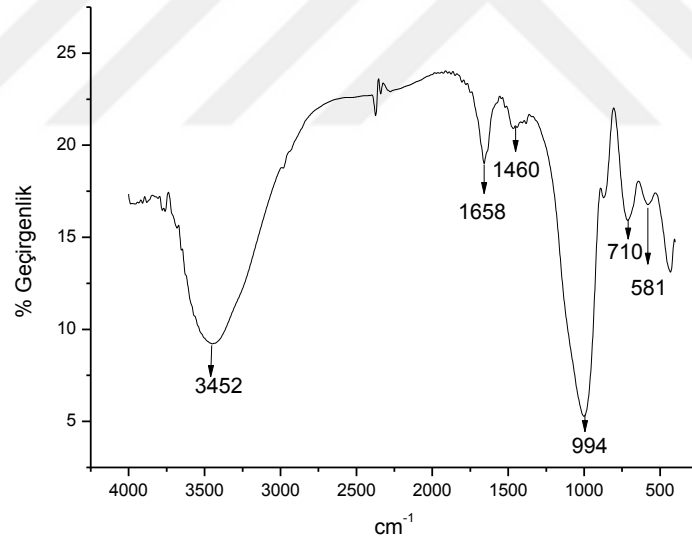
A2. Uçucu kül kullanılarak sentezlenen geopolimer numunelerinin FT-IR analizi sonuçları



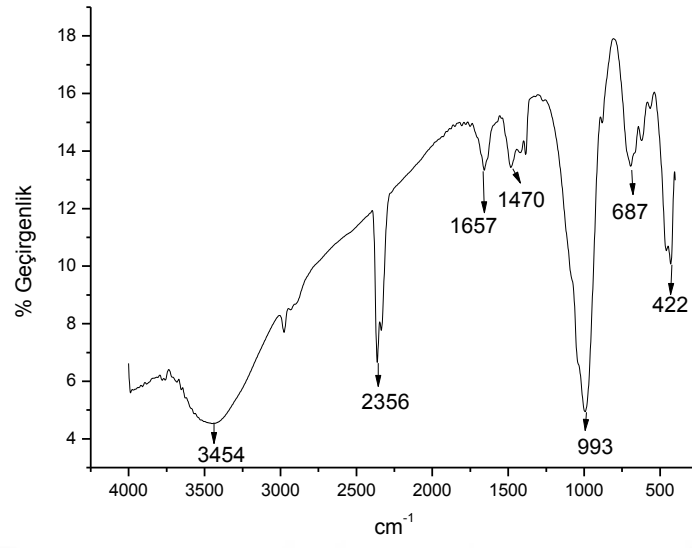
Şekil A2.1 UK-1-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



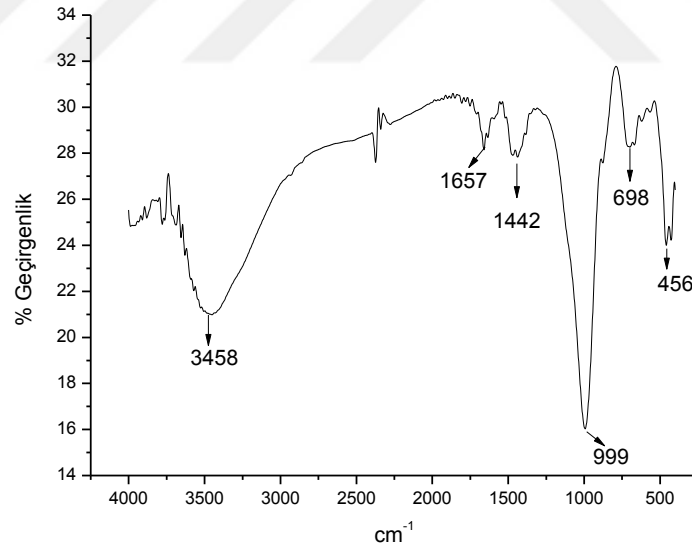
Şekil A2.2 UK-2-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



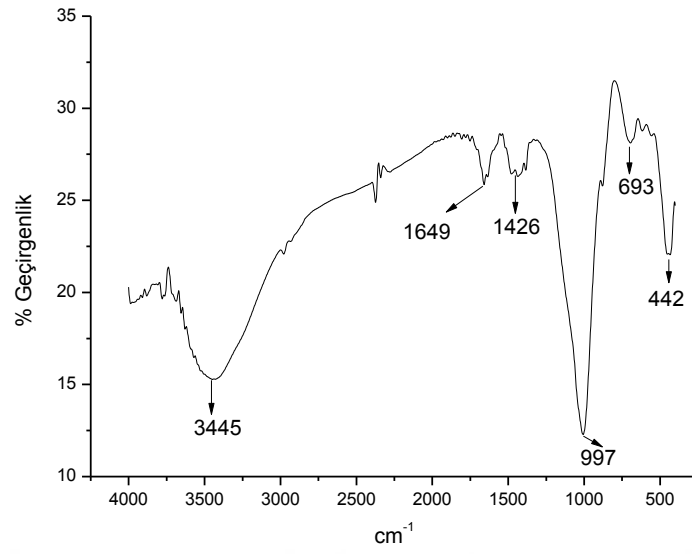
Şekil A2.3 UK-3-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



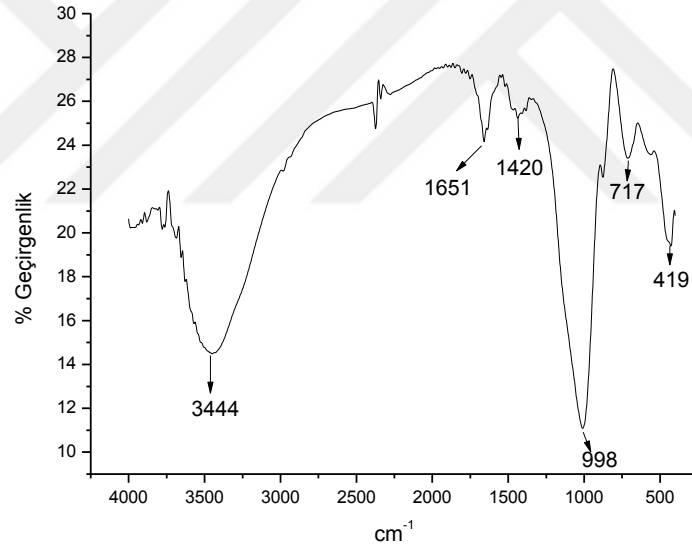
Şekil A2.4 UK-4-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



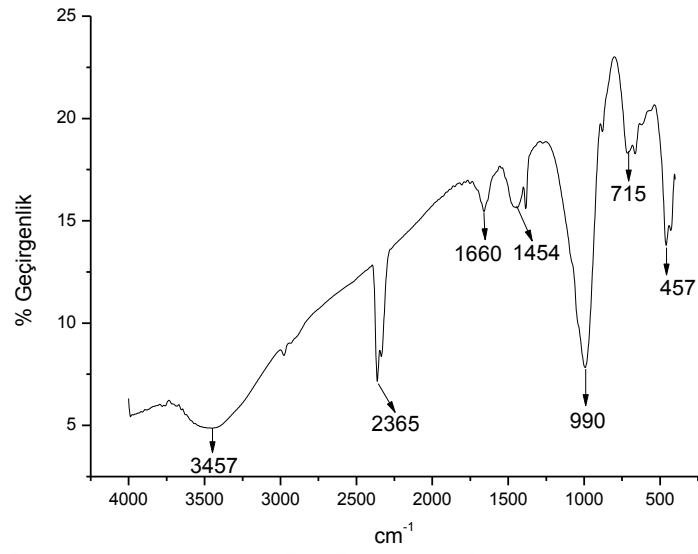
Şekil A2.5 UK-5-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



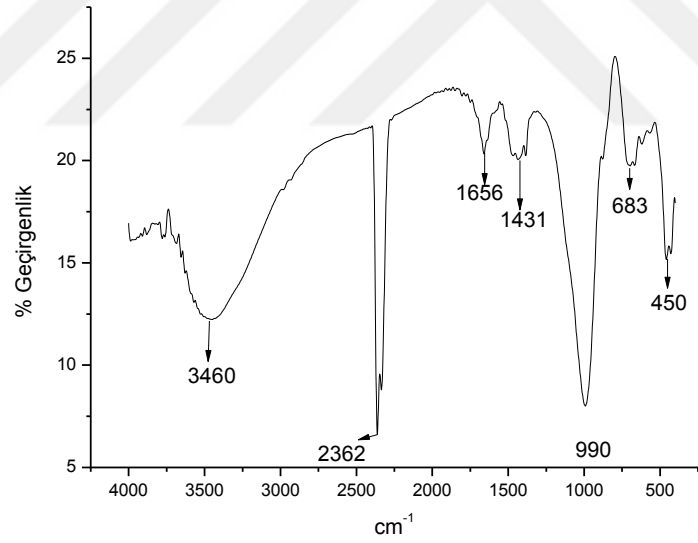
Şekil A2.6 UK-6-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



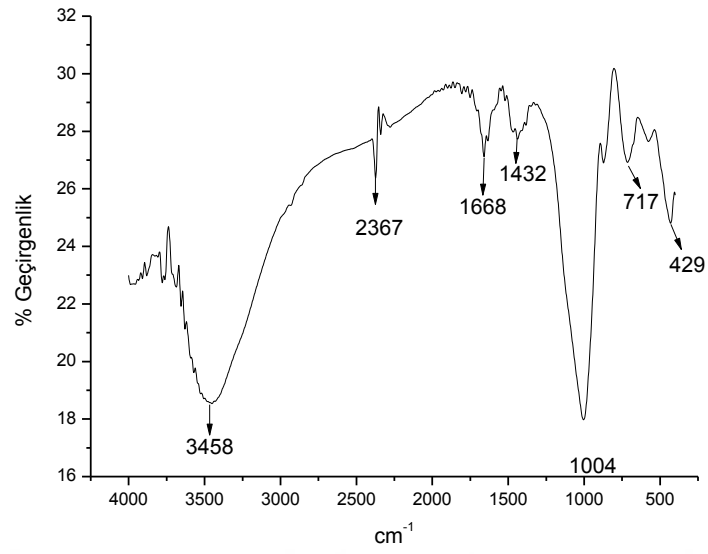
Şekil A2.7 UK-7-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



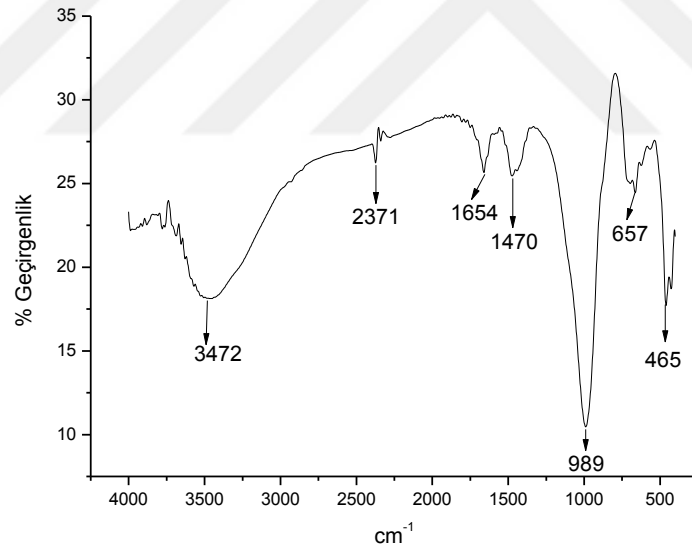
Şekil A2.8 UK-8-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



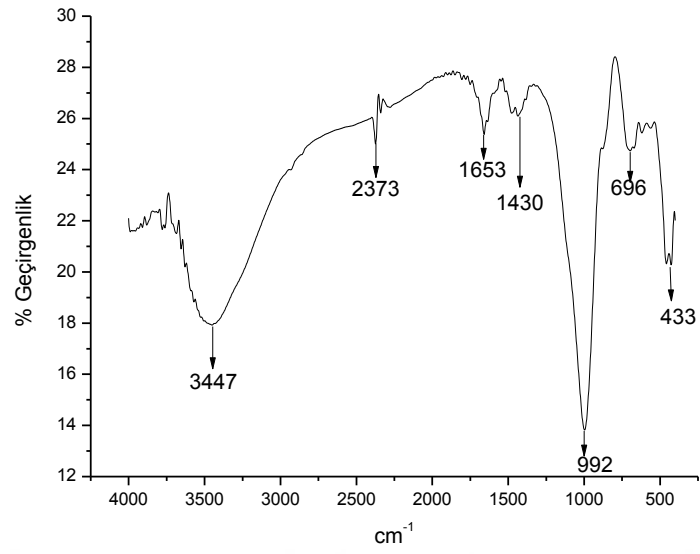
Şekil A2.9 UK-9-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



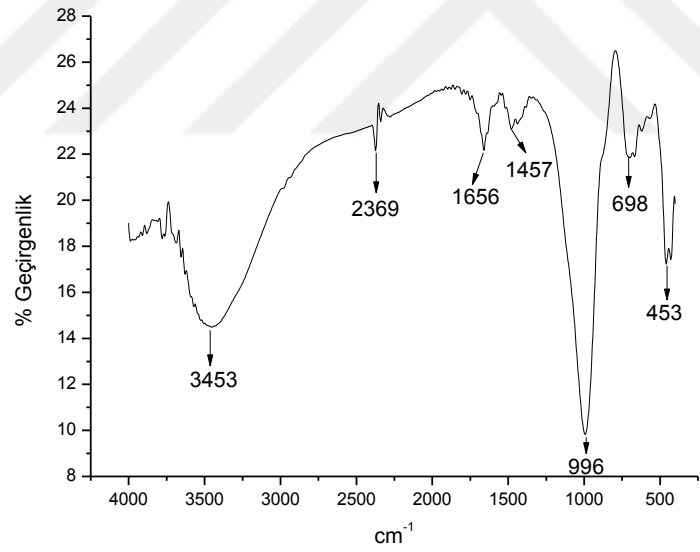
Şekil A2.10 UK-10-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu



Şekil A2.11 UK-11-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu

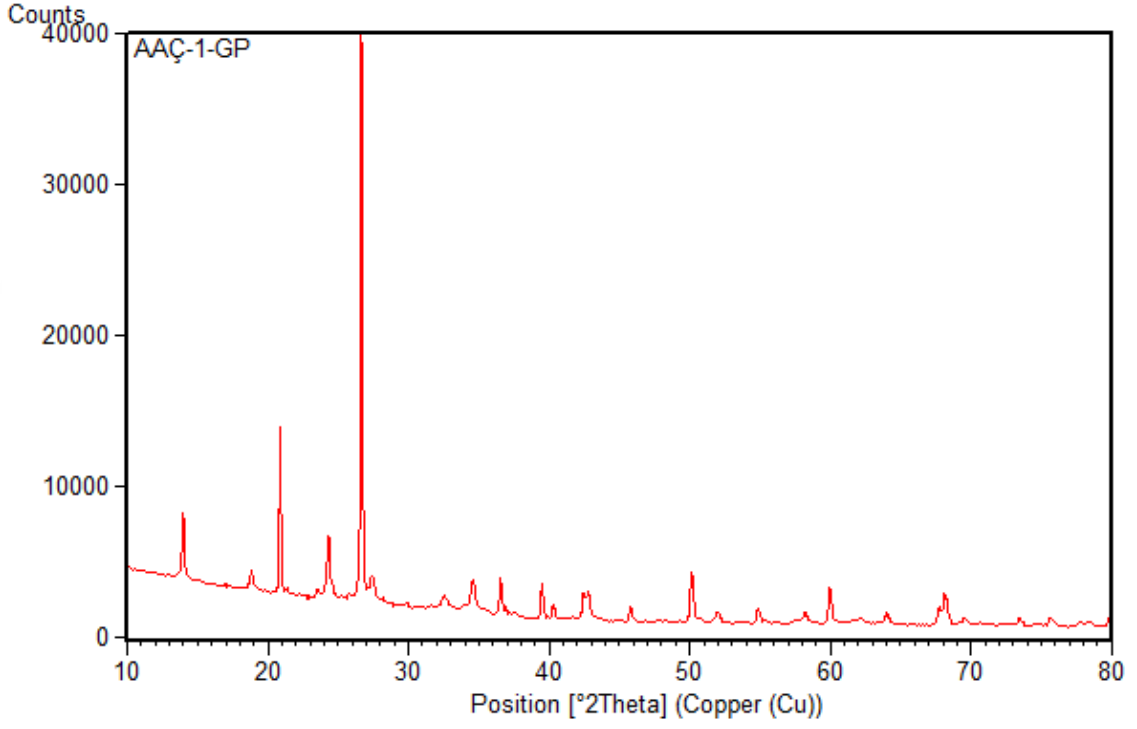


Şekil A2.12 UK-12-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu

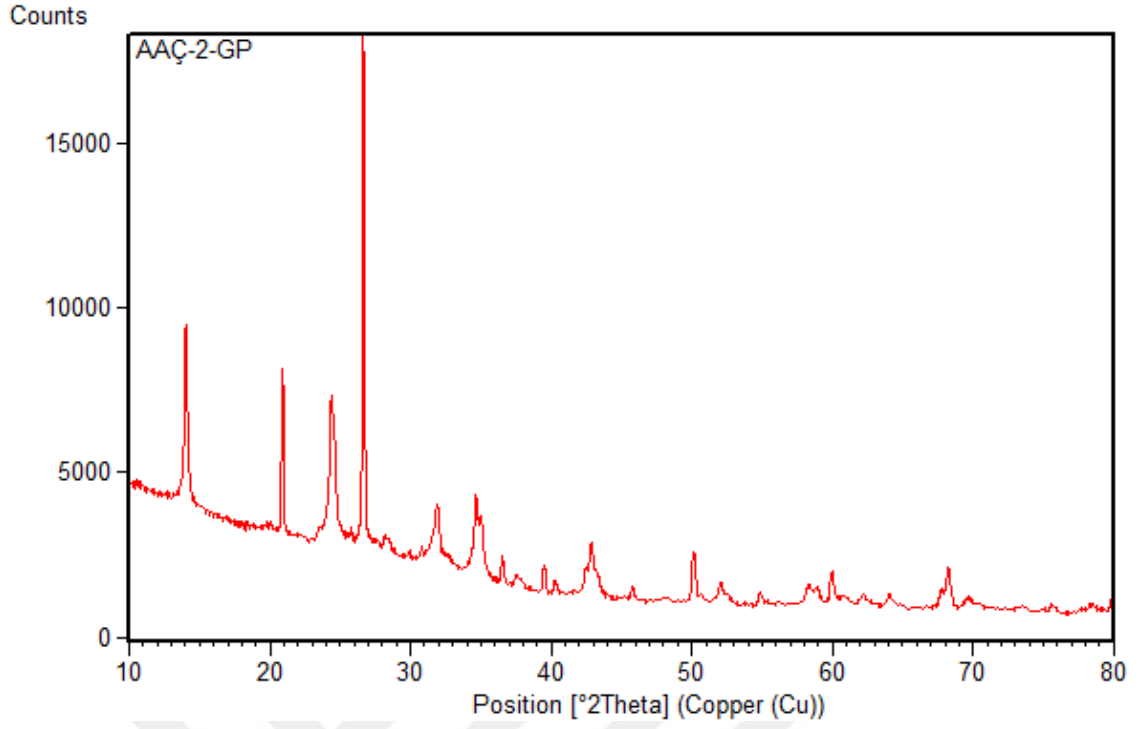


Şekil A2.13 UK-12-GP numunesinin FT-IR analizi sonucu

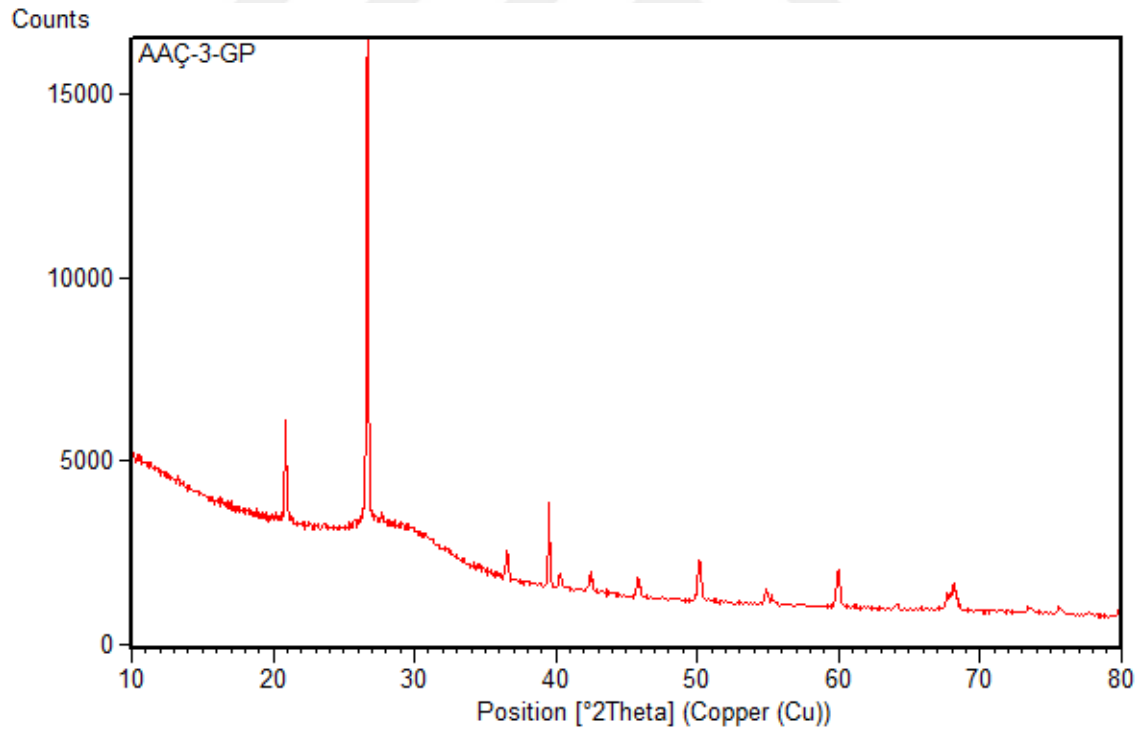
B1. Altın madeni arıtma çamuru kullanılarak sentezlenen geopolimer numunelerinin XRD analizi sonuçları



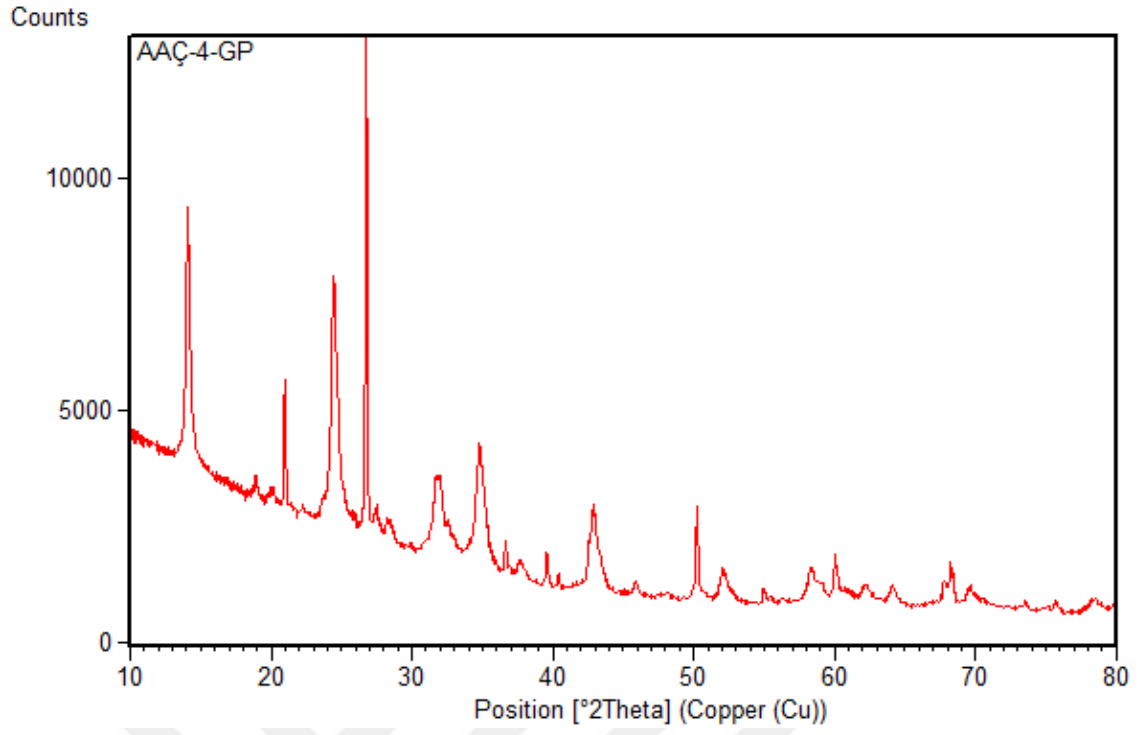
Şekil B1.1 AAÇ-1-GP numunesinin XRD analizi sonucu



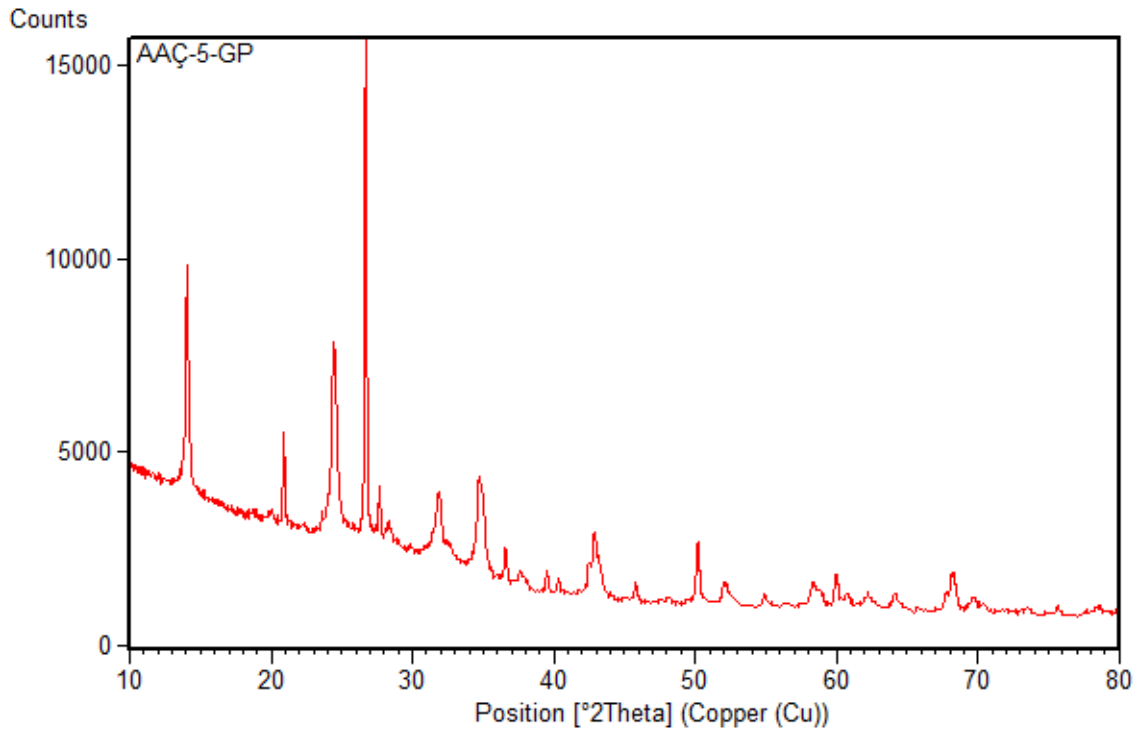
Şekil B1.2 AAÇ-2-GP numunesinin XRD analizi sonucu



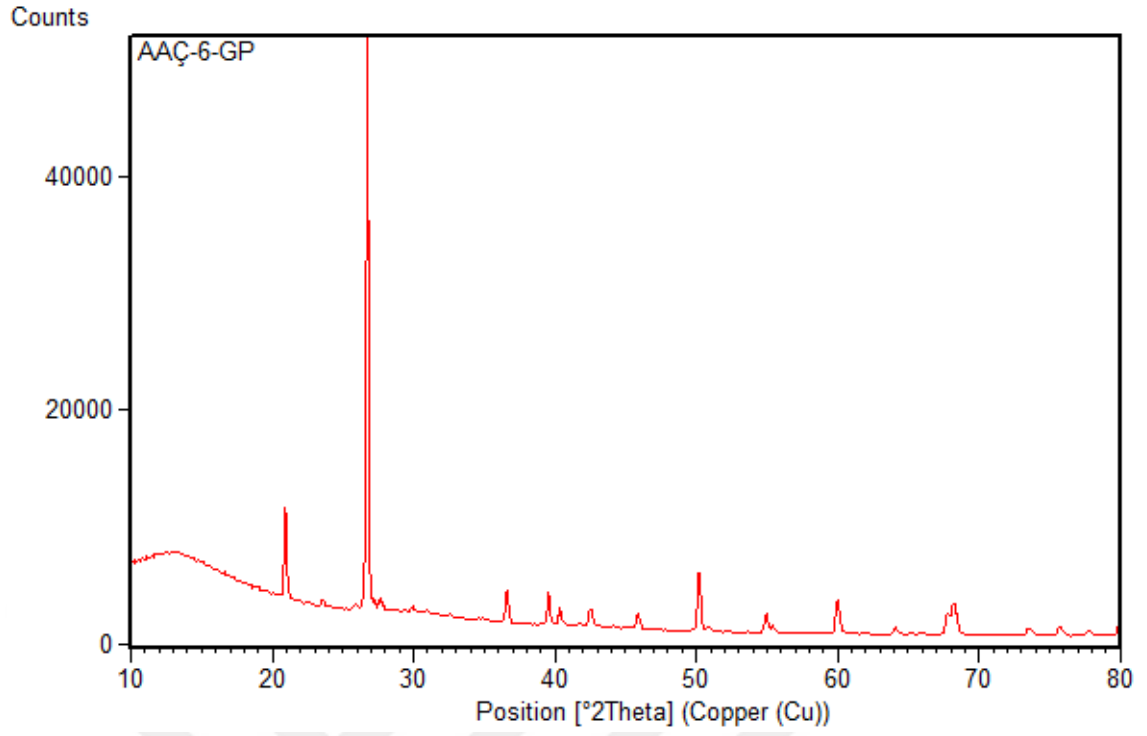
Şekil B1.3 AAÇ-3-GP numunesinin XRD analizi sonucu



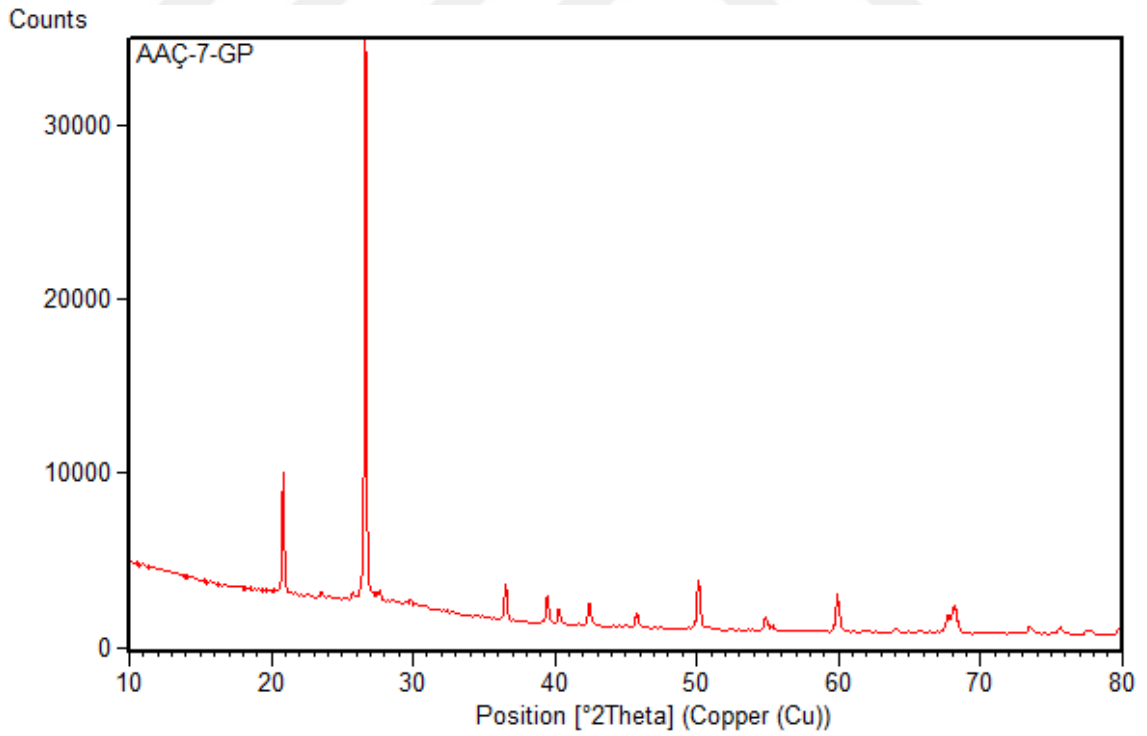
Şekil B1.4 AAÇ-4-GP numunesinin XRD analizi sonucu



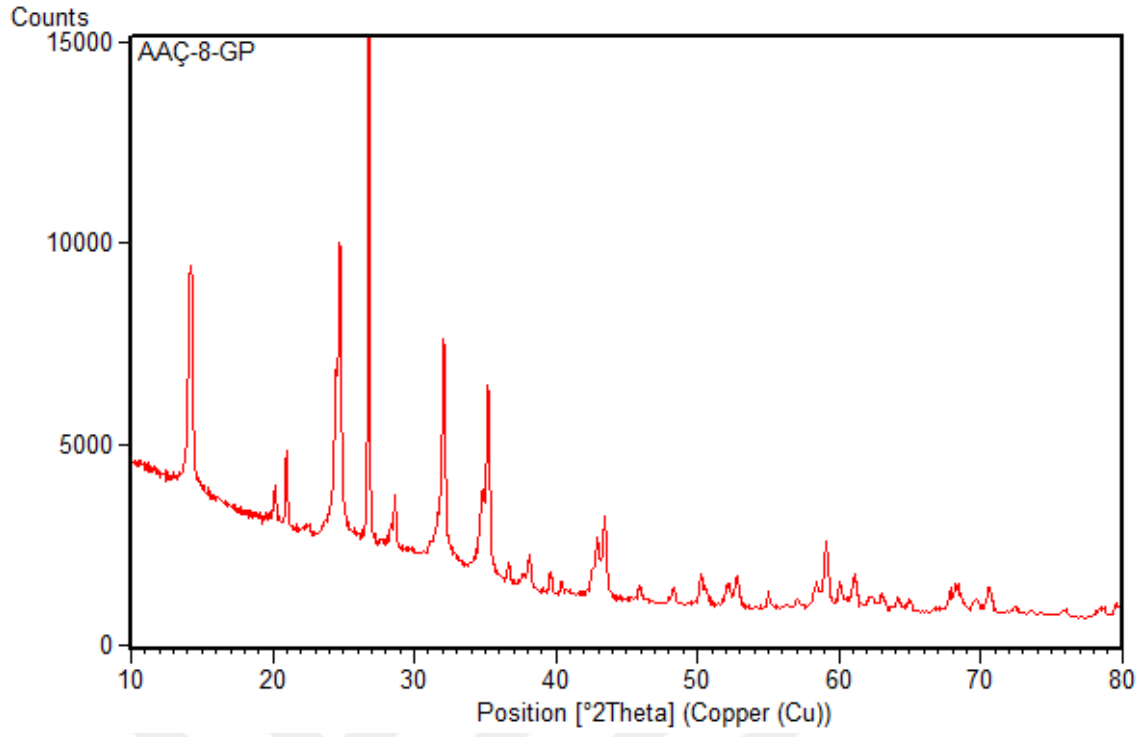
Şekil B1.5 AAÇ-5-GP numunesinin XRD analizi sonucu



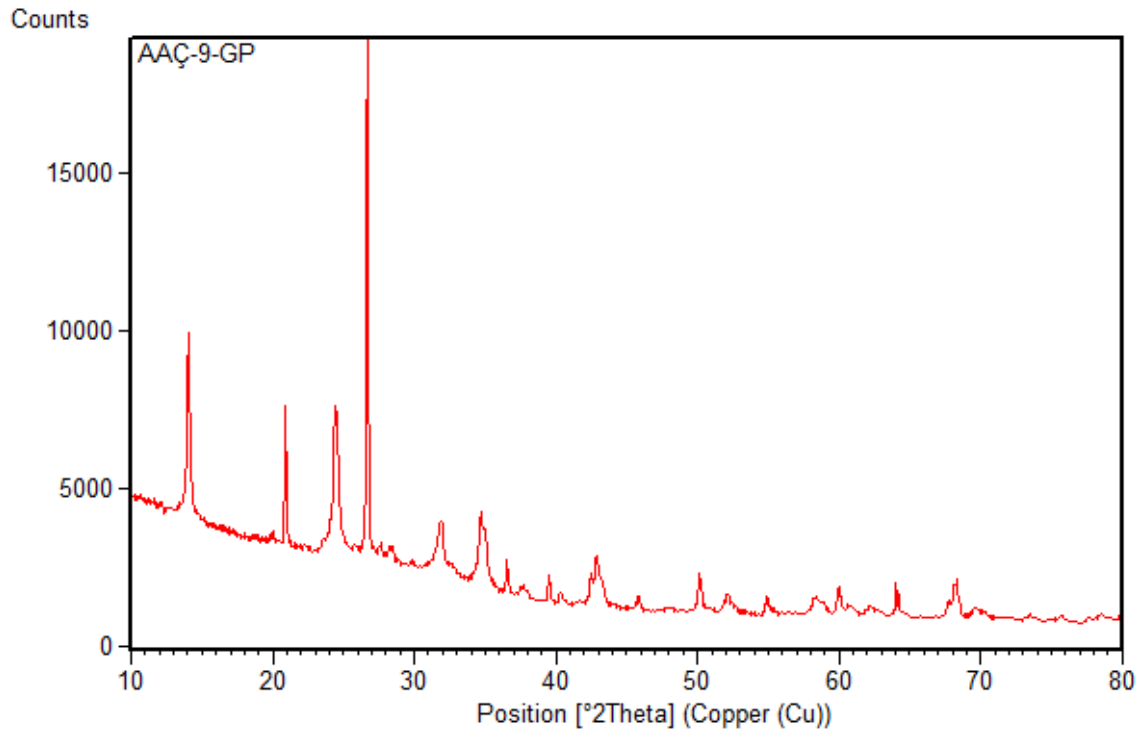
Şekil B1.6 AAÇ-6-GP numunesinin XRD analizi sonucu



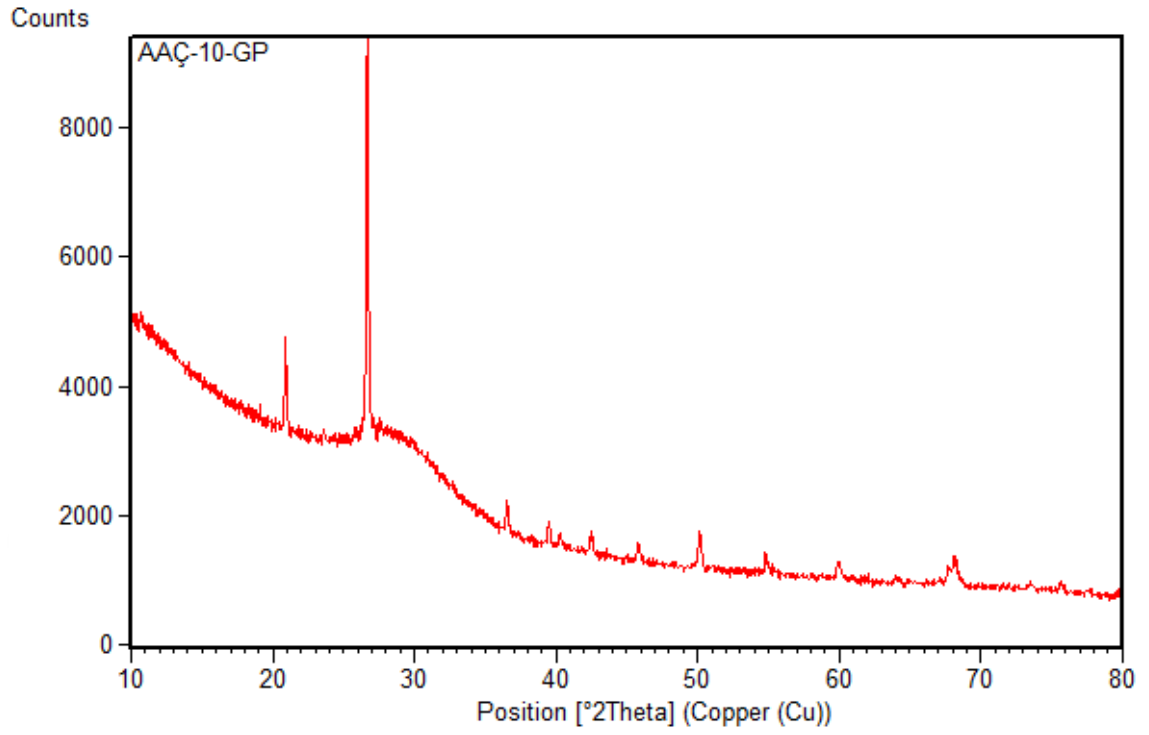
Şekil B1.7 AAÇ-7-GP numunesinin XRD analizi sonucu



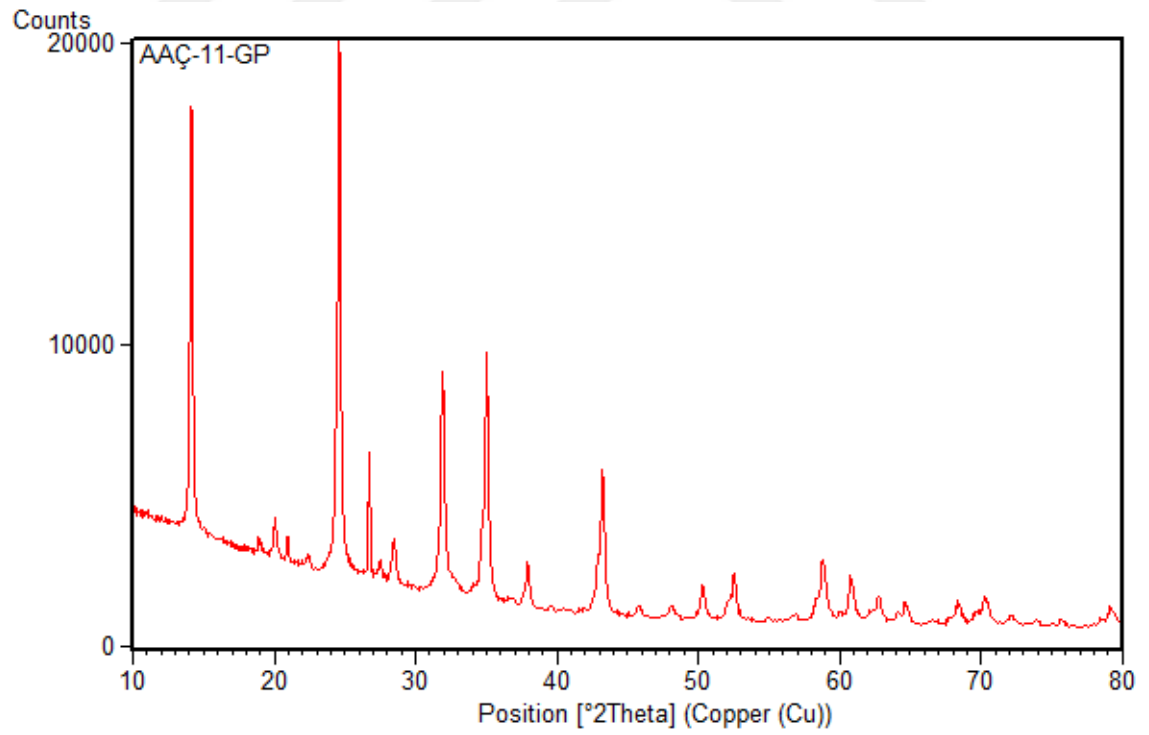
Şekil B1.8 AAÇ-8-GP numunesinin XRD analizi sonucu



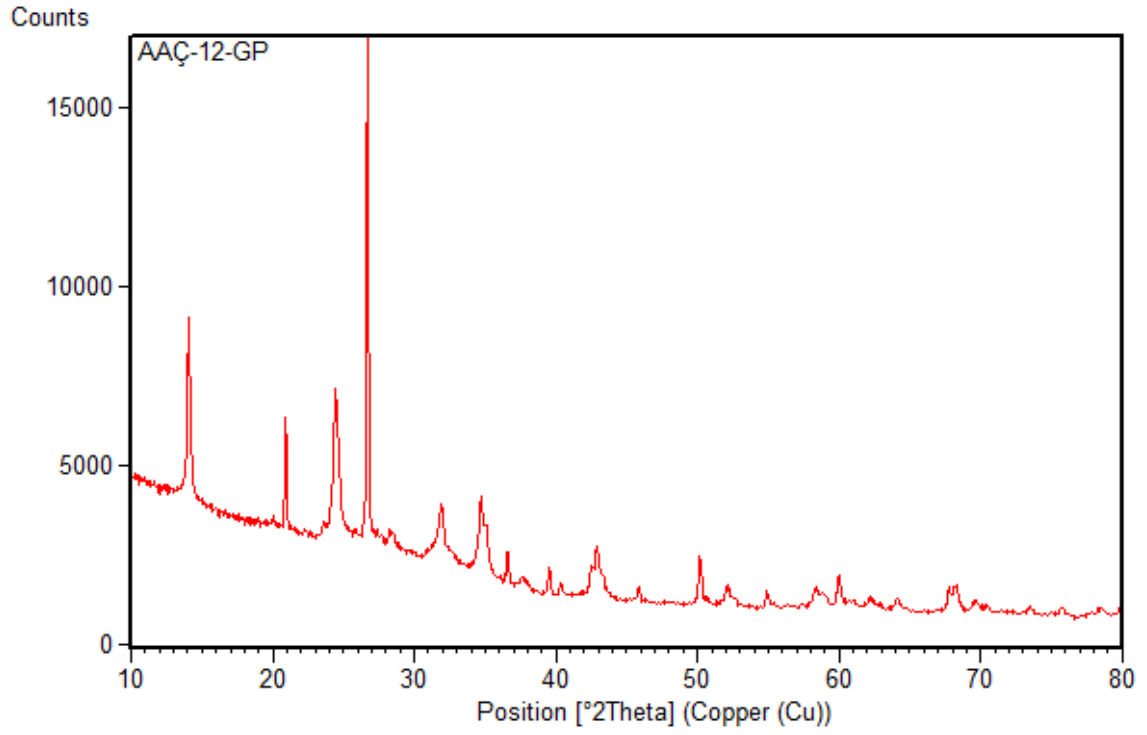
Şekil B1.9 AAÇ-9-GP numunesinin XRD analizi sonucu



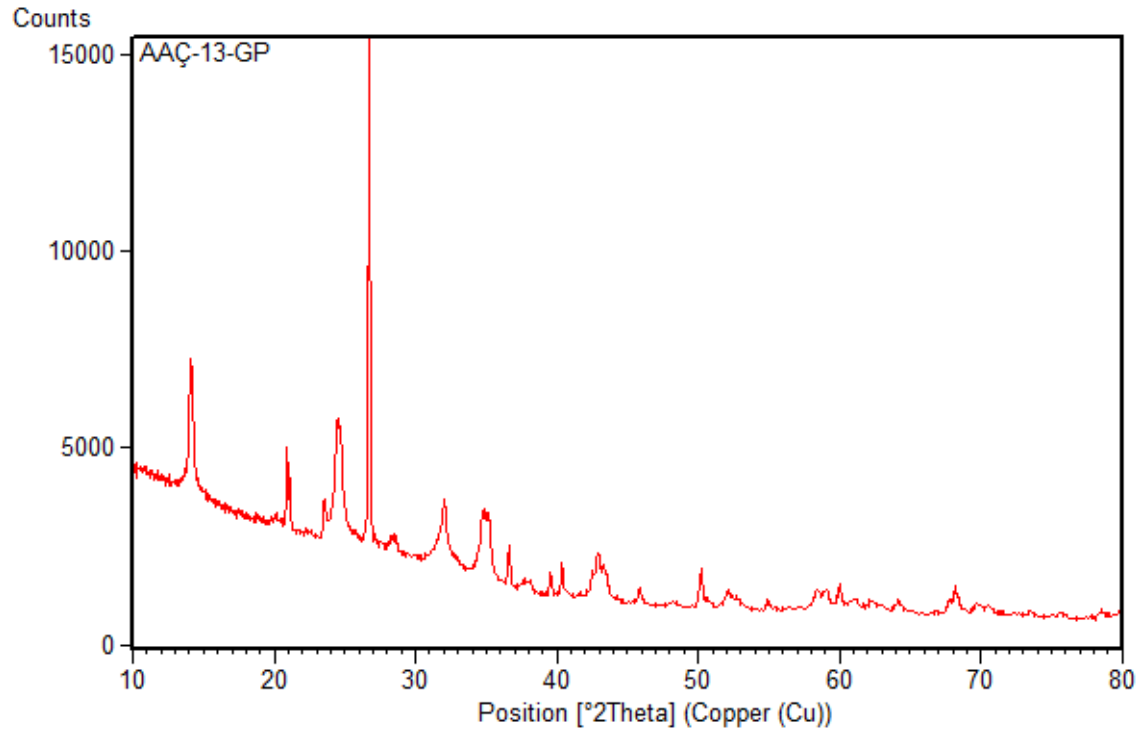
Şekil B1.10 AAÇ-10-GP numunesinin XRD analizi sonucu



Şekil B1.11 AAÇ-11-GP numunesinin XRD analizi sonucu

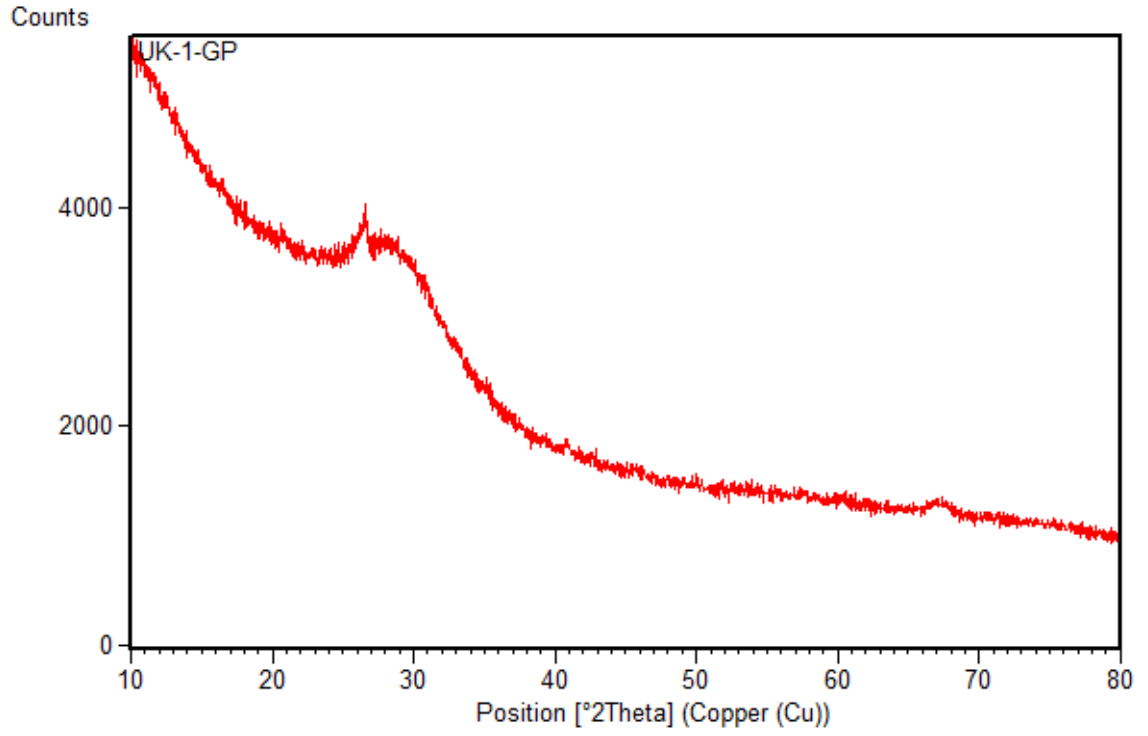


Şekil B1.12 AAÇ-12-GP numunesinin XRD analizi sonucu

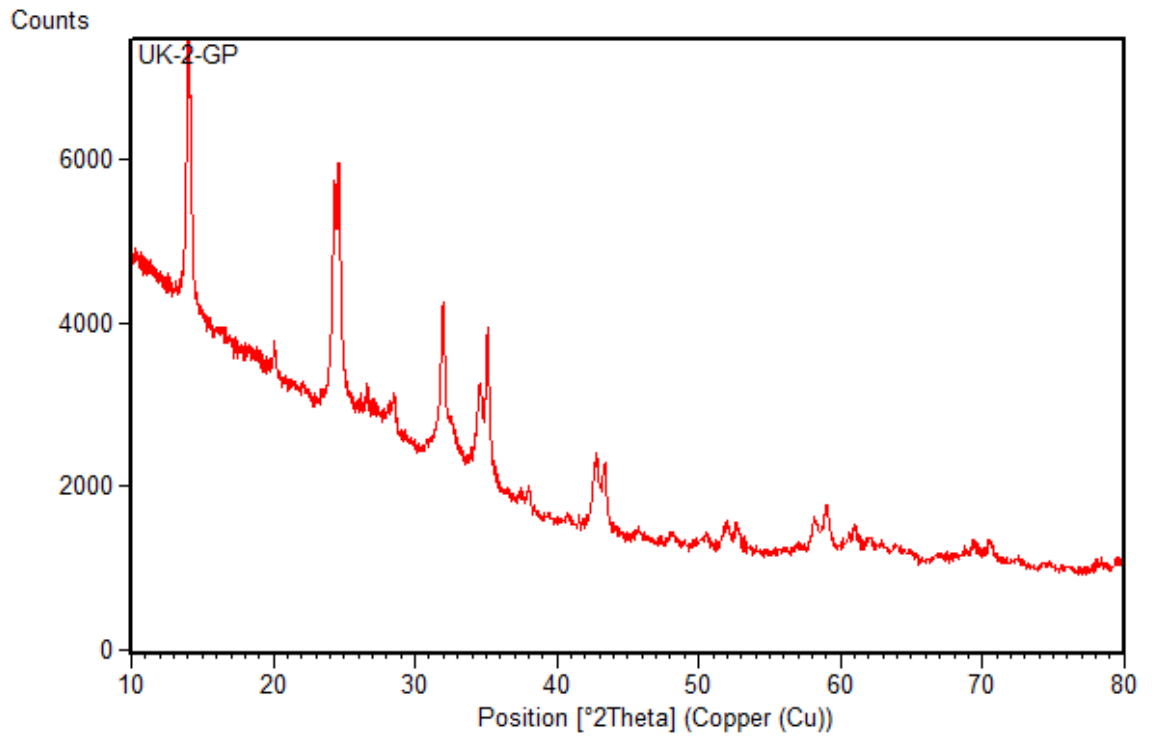


Şekil B1.13 AAÇ-13-GP numunesinin XRD analizi sonucu

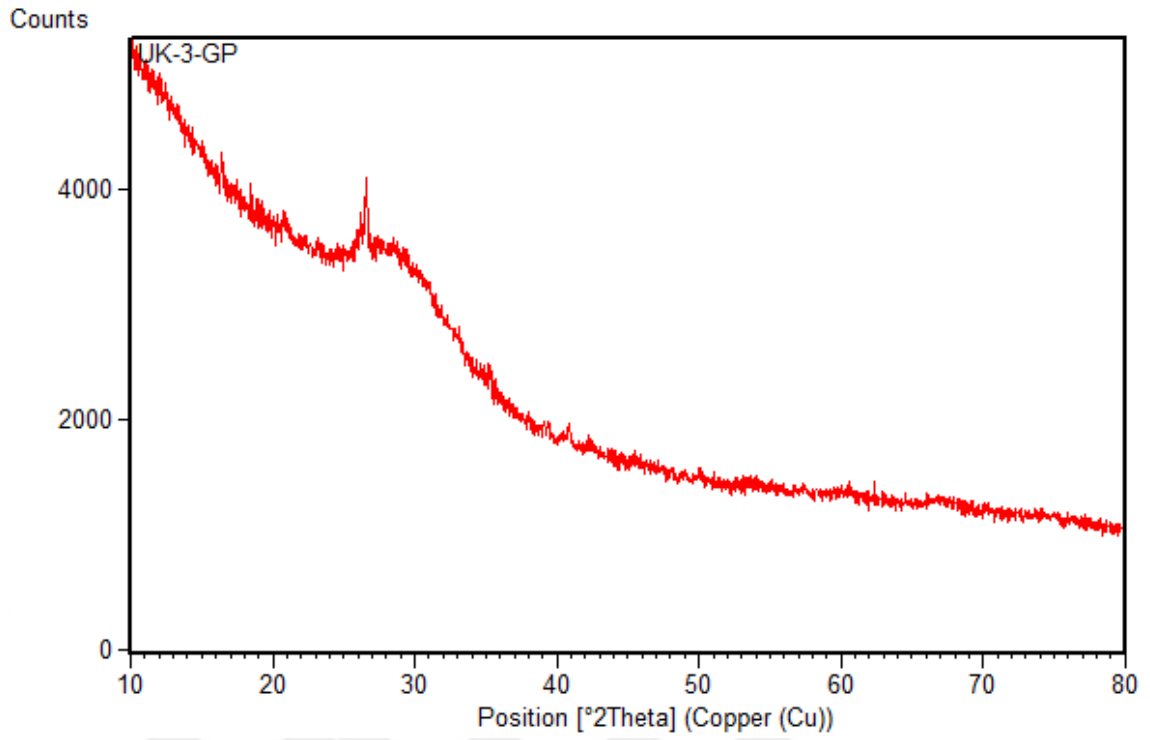
B2. Uçucu kül kullanılarak sentezlenen geopolimer numunelerinin XRD analizi sonuçları



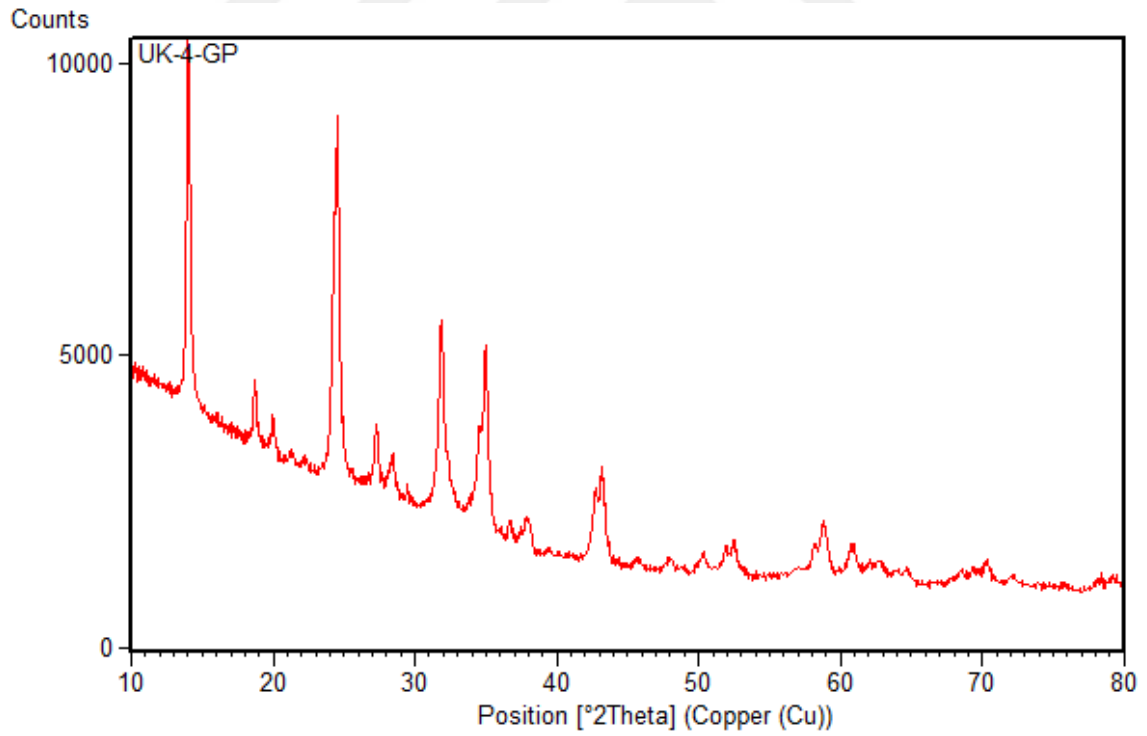
Şekil B2.1 UK-1-GP numunesinin XRD analizi sonucu



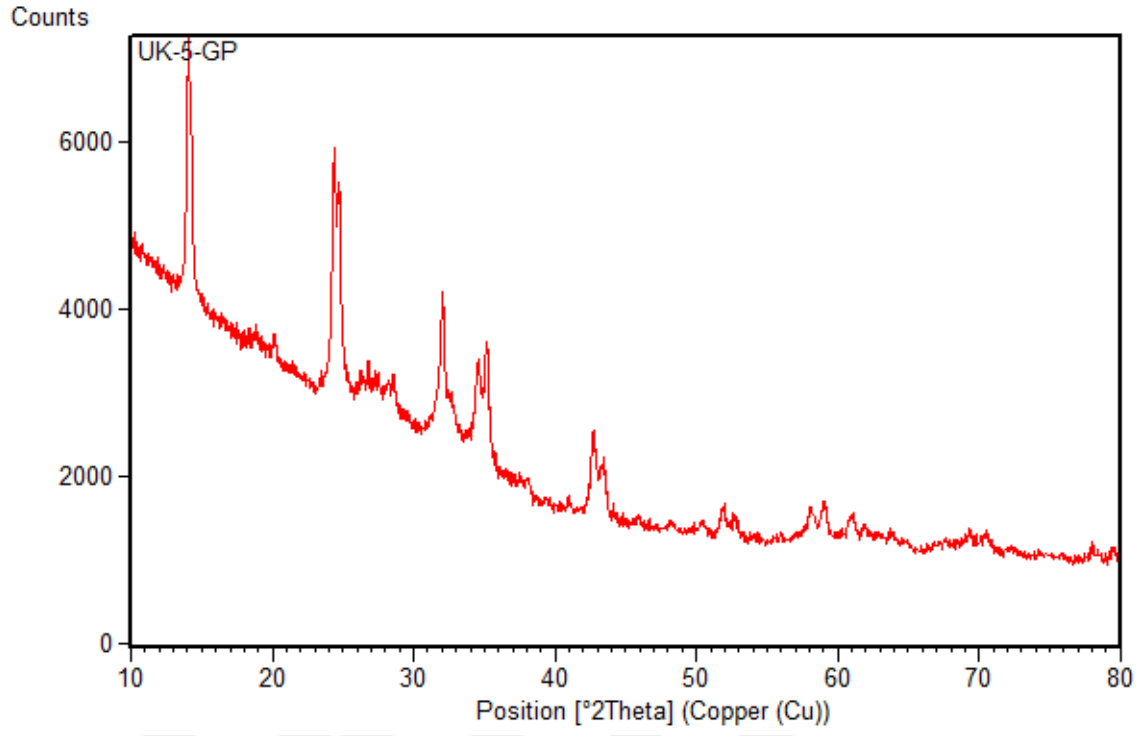
Şekil B2.2 UK-2-GP numunesinin XRD analizi sonucu



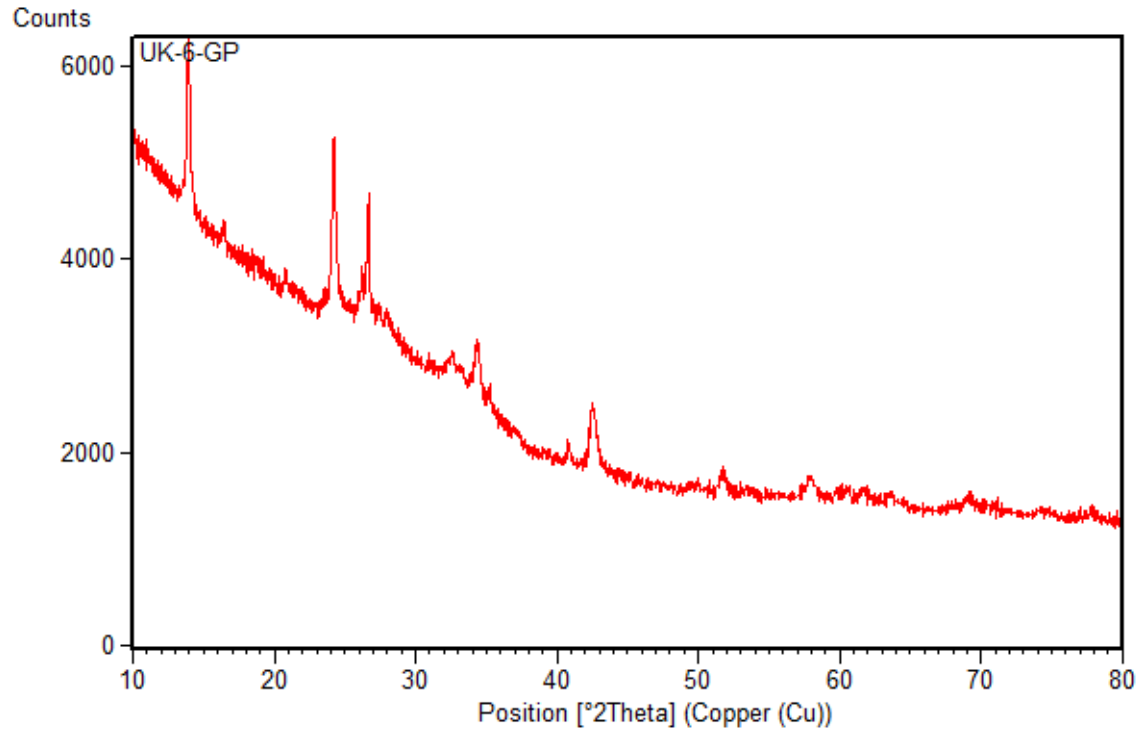
Şekil B2.3 UK-3-GP numunesinin XRD analizi sonucu



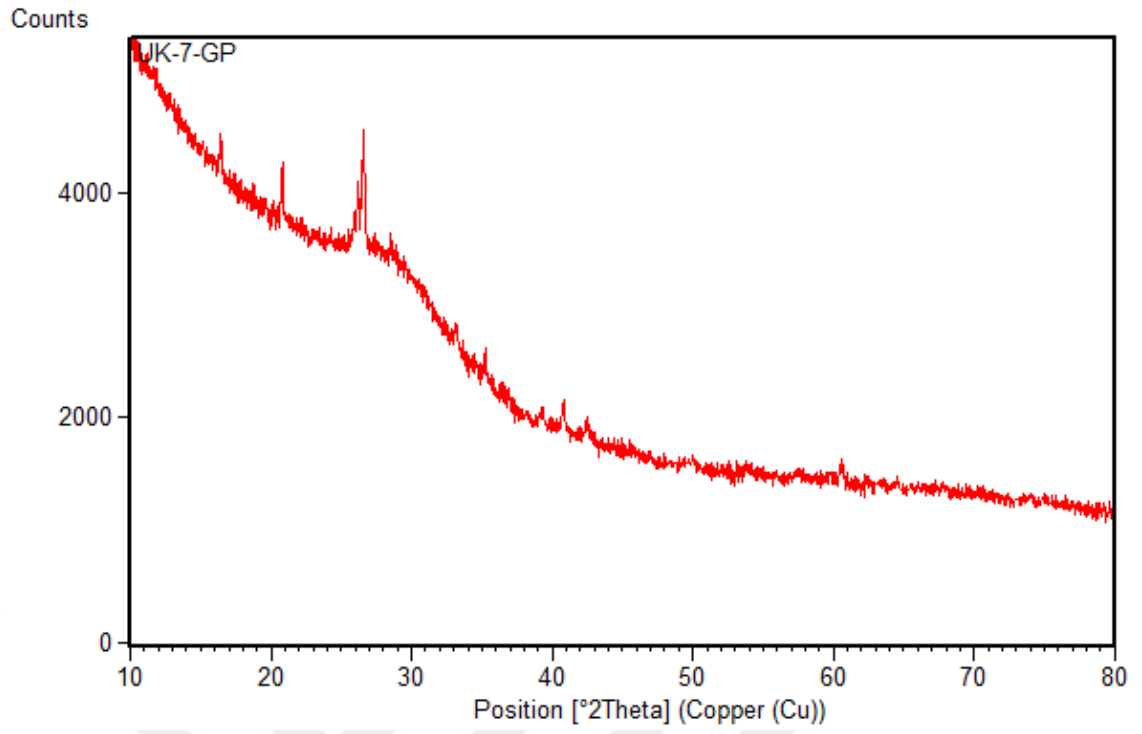
Şekil B2.4 UK-4-GP numunesinin XRD analizi sonucu



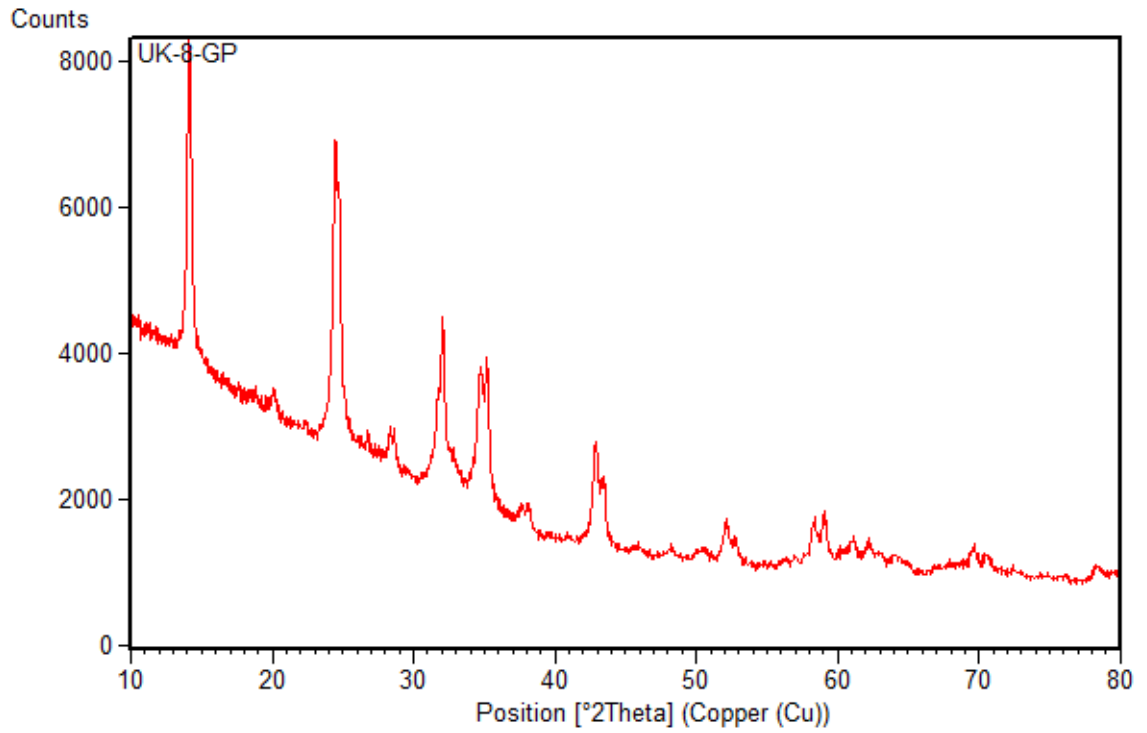
Şekil B2.5 UK-5-GP numunesinin XRD analizi sonucu



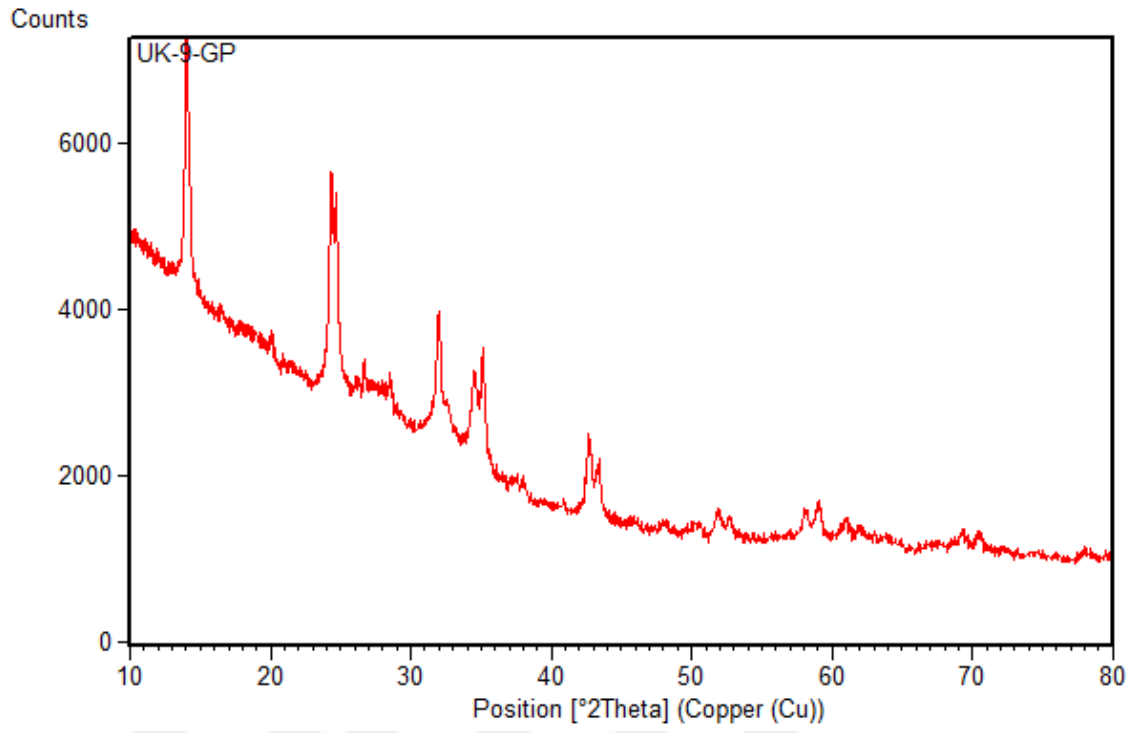
Şekil B2.6 UK-6-GP numunesinin XRD analizi sonucu



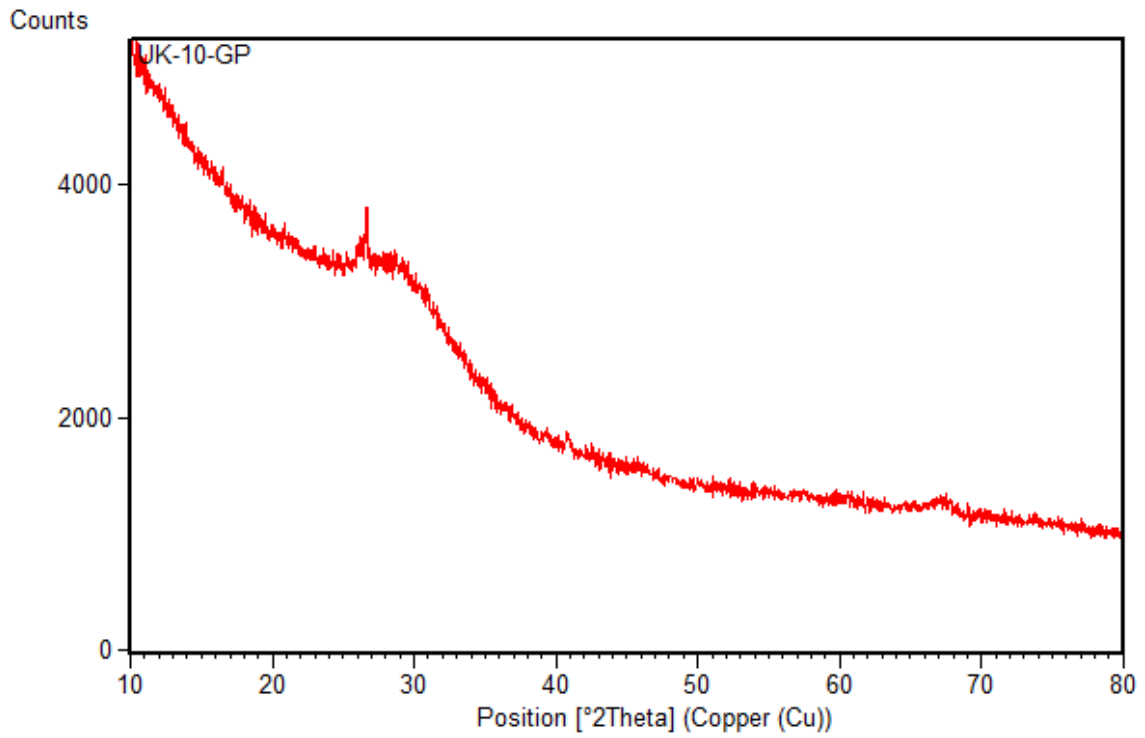
Şekil B2.7 UK-7-GP numunesinin XRD analizi sonucu



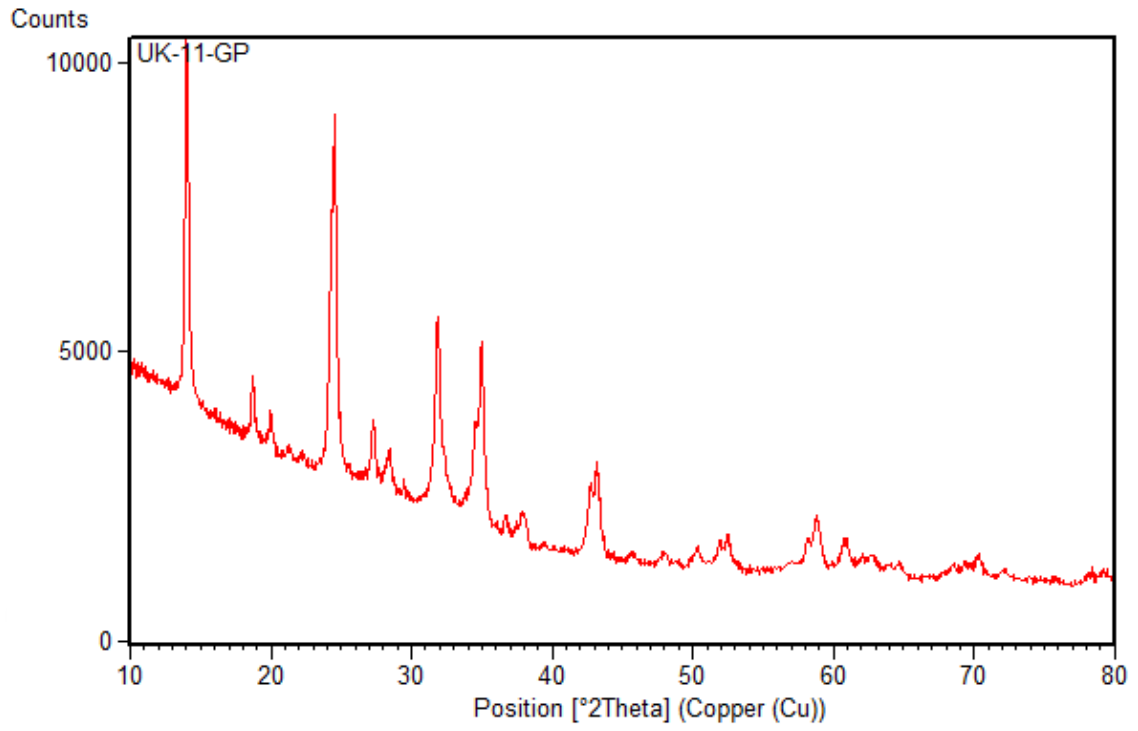
Şekil B2.8 UK-8-GP numunesinin XRD analizi sonucu



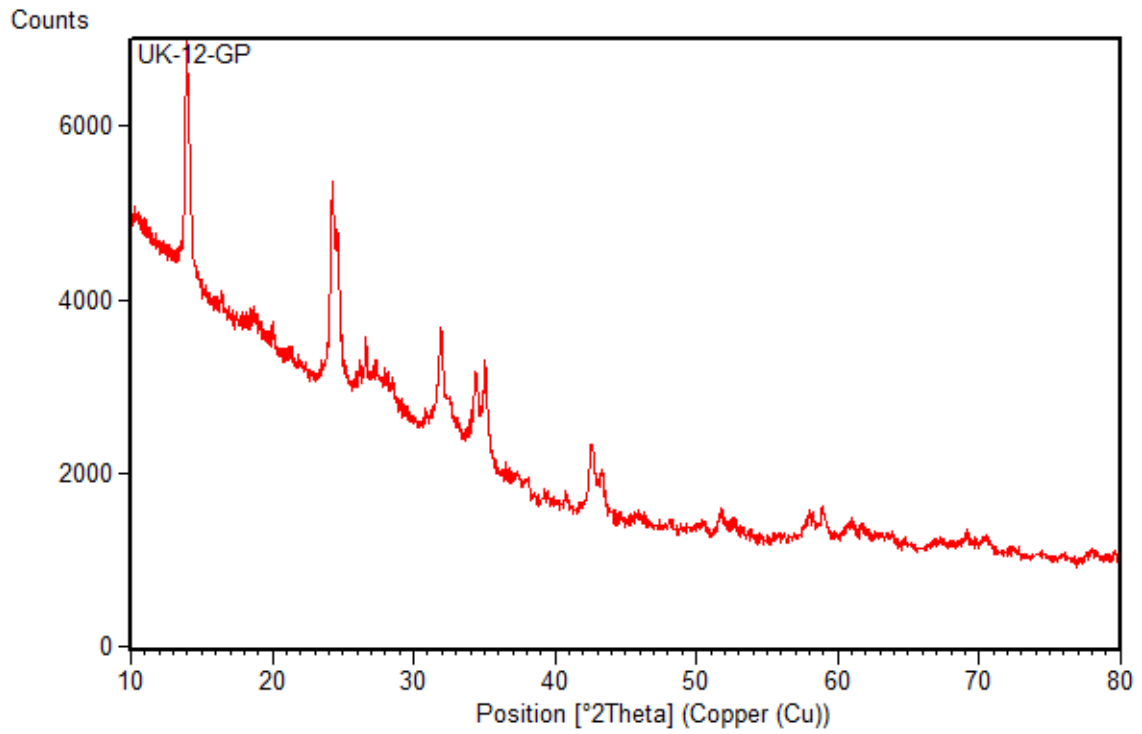
Şekil B2.9 UK-9-GP numunesinin XRD analizi sonucu



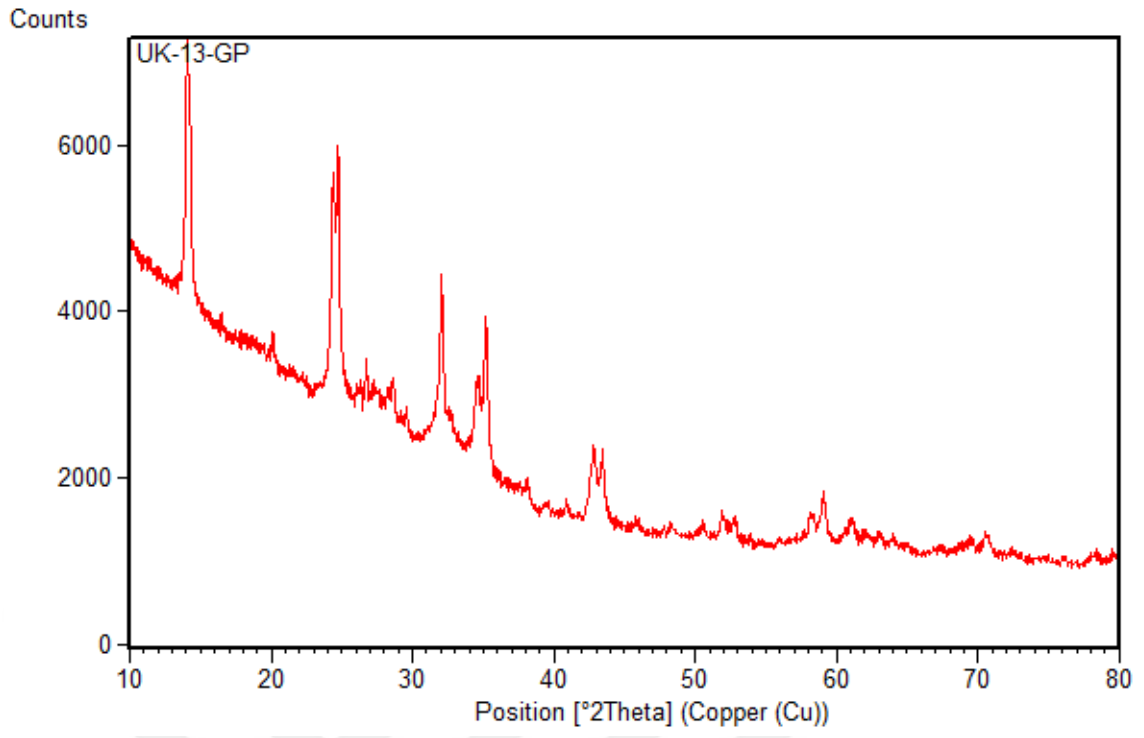
Şekil B2.10 UK-10-GP numunesinin XRD analizi sonucu



Şekil B2.11 UK-11-GP numunesinin XRD analizi sonucu



Şekil B2.12 UK-12-GP numunesinin XRD analizi sonucu



Şekil B2.13 UK-13-GP numunesinin XRD analizi sonucu

- [1] Resmî Gazete Tarihi: 31.12.2004 URL: <http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.7221&sourceXmlSe arch=&MevzuatIliski=0> (Erişim zamanı; Eylül, 1, 2019)
- [2] D. Nassouhi, M. B. Ergönül, Ş. Fikirdeşici, P. Karacakaya, S. Atasağun, "Ağır Metal Kirliliğinin Biyoremediasyonunda Bazı Su içi ve Yüzücü Sucul Makrofitlerin Kullanımı," Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi, sayı. 14(2), sf.148-165, 2018.
- [3] T. Seven, B. Can, B. N. Darende, S. Ocak, "Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği," Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi, Sayı.1(2), sf.91-103, 2018.
- [4] J. Ricaards, "Control of Gaseous Emissions," North Carolina State University, APTI Course, 2. Basım, USA . 1995.
- [5] A. S. Berkem, "Kaolenin Geopolimerizasyonu ve Adsorpsiyon Davranışının Karakterizasyonu," Yüksek Lisans Tezi, T.C. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, 2012.
- [6] J. Davidovits, Geopolymer Chemistry and Applications, Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France, 3. Basım, 2011.
- [7] "Alternatif Yapı Malzemeleri: Geopolimerler", Dokuz Eylül Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü.
- [8] T.W. Cheng, M. L. Lee, M.S. Ko, T. H. Ueng , S.F. Yang, "The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer," ,Applied Clay Science, Sayı. 56, sf.90–96, 2012.
- [9] Y. Ge, Y. Yuan, K. Wang, Y. He, X. Cui, "Preparation of geopolymer-based inorganic membrane for removing Ni²⁺ from wastewater Ni²⁺ from wastewater," Journal of Hazardous Materials, Sayı.299, sf.711–718, 2015.
- [10] M. E. Alouani, S. Alehyen, M. E. Achouri, M. Taibi, "Removal of Cationic Dye – Methylene Blue- from Aqueous Solution by Adsorption on Fly Ash-based Geopolymer," , Journal of Materials and Environmental Sciences, Sayı. 9 sf. 32-46, 2018.
- [11] İ. Kara, D. Yilmazer, S.T. Akar, "Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc (II) and nickel(II) ions from aqueous solutions," , Applied Clay Science, Sayı. 139, sf. 54-63, 2017.
- [12] İ. Kara,, D. Tunc, F. Sayin, S.T. Akar, "Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn(II) and Co(II) removal," , Applied Clay Science, Sayı. 161, sf. 184-193, 2018.
- [13] E.I. Eduok, "Thermal properties of geopolymer materials," University of Stavanger, Yüksek Lisans Tezi, 2016.

- [14]H. T. Kouamo, A. Elimbi, J.A. Mbey, C.J. Ngally Sabouang, D. Njopwouo, "The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: Acomparative study," Construction and Building Materials, Sayı.35 sf.960–969, 2012.
- [15] L. N. Tchadjie, S. O. Ekolü, "Enhancing the reactivity of aluminosilicate materials toward geopolymer synthesis", Journal of Materials Science, Sayı.53, sf.4709–4733, 2018.
- [16] N. V. Chanh, B. D. Trung, D. V. Tuan, "Recent Research Geopolymer Concrete," The 3rd ACF International Conference-ACF/VCA, 2008.
- [17]M. D. Olawale, "Syntheses, characterization and binding strength of geopolymers: A review," International Journal of Materials Science and Applications, Sayı.2 sf.185-193, 2013 (Erişim zamanı; Eylül, 1, 2019).
- [18]URL:<https://www.geopolymer.org/science/examples-geopolymer-frameworks/>
- [19] A.M. Mustafa Al Bakri, H. Kamarudin, M. Bnhussain, I. Khairul Nizar, W.I.W. Mastura, "Mechanism and Chemical Reaction of Fly Ash Geopolymer Cement- A Review," Asian Journal of Scientific Research, Sayı.1 sf.247-253, 2011.
- [20] "Alternatif Yapı Malzemeleri: Geopolimerler", Dokuz Eylül Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü.
- [21] A. Gümüş, "Geopolimer Beton Özelliklerine Termal Kür Prosesinin Etkisi," Afyon Kocatepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2016
- [22] B.V. Rangan, D. Hardjito, S.E. Wallah, M.J. Sumajouw, "Studies on fly ash-based geopolymer concrete," Proceedings of world congress geopolymer, France, 2005.
- [23]D. Khale, R. Chaudhary, "Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review," Journal of Material Science Sayı.42, sf.729–746, 2007.
- [24] H.Xu, W.Gong, L.Syltebo, K.Izzo, W.Lutze, I. L. Pegg, "Effect of Blast Furnace Slag Grades on Fly Ash Based Geopolymer Waste Forms," Fuel, Sayı.133, sf.332-340, 2014.
- [25] Z.Zhang, Y. Zhu, T.Yang, L. Li, H. Zhu, H.Wang, "Conversion of local industrial wastes into greener cement through geopolymer technology: A case study of high-magnesium nickel slag," Journal of Cleaner Production, Sayı. 141, sf.463-471, 2017.
- [26] F. Dur, Endüstriyel Atıkların Çimento Sanayinde Değerlendirilmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [27]M. Yıldırım Özen, Endüstriyel Atıkların Yapı Sanayinde Değerlendirilmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, 2019.
- [28] İ. H. Ünal, S. Tuncel, B. Yoleri, M. Arslan, "Türkiye’de ve Dünyada Altın", Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 2016.

- [29] S. Aytekin, "Uçucu Küllerinin Killi Zeminlerin Islahında Kullanımı," Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 2009.
- [30] H. K. Tchakouté, S. Kong, J. Noël, Y. Djobo, L. N. Tchadjié, D. Njopwouo, "A comparative study of two methods to produce geopolymer composites from volcanic scoria and the role of structural water contained in the volcanic scoria on its reactivity," *Ceramics International*, Sayı. 41, sf. 12568-12577, 2015.
- [31] H. Kouamo Tchakoute, A.Elimbi, B.B. DiffoKenne, J.A.Mbey, D.Njopwouo, "Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: Effect of Al₂O₃/Na₂O molar ratio of volcanic ash," *Ceramics International* Sayı.39 sf. 269-276, 2013.
- [32] H. Xu, Q. Li, L. She, M. Zhang, J. Zhai, "Low-reactive circulating fluidized bed combustion (CFBC) fly ashes as source material for geopolymer synthesis," *Waste Management*, Sayı.30, sf.57-62, 2010.
- [33] A. Değirmencioğlu, A. Yazgı, "Tepki yüzeyleri Metodolojisi Optimizasyon Esaslı Çalışmalara İlişkin Teorik Esaslar ve Tarımsal Mekanzizasyon Uygulamaları," *Tarım Makinaları Bilimi Dergisi*, Sayı.2, sf. 111-115, 2006.
- [34] B. Gürel, "Yeni Bir Ürün: Tavuk Rulo Üretiminin Yanıt Yüzey Yöntemiyle (Rsm) Optimizasyonu," T.C. Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2018.
- [35] G. Baydar, "Asimetrik İndirgenme Tepkimelerinin Bitki Biyokatalizörlüğünde İncelenmesi," Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [36] B. Eldeleklioğlu, "Peynir Altı Suyundan Laktik Asit Üretimi", Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [37] K. Leiviskä, "Introduction to Experiment Design", University of Oulu, 2013.
- [38] H. Arslan, "Yerfistiği Kabuğunun Lindan ve Metabolitlerinin Sulu Çözeltilerden Giderilmesinde Kullanımının Araştırılması," Mersin Üniversitesi, Doktora Tezi, 2009.
- [39] G. Akkaya, "Sulu Çözeltiden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu için Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi," Dicle Üniversitesi, Doktora Tezi, 2012
- [40] E. Kayman, "Sulu Çözeltilerdeki Kurşun İyonlarının Kestane Kabuğu ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyonu," İstanbul Teknik Üniversitesi, 2009
- [41] S.Kayacan, "Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması," Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [42] Aydın, F., Katı Atık Sızıntı Sularının Adsorpsiyon Yöntemi ile Arıtımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2007.
- [43] URL: <https://www.emedicalprep.com/wp-content/uploads/2-adsorption.png> (Erişim zamanı; Eylül, 1, 2019)
- [44] S. Kızıltaş Demir, Farklı Endüstriyel Atıklardan Sentezlenen Hidroksiapatitin

- Adsorban Olarak Kullanılmasıyla Atık Sulardan Ağır Metal Geri Kazanımı, Yıldız Teknik Üniversitesi, yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [45] H.Aysan, "Doğal Mineral (Şabazit) Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemi ile Sudan Krom(VI) ve Nikel Giderimi," Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [46] URL:<https://slideplayer.biz.tr/slide/10284333/> (Erişim zamanı; Eylül, 5, 2019)
- [47] O.Koçer, "Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu," T.C. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [48] F.E. Erkurt, B. Balcı, "Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetik ve Adsorpsiyon Modelleri Kullanılarak İncelenmesi", Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, Sayı. 30(1), sf. 257-269, 2015.
- [49] O.Baytar, "Antideprasan İlaçların Etken Maddelerinin Adsorpsiyonu: Kinetik ve İzotermi," Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi, Sayı.1 sf.1-11, 2018.
- [50]URL:<http://www.speciation.net/Database/Instruments/NetzschGeraetebau-GmbH/STA-449-C-Jupiter-Thermomicrobalance-;i2006>) (Erişim zamanı; Eylül, 8, 2019)
- [51]URL:<http://www.speciation.net/Database/Instruments/PerkinElmer-Inc/Optima-2100-DV-;i185> (Erişim zamanı; Eylül, 8, 2019)
- [52]URL:<https://www.sentezlab.com/urun/vitlab-numune-tasima-kabi-pfa> (Erişim zamanı; Eylül, 1, 2019).
- [53] T.W. Cheng , M.L. Lee, M.S. Ko, T.H. Ueng, S.F. Yang, "The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer", Applied Clay Science, Sayı. 56, sf.90-96, 2012.
- [54] H.Y. Aruntag, "Uçucu Külleeri İnşaat Sektöründe Kullanım Potansiyeli", Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, sf. 193 -203, 2006.
- [55]S.Kramar, V. Ducman, "Mechanical and Microstructural Characterization of Geopolymer Synthesized from Low Calcium Fly Ash", Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, Sayı. 2, Sf.13-22, 2015.
- [56] L. G. F. Javier, "Study of Geopolymer Adsorbents Prepared from Metakaolin and Rice Husk Silica for Targeting to Heavy Metal Capture," Nagaoka University of Technology, 2014.
- [57] M.M.A.B. Abdullah, L. Jamaludin, M. Binhussain, I. Ahmad, "Study on Fly Ash Based Geopolymer for Coating Applications," Advanced Materials Research, Sayı. 686, sf.227-233, 2013.
- [58] H. Assaedi, F.U.A. Shaikh, I.M. Low, "Effect of nano-clay on mechanical and thermal propertiesof geopolymer," Journal of Asian Ceramic Societies, Sayı. 4, sf.19-28 , 2018.

- [59] M. Harja, M. Bărbuță, M. Gavrilăscu, "Utilization Of Coal Fly Ash From Power Plants II. Geopolymer Obtaining," *Environmental Engineering and Management Journal*, Sayı.8(3), sf. 513-520, 2009.
- [60] P. N. Lemougnaa, K. Wanga, Q. Tanga, E. Kamseub, N. Billongb, U. Chinje Meloc, X. Cuia, "Effect of slag and calcium carbonate addition on the development of geopolymer from indurated laterite," *Applied Clay Science*, Sayı.148, sf. 109–117, 2017.
- [61] M. Naghsh, K. Shams, "Synthesis of a kaolin-based geopolymer using a novel fusion method and its application in effective water softening," *Applied Clay Science*, Sayı.146, sf. 238–245, 2017.
- [62] D.M. González-García, L. Téllez-Jurado, F.J. Jiménez-Álvarez, H. Balmori-Ramírez, "Structural Study of Geopolymers Obtained From Alkali-Activated Natural Pozzolan Feldspars," *Ceramics International*, Sayı.43 sf.2606-2613, 2017.
- [63] H. Xu, Q. Li, L. Shen, M. Zhang, J. Zhai, "Low-reactive circulating fluidized bed combustion (CFBC) fly ashes as source material for geopolymer synthesis," *Waste Management*, Sayı. 30, sf. 57–62, 2010.
- [64] S. Onutai, T. Kobayashi, P. Thavorniti, S. Jiemsirilers, "Metakaolin Based Geopolymer from Thailand as an Adsorbent for Adsorption of Multi- and Mono- Cations from Aqueous Solution," Sayı.777, sf.245-250.
- [65] Y. Ge, X. Cui, Y. Kong, Z. Li, Y. He, Q. Zhou, "Porous geopolymeric spheres for removal of Cu(II) from aqueoussolution: Synthesis and evaluation," *Journal of Hazardous Materials*, Sayı. 283, sf.244–251, 2015.
- [66] H. Arslanoğlu, "Mermer atıkları kullanarak sulu çözeltilerden Cu(II) giderimi," *Pamukkale Univ Muh Bilim Derg*, Sayı.23(7), sf.877-886, 2017
- [67] I. Mobasherpour , E. Salahi, M. Ebrahimi, "Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto multi-walled carbon nanotubes," *Journal of Saudi Chemical Society*, Sayı. 18, sf. 792–801, 2014.
- [68] P. Duan, C. Yan, W. Zhou, D. Ren, "Development of fly ash and iron ore tailing based porous geopolymer for removal of Cu(II) from wastewater," *Ceramics International*, Sayı. 42, sf. 13507-13518, 2016.
- [69] L. Panda, S.S. Rath, D.S. Rao, B. B. Nayak, B. Das, P. K. Misra, "Thorough understanding of the kinetics and mechanism of heavy metal adsorption onto a pyrophyllite mine waste based geopolymer," *Journal of Molecular Liquids*, Sayı. 263, 428–441, 2018.
- [70] K. Trivunac, L. M. Kljajević, S. Nenadović, J. Gulicovski, M. Mirković, B. Babić, S. Stevanović, "Microstructural Characterization and Adsorption Properties of Alkali-Activated Materials Based on Metakaolin," *Science of Sintering*, Sayı. 48 sf. 209-220, 2016.
- [71] S. Onutai, T. Kobayashi, P. Thavorniti, S. Jiemsirilers, "Removal of Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ from Wastewater Using Fly Ash Based Geopolymer as an Adsorbent," *Key Engineering Materials*, Sayı. 773, sf. 373-378, 2018.

- [72] S. Wang, L. Li, Z.H. Zhu, Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater, *J. Hazard. Mater.*, Sayı.139 (2), sf. 254–259, 2007.
- [73] A. Buasri, N. Chaiyut, L. Nammueg, “Use of natural clinoptilolite for the removal of lead(II) from wastewater in batch experiment,” *Chiang Mai J. Sci.*, Sayı.35(3), sf.447–456, 2008.
- [74] M. S. Al-Harashsheha, K.A.Zboonb, L. Al Makhadmehc, M.Hararahc, M. Mahasneh, “Fly ash based geopolymer for heavy metal removal: A case study on copper removal,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Sayı.3(3), 2015.
- [75] R. Novais, A. Ribeiro, P. Seabra, L. Tarelh, J. Labrincha, “Novel biomass fly ash-based geopolymers for environmental applications,” *International Journal of Renewable Energy Sources*, Sayı. 1, sf.20-25, 2016.
- [76] K.Al-Zboona, M. S. Al-Harashshehb, F. B. Hania, “Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution,” *Journal of Hazardous Materials*, Sayı.188, sf. 414–421, 2011.

Makaleler

1. Makale 1

F. Demir, E. Möröydor Derun, “Response surface methodology application to fly ash based geopolymer synthesized by alkali fusion method”, Journal of Non-Crystalline Solids, 524, 119649, 1-8, 2019.

2. Makale 2

F. Demir, E. Möröydor Derun, “Modelling and optimization of gold mine tailings based geopolymer by using response surface method and its application in Pb²⁺ removal”, Journal of Cleaner Production, 237, 117766, 1-9, 2019.

3. Makale 3

F. Demir, E. Möröydor Derun, “Usage of Gold Mine Tailings Based Geopolymer on Cu⁺² Adsorption from Water”, Main Group Chemistry, 18, 4, 467-476, 2019.

Konferans Bildirileri

1. Bildiri 1

Funda Demir, Meral Yılıdırım, Emek Derun /Different Alkaline Solutions' Effects on The Geopolymerization of Gold Mine Tailings/3rd Conference on Advances in Mechanical Engineering (ICAME2017),2017 İstanbul, Türkiye.

2. Bildiri 2

Funda Demir, Emek Derun /Characterization of Geopolymers Synthesized by Gold Mine Tailings and Investigation Effects of Additional Alumina/3rd Conference on Advances in Mechanical Engineering (ICAME2017),2017, İstanbul, Türkiye.

3. Bildiri 3

Funda Demir, Meral Yıldıırım, Emek Derun / Synthesis Alumina Silicate Structured Materials from Gold Mine Tailings and Comparison of Preparation Methods/ 1st International Academic Research Congress (INES 2016), 2016, Antalya, Türkiye

