ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

ŞABAZİT VE KLİNOPTİLOLİTTEN KÖPÜK MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Hediye ÖZÇELİK

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Nisan 2011

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hediye Özçelik'in **Şabazit ve Klinoptilolitten Köpük Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu** başlıklı **Fizik** Anabilim dalındaki Doktora tezi 10.02.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI	.....
Üye:	: Prof. Dr. Önder ORHUN	.....
Üye:	: Prof. Dr. Ender SUVACI	.....
Üye:	: Doç. Dr. Gülgün YILMAZ	.....
Üye	: Yard. Doç. Dr. Salih KÖSE	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

ŞABAZİT VE KLİNOPTİLOLİTTEN KÖPÜK MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Hediye ÖZÇELİK

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

2010, 133 sayfa

Bu tezde, bir çeşit zeolit minerali olan doğal şabazit ve doğal klinoptilolit numuneleri ile çeşitli köpürtücü maddeler kullanılarak elde edilen köpük malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan doğal şabazit numunesi Ankara-Bala, doğal klinoptilolit numuneleri de Manisa-Gördes ve Balıkesir- Bigadiç bölgelerinden temin edilmiştir. Doğal klinoptilolit numuneleri 1M Ca-, Mg-, Na-, K-klorür çözeltileri ile modifiye edilmiştir. Doğal ve modifiye numunelerin öncelikle X-Işınları Difraksiyonu (XRD), X-Işınları Florösans (XRF) yöntemleri kullanılarak minerolojik ve kimyasal içerikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri ile doğrulanmıştır.

Doğal ve modifiye zeolit numunelerinin ısıl karakterizasyonları TG-DTA ve ısı mikroskobu teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca TG-DTA analizleri ile bütün numunelere ait toplam su içerikleri ve ısı mikroskobu yardımı ile de doğal ve modifiye numunelere ait sinterlenme, yumuşama ve ergime sıcaklıkları tayin edilmiştir. Bu analizler sonucunda 1200-1300^{o}C sıcaklıklarda doğal numunelerin hepsinin herhangi bir köpürtücü madde eklenmeksizin gözenekli bir yapı oluşturdukları belirlenmiştir. Doğal zeolitlerin bu özelliklerinden faydalanılarak yüksek sıcaklıklarda gaz çıkaran SiC kullanılması ile hafif, yüksek dayanıma ve düşük ısıl iletkenliğe sahip köpük malzemeler ve ayrıca doğal zeolit ve NaOH veya Na_2CO_3 köpürtücü maddeleri kullanılarak düşük sıcaklıklarda (~ 800^{o}C) gözenekli, hafif malzemeler elde edilmiştir.

Ayrıca bu tez çalışmasında elde edilen gözenekli malzemelerin ortalama gözenek çapları, yığın yoğunlukları, basma ve eğilme dayanımları, asit-baz dayanımları, su tutma yüzdeleri, ısıl iletkenlik katsayıları gibi özellikleri belirlenmiştir. Bu malzemelerin geleneksel olarak kullanılan diğer ısı yalıtım malzemelerine göre bazı üstün özelliklere sahip olduğu saptanmıştır

Anahtar Kelimeler: Doğal zeolit, Şabazit, Klinoptilolit, Köpük malzeme, Isı yalıtımı

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

ABSTRACT

PhD Dissertation

PRODUCTION OF FOAM MATERIAL FROM CHABAZITE AND CLINOPTILOLITE AND ITS CHARACTERIZATION

Hediye ÖZÇELİK

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
2010, 133 pages

In this thesis, physical and mechanical properties of foam materials which are obtained by using natural chabazite, natural clinoptilolite samples and foaming materials are investigated.

In the experimental studies, natural chabazite and klinoptilolite samples are obtained from Bala-Ankara and Manisa-Gördes, Balıkesir-Bigadiç, respectively. Natural klinoptilolite samples are modified by 1M Ca-, Mg-, Na-, K-chloride solutions. Firstly, mineralogical and chemical contents of natural and modified samples are determined by X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorecence (XRF). Obtained results are confirmed by Scanning Electon Microscope (SEM) images.

Thermal characterizations of natural and modified zeolite samples are determined by using TG-DTA and thermal microscope techniques. Moreover, water contents of all samples are determined by TG-DTA analysis while, sintering, softening and fusion temperature of natural and modified samples are determined by thermal microscope. Due to the results of these analysis, it is determined that all natural samples have porous structure at 1200-1300^{o}C without any foaming material.

Through these properties of natural zeolites, foaming materials which have high strength and low thermal conductivity are obtained by using SiC which releases gas at high temperatures. Moreover, by using natural zeolite and NaOH or Na_2CO_3, light materials are obtained at low temperatures.

In this thesis, average pour sizes, bulk densities, compressive strengths, bending strengths, acid-base strengths, water absorpsion capacities, thermal conductivities of obtained porous materials are determined. It is stated that these materials have some superior properties comparing to other thermal insulation materials, it is proposed to use obtained porous materials.

Keywords: Natural zeolite, Chabazite, Clinoptilolite, Foam material, Thermal insulation

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamda danışmanlığımı yürüten, deneysel çalışmalarda gerekli imkanları sağlayan, bilgi ve tecrübelerinden her zaman yararlandığım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve önerilerinden dolayı tez izleme komitemdeki Sayın Prof. Dr. Önder ORHUN'a ve her türlü bilgi ve teknik desteğinden dolayı Sayın Doç. Dr. Ender SUVACI'ya teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Basma dayanımı ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Gülgün YILMAZ'a, TG-DTA ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Araş. Gör. Dr. Hasan BİRCAN'a, modifiye zeolit numunelerinin hazırlanmasındaki ve SEM ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Araş. Gör. Sedef DİKMEN'e, köpük malzemelerin optik mikroskop çekimlerindeki yardımlarından dolayı Araş. Gör. Dr. Nesil ERTORUN'a, köpük malzemelerin ısıl iletim katsayıları ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Sistem Yüksek Mühendisi Erkan ÖZKAN'a, doğal ve modifiye numunelerin XRD analizlerindeki yardımlarından dolayı Teknisyen Havva ÜNLÜCE'ye, doğal ve modifiye numunelerin XRF analizlerindeki yardımlarından dolayı Seramik Yüksek Mühendisi Aslan GENÇER'e, ısı mikroskobu ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Malzeme Mühendisi Zehra Emel OYTAÇ'a, eğilme dayanımı ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Teknisyen Erkan SARIN'a, köpük malzemelerin kesilmesi ve SiC'ün parçacık boyut analizlerinin yapılması çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Teknisyen Orhan ÇETİN'e, teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her alanındaki destek ve güvenlerinden dolayı sevgili babam Nurullah APAYDIN'a, kardeşlerim Hanife Apaydın ÖZKAN'a ve Emre APAYDIN'a, canım kızım Zübeyde ÖZÇELİK'e ve sevgili eşim Serkan ÖZÇELİK'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Hediye A. ÖZÇELİK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET……i

ABSTRACT……ii

TEŞEKKÜR……iii

İÇİNDEKİLER……iv

ŞEKİLLER DİZİNİ……ix

ÇİZELGELER DİZİNİ……....xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ……..iv

1. GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti……2

1.2 Araştırmanın Amacı ve Önemi……..4

2. GÖZENEKLİ HAFİF YAPI MALZEMELERİ 6

2.1 Hafif Ağırlıklı Agregalar……6

2.2 Cam Köpüğü……..9

2.3 Gaz Beton……11

3. ISI YALITIMI **12**

3.1 Isıl İletim…...……...12

3.1.1 Isıl iletkenlik katsayısının belirlenmesi……...15

3.2 Yalıtım Maddelerinin Özellikleri ve Uygulamaları……17

3.2.1 Yalıtım malzemelerinin içyapısı……18

3.4 Çeşitli Isı Yalıtım Malzemeleri……18

3.4.1 Poliüretan köpük……..19

3.4.2 Fenol köpüklü yalıtım malzemeleri……19

3.4.2 Cam yünü……19

3.4.4 Taş yünü……...20

3.4.5 Polietilen köpük…… ……20

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

3.4.6 Genleştirilmiş perlit……..21

4. ZEOLİTLER 22

4.1 Zeolitlerin Kristal Yapısı……..…….....23

4.2 Zeolitlerin Oluşumu…….25

4.3 Zeolitlerin Sınıflandırılması……26

4.3.1 Analzim……27

4.3.2 Eriyonit…….28

4.3.3 A tipi zeolitler……..28

4.3.4 Mordenit……...29

4.3.5 Şabazit…….…29

4.3.7 Klinoptilolit……..…33

4.4 Zeolitlerin Isıl Davranışı……..36

4.5 Doğal Zeolitlerin Kullanım Alanları……37

4.5.1 Tarımsal ürünler……...37

4.5.2 Hayvan yemi……38

4.5.3 Su ürünleri yetiştiriciliği……..38

4.5.4 Kataliz ve petrol arıtımı……...39

4.5.5 Kurutucular……..39

4.5.6 Gaz ayrışımı…….39

4.5.7 İyon değişim uygulamaları……...40

4.5.8 Tıbbi ve kişisel bakım……..40

4.5.9 Nükleer atıkların işlenmesi ve tutulması……..…41

4.5.10 Koku kontrolü…….....41

4.5.11 Puzolan ve çimento.....41

4.5.12 Hafif agregalar ve köpük malzemeler……..42

4.5.13 Güneş enerjisi ve ısı değiştirici……42

4.6 Dünyadaki ve Türkiye'deki Zeolit Rezervleri…….....43

5. DOĞAL ZEOLİTLERİN KÖPÜRME DAVRANIŞI 44

5.1 Köpüklü ya da Gözenekli Materyaller Üretmek için Kayaçlar……...44

5.2 Hafif Ağırlıklı Yapı Materyallerin Bileşeni Olarak Zeolitik Tüfler……46

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

5.3 Doğal Zeolitlerde Yüksek Sıcaklıkta Köpüren Gazın Doğası…….....48

6. KÖPÜRTÜCÜ MADDELER 55

6.1 Silisyum Karbür……...…....55

6.1.1 Silisyum karbür'ün üretimi……..55

6.1.2 Silisyum karbür'ün özellikleri……..56

6.1.3 Silisyum karbür'ün kristal yapısı…….58

6.1.4 Silisyum karbür'ün kullanım alanları.....59

6.2 Sodyum Hidroksit……60

6.3 Sodyum Karbonat…….62

7. DENEYSEL VE KURAMSAL ÇALIŞMALAR 64

7.1 Numuneler……64

7.1.1 Doğal Şabazit……...64

7.1.2 Doğal Klinoptilolit……...64

7.2 Modifiye (Na^+-, K^+-, Ca^{2+}-, Mg^{2+}-) Numunelerin Hazırlanması……64

7.3 Doğal Şabazit, Klinoptilolit ve Modifiye (Na^+-,K^+-,Ca^{2+}-,Mg^{2+}-) Klinoptilolit Numunelerinin XRF (X-Ray Fluorecence) ile Kimyasal Analizi…….…….65

7.4 Doğal Şabazit, Klinoptilolit ve Modifiye (Na^+-, K^+-, Ca^{2+}-, Mg^{2+}) ile Minerolojik Analizi…….65

7.5 Doğal Zeolitlerin SEM Görüntüleri…….68

7.6 Doğal Şabazit, Klinoptilolit ve Modifiye (Na^+-, K^+-, Ca^{2+}-, Mg^{2+}-) Klinoptilolit Numunelerinin Köpürebilme Karakteristikleri…….....68

7.7 Doğal Şabazit, Klinoptilolit ve Modifiye (Na^+-, K^+-, Ca^{2+}-, Mg^{2+}-) Klinoptilolit Numunelerinin Termal Analizleri (TGA, DTA ve DTG)…….71

7.8 Doğal Şabazit ve Klinoptilolit Numunelerinin Yüksek Sıcaklıkta Köpürebilme Özelliklerinin İncelenmesi İçin Yapılan Ön Çalışma…....74

7.9 SiC'lerin Tane Boyut Dağılımı Analizleri.....76

7.10 Isı Mikroskobu Analizleri…….....76

7.10.1 Doğal şabazit, klinoptilolit ve modifiye

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

(Na^+-, K^+-, Ca^{2+}-, Mg^{2+}-) klinoptilolit
numunelerinin ısı mikroskobu analizleri…….76
7.10.2 Doğal şabazit, doğal klinoptilolit ile
S01, S05 karışımlarının ısı mikroskobu analizleri……...78
7.11 Köpük Malzeme Üretimi için Ham Maddelerin Hazırlanması……79
7.11.1. SiC karışımlarından köpük malzeme üretimi……...79
7.11.2 NaOH veya Na_2CO_3 karışımlarından köpük malzeme üretimi….80
7.12 Köpük Malzemelerin Eğilme Dayanımları…….....81
7.13 Köpük Malzemelerin Basma Dayanımları……...82
7.14 Köpük Malzemelerin Yığın Yoğunluklarının Belirlenmesi…….83
7.15 Köpük Malzemelerin Optik Mikroskop Görüntüleri……...84
7.15.1 SiC içerikli köpük malzemelerin optik mikroskop görüntüleri....84
7.15.2 NaOH veya Na_2CO_3 içerikli köpük malzemelerin
optik mikroskop görüntüleri…….87
7.16 SiC İçerikli Köpük Malzemelerin Gözenek Boyut Dağılımları……...90
7.17 Köpük Malzemelerin Isıl İletkenlik Katsayıları Tayini…….……....105
7.17.1 Silindirik ölçüm sistemi düzeneği. 105
7.18 Köpük Malzemelerin Asit-Baz Dayanımları…….108
7.19 Köpük Malzemelerin Su Emme Kapasiteleri.....109

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **111**

KAYNAKLAR **119**

EKLER **130**
Ek.1 Doğal Bala şabazit numunesinin SEM görüntüsü.....130
Ek.2 Doğal Gördes klinoptilolit numunesinin SEM görüntüsü.....130
Ek.3 Doğal Bigadiç klinoptilolit numunesinin SEM görüntüsü.....131
Ek.4 K^+-klinoptilolit formunun XRD grafiği…….131
Ek.5 Na^+-klinoptilolit formunun XRD grafiği……..…….132
Ek.6 Ca^{2+}-klinoptilolit formunun XRD grafiği…….132
Ek.7 Mg^{2+}-klinoptilolit formunun XRD grafiği……..……..133

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 % 66 klinoptilolit içerikli doğal malzemeden elde edilen (a) 23-27 mm (b) 11-13 mm boyut aralığındaki agregalar ……....…8
Şekil 2.2 Sıcaklık-zaman termodinamikleri……...9
Şekil 3.1 Silindirik ölçme cihazının şeması……...16
Sekil 3.2 Değişik maddeler için ısı iletim katsayısı değerleri….....17
Şekil 3.3 Cam yünü çatı şiltesi……...20
Şekil 3.4 Taş yünü ……20
Şekil 3.5 Polietilen köpük malzemeler ……..…21
Şekil 3.6 Genleştirilmiş perlit ……...21
Şekil 4.1. SiO_4 tetrahedra yapısı ……...24
Şekil 4.2 Doğal zeolitlerde bulunan bazı karakteristik kafes yapıları ……..……24
Şekil 4.3 İkincil yapı birimlerini (SBU) temel alarak elde edilen şabazit kristal yapısı…….. 30
Şekil 4.4 Şabazit'in kristal yapısı ……..……31
Şekil 4.5 İkincil yapı birimlerini (SBU) temel alarak elde edilen klinoptilolit kristal yapısı……...……..….34
Şekil 4.6 Klinoptilolit'in katyon bölgeleri ……..…...35
Şekil 6.1 Farklı SiC tipleri için (112-0) düzlemindeki karbon ve silisyum atomlarının pozisyonları….....……...……59
Şekil 6.2 Granül sodyum hidroksit……....……...….60
Şekil 6.3 Sodyum hidroksit yapısı ……..……..62
Şekil 6.4 Toz sodyum karbonat…….....62
Şekil 6.5 Sodyum karbonat yapısı…….……63
Şekil 7.1 Doğal şabazitin XRD analizi……..66
Şekil 7.2 Doğal Gördes klinoptilolitinin XRD analizi……...67
Şekil 7.3 Doğal Bigadiç klinoptilolitinin XRD analizi…….67
Şekil 7.4 Doğal ve modifiye numunelerin TGA analizleri 71
Şekil 7.5 Doğal numunelerin DTA analizleri.....72
Şekil 7.6 Modifiye Gördes klinoptilolit numunelerinin DTA analizleri….....73

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Şekil 7.7 Doğal numunelerin 1000-1300 ^{o}C arasında ısıl uygulamadan sonraki görüntüleri 75
Şekil 7.8 Doğal numunelerin ısı mikroskop grafikleri.....77
Şekil 7.9 Modifiye Gördes klinoptilolit numunelerin ısı mikroskop grafikleri..77
Şekil 7.10 Doğal Bala Şabazit ve doğal Gördes klinoptilolit numunelerinin 01 kodlu SiC ile karışımlarının ısı mikroskop grafikleri 78
Şekil 7.11 Doğal Bala şabazit ve doğal Gördes klinoptilolit numunelerinin S05 kodlu SiC ile karışımlarının ısı mikroskop grafikleri.....78
Şekil 7.12 10 cm uzunluğundaki köpük malzeme.....80
Şekil 7.13 Doğal Şabazit+S01(a); S02 (b); S03(c); S04 (d);S05(e); S06 (f);S07(g);S08 (h); S09 (ı);…….....…….…84
Şekil 7.14 Doğal Gördes klinoptilolit+S01(a); S02 (b); S03(c); S04 (d); S05(e); S06 (f); S07(g); S08 (h); S09 (ı); S010 (j);……....…85
Şekil 7.15 Doğal Bigadiç klinoptilolit+S01(a); S02 (b); S03(c); S04 (d); S05(e); S06 (f); S07(g); S08(h); S09(ı); S10(j);…….....86
Şekil 7.16 K^{+}-Gördes klinoptilolit+ S05 (a), Na^{+}-Gördes klinoptilolit+ S05 karışımlarından elde edilen köpük malzemeler……...……..……...87
Şekil 7.17 Ca^{2+}-Gördes klinoptilolit+ S05 karışımından elde edilen malzeme.....87
Şekil 7.18 Mg^{2+}-Gördes klinoptilolit+ S05 karışımından elde edilen malzeme…87
Şekil 7.19 Doğal Gördes Klinoptilolit + NaOH karışımından elde edilen gözenekli malzeme……..…….…88
Şekil 7.20 Doğal Bigadiç Klinoptilolit + NaOH karışımından elde edilen gözenekli malzeme……..…….88
Şekil 7.21 Doğal Gördes Klinoptilolit + Na_2CO_3 karışımından elde edilen gözenekli malzeme……..……..89
Şekil 7.22 Doğal Bigadiç Klinoptilolit + Na_2CO_3 karışımından elde edilen gözenekli malzeme……....89
Şekil 7.23 Şabazit+S01 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) X1……..….....90

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Şekil 7.24 Gördes Klinoptilolit+S01 gözenek çap dağılımı
(Ölçü: mm) X 5,5……..……...91
Şekil 7.25 Bigadiç klinoptilolit+S01 gözenek çap dağılımı
(Ölçü: mm) X 2,9…….....……...91
Şekil 7.26 Şabazit+S02 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) X1…….....92
Şekil 7.27 Gördes klinoptilolit+S03 gözenek çap dağılımı
(Ölçü: mm) X 2,9…….....…92
Şekil 7.28 Bigadiç klinoptilolit+S03 gözenek çap dağılımı
(Ölçü: mm) X 1……..……..…..93
Şekil 7.29 Şabazit+S03 gözenek çap dağılımı(Ölçü: mm) X 1……....93
Şekil 7.30 Gördes klinoptilolit+S03 gözenek çap dağılımı
(Ölçü: mm) X 2,9……..…….……..94
Şekil 7.31 Bigadiç klinoptilolit+S03 gözenek çap dağılımı
(Ölçü: mm) X 1……..……..94
Şekil 7.32 Şabazit+S04 gözenek çap dağılımı(Ölçü: mm) X 1…….……..…..95
Şekil 7.33 Gördes klinoptilolit+S04 gözenek çap dağılımı
(Ölçü: mm) X 1……...…….95
Şekil 7.34 Gördes Bigadiç+S04 gözenek çap dağılımı
(Ölçü: mm) X 1…….....96
Şekil 7.35 Şabazit+S05 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) X1……...….....96
Şekil 7.36 Gördes klinoptilolit+S05 gözenek çap dağılımı
(Ölçü: mm) X 1……....……...97
Şekil 7.37 Bigadiç klinoptilolit+S05 gözenek çap dağılımı
(Ölçü: mm) X 1……..…..97
Şekil 7.38 Şabazit+S06 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) X1……..…..98
Şekil 7.39 Gördes klinoptilolit+S06 gözenek çap dağılımı
(Ölçü: mm) X 2,9……...…....98
Şekil 7.40 Bigadiç klinoptilolit+S06 gözenek çap dağılımı
(Ölçü: mm) X 2,9……...99
Şekil 7.41 Şabazit+S07 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) X1……....99
Şekil 7.42 Gördes klinoptilolit+S07 gözenek çap dağılımı
(Ölçü: mm) X 2,9…….…….....100

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Şekil 7.43 Bigadiç klinoptilolit+S07 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) X 1……....100
Şekil 7.44 Şabazit+S08 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) X1……...101
Şekil 7.45 Gördes klinoptilolit+S08 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) X 2,9…….....101
Şekil 7.46 Bigadiç klinoptilolit+S08 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) X 2,9…….....102
Şekil 7.47 Şabazit+S09 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) X1…….....102
Şekil 7.48 Gördes klinoptilolit+S09 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) X 2,9……..…….103
Şekil 7.49 Bigadiç klinoptilolit+S09 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) X 2,9…….....103
Şekil 7.50 Gördes klinoptilolit+S10 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) X 2,9…….....104
Şekil 7.51 Bigadiç klinoptilolit+S10 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) X 1…….....104
Şekil 7.52 Etrafı yalıtılmış köpük malzeme.....106
Şekil 7.53 Silindirik ölçüm sistemi düzeneği.....106
Şekil 7.54 Sıcaklık ve akım ölçüm penceresi.....107
Şekil 8.1 SiC içerikli köpük malzemelerin basma dayanımı ve eğilme dayanımlarının yığın yoğunluk ile değişimi.....115
Şekil 8.2 SiC içerikli köpük malzemelerin ortalama gözenek çaplarının ve su emme kapasitelerinin yığın yoğunluk ile değişimi.....115
Şekil 8.3 SiC içerikli köpük malzemelerin su emme kapasitelerinin ve ısıl iletkenliklerinin yığın yoğunluk ile değişimi.....116
Şekil 8.4 SiC içerikli köpük malzemelerin ısıl iletkenliklerinin ve ortalama gözenek çaplarının yığın yoğunluk ile değişimi.....116

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1 Bazı yapı malzemelerinin karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması……..2
Çizelge.4.1 Zeolitlerin sınıflandırılması……..……..27
Çizelge 6.1. En yaygın SiC politiplerinin fiziksel/kimyasal özellikleri ……57
Çizelge.7.1 Doğal Şabazit, Klinoptilolit ve modifiye klinoptilolit formlarına ait oksit içerikleri……..65
Çizelge 7.3 Numunelere ait birim hücre parametreleri……..……68
Çizelge 7.4 Numunelerin köpürebilme karakteristikleri……..…….70
Çizelge 7.5 Numunelere ait su kayıpları……74
Çizelge 7.6 SiC'lerin tane boyut dağılımı……..……76
Çizelge 7.7 Isı mikroskobu ile belirlenen karakteristik sıcaklıklar ve % hacim genleşmeleri.....79
Çizelge 7.8 SiC içerikli köpük malzemelerin eğilme dayanımları.....81
Çizelge 7.9 SiC içerikli köpük malzemelerin basma dayanımları……82
Çizelge 7.10 SiC içerikli köpük malzemelerin yığın yoğunlukları ……..…83
Çizelge 7.11 Köpük malzemelerin ortalama gözenek boyutları ve gözenek boyut aralıkları…….105
Çizelge 7.12 Gözenekli malzemelerin ısıl iletkenlik katsayısı değerleri…….108
Çizelge 7.13 Gözenekli malzemelerin asit ve baz dayanımı değerleri……109
Çizelge 7.14 Gözenekli malzemelerinin % su emme kapasiteleri……...110
Çizelge 8.1 Bazı yapı malzemelerinin özelliklerinin karşılaştırılması……117

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

HGA	: Hafif ağırlıklı genişlemiş agregalar
HYB	: Hafif yapı betonlar
GKA	: Genleşen kil agregalar
P	: Basınç
V	: Hacim
n	: Madde miktarı
R	: Evrensel gaz sabiti
T	: Sıcaklık
k	: Isı iletim katsayısı
Q	: Birim zamanda aktarılan ısı
A	: Kesit alanı
ΔT	: İki nokta arasındaki sıcaklık farkı
L	: Isı transferinin meydana geldiği yöndeki malzeme uzunluğu
r_1	: Isıtıcının iç yüzeye uzaklığı
r_2	: Isıtıcının dış yüzeye uzaklığı
SBU	: İkincil yapı birimleri
HEU	: höylandit ve klinoptilolit için çatı kodu
NAT	: Natriolit çatı kodu
CHA	: Şabazit çatı kodu
STI	: Stilbit çatı kodu
BRE	: Brevserit çatı kodu
DBS	: Doğal Bala Şabazit
DBK	: Doğal Bigadiç Klinoptilolit
DGK	: Doğal Gördes Klinoptilolit
K^+-G-K	: K^+-Gördes Klinoptilolit
Na^+-G-K	: Na^+- Gördes Klinoptilolit
Ca^{2+}-G-K	: Ca^{2+}-Gördes Klinoptilolit
Mg^{2+}-G-K	: Mg^{2+}-Gördes Klinoptilolit

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

1. GİRİŞ

Son yıllarda dünyamızın yaşadığı ekonomik krizler ve yenilenemeyen enerji kaynaklarının tükenmeye yüz tutması enerjinin elde edilmesi ile birlikte bilinçli kullanımını da zorunlu hale getirmiştir. Günümüzde en ucuz enerji tasarruf edilen enerjidir. Tüm ülkeler bir taraftan yeni enerji kaynakları ararken diğer taraftan mevcut kaynakların maksimum verimle kullanılmasına çalışmaktadır. Enerji verimliliğini arttırmak, kayıpları azaltmak ve atık enerjinin değerlendirilmesini içine alan enerji tasarrufunun ülkelerin bütçelerinde önemli derecede katkı sağlayacağı açıktır. Bu konuda en yoğun çalışmaların yapıldığı alan konut ısıtılmasıdır (Aksoy ve ark. 2001). Enerjiyi bilinçli, bir diğer ifade ile verimli kullanmanın geçerli bir yolu iyi bir yalıtım sistemi oluşturmaktır.

Doğal zeolitler iyon değiştirme ve adsorpsiyon özelliklerinden dolayı kirlilik kontrolünde, tarım ve hayvancılıkta, uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su alıp verme özelliklerinden yararlanılarak güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması da mümkün görülmektedir (Yörükoğulları, 1985).

Zeolitler yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında köpürme özelliği göstermektedirler. Soğutulduklarında da kapalı gözenekli hafif malzemeler elde edilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar doğal zeolitlerin bu özelliklerinden yararlanılarak hafif yapı endüstrisinde hammadde olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Kazantsevaa ve ark. 2004)

Yapı endüstrisinde ısı ve ses yalıtımı yüksek, hafif, yangına ve yüksek basınca dayanımlı malzemeye ihtiyaç duyulmaktadır. Yapıların ağırlıklarında minimum düzeye inmek, yüksek binaların inşasında uygun zemin yetersizlikleri, deprem yüklerine karşı güvenliği arttırmak da inşaat sektöründe karşımıza çıkan diğer önemli sorunlardır.

Bütün bu sorunların aşılmasında günümüzde kullanılan yöntemlerden birisi de köpük malzemelerdir. Köpük malzemeler düşük yoğunluk, düşük ısıl iletkenlik ve kapalı gözeneklilik gibi özellikleri ile inşaat sektöründe kendine önemli bir uygulama alanı bulmuştur. Bu malzemelerin dekoratif özellikte ve renklendirilebilir olması gibi ilave avantajları da arzu edilen bir durumdur.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Yörükoğulları ve ark. (1989) ve Serbest (1999) yaptıkları çalışmalar sonucunda "Anafoam" olarak isimlendirilen yapı malzemesinin diğer yapı malzemelerinden çok daha iyi fizikomekaniksel ve ısı yalıtım özelliklerine sahip olduğunu göstermişlerdir (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1 Bazı yapı malzemelerinin karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması (Yörükoğulları ve ark. 1989; Serbest 1999)

MALZEME	**BASMA DAYANIMI (MPa)**	**YOĞUNLUK (g/cm^3)**	**ISIL İLETKENLİK KATSAYILARI ($W/m\ ^oC$)**
Yüksek Mukavemetli Beton	80	2,4	0,81-1,74
Yapı Taşları	25, 16, 11, 7, 5, 3	2,0 – 2,8	2,0 - 3,48
Gaz Beton	2-6	0,4 – 0,6	0,139 – 0,174
Asbest	-	0,195	0,174
Cam Yünü	-	0,1 – 0, 2	0,03 – 0,06
Ateş Tuğlası	~ 55 (maks.)	1,8 – 2,2	0,46
Tuğla	34 (maks.)	1,4 – 1,6	0,81
Hava	-	$1,293x\ 10^{-3}$	0,019
Anafoam	~ 18	0,2 – 0,9	0,06 -0,2

Doğal zeolit kullanılarak elde edilen köpük malzemeler yapı endüstrisinde özellikle de konut, endüstriyel, ticari ve sosyal yapılarda yaygın bir kullanım alanı bulacaktır. Dünya doğal zeolit rezervinin yaklaşık % 75'nin ülkemizde bulunduğu düşünüldüğünde bu mineralin hafif yapı endüstrisinde verimli bir biçimde kullanılması ile ülke ekonomisine getireceği katkının oldukça yüksek olacağı açıktır.

1.1. Literatür Özeti

Hafif ağırlıklı beton, agrega ve köpük malzeme üretimi ile ilgili literatürde çok sayıda makale çalışmaları vardır. Hafif yapı malzemesi üretiminde zeolitler, killer, cam tozları, cam ve porselen atıkları ile çalışılmaktadır.

Doğal zeolitlerin yüksek sıcaklıklarda köpürme özellikleri yıllardan beri bilinmektedir (Gottardi ve Galli 1985, Kogel 2006). Son yıllarda doğal zeolitlerin bu özelliklerinden faydalanılarak hafif yapı malzemesi üretimi çalışmaları ağırlık kazanmıştır.

Yörükoğulları ve ark. (1989) doğal zeolitlerin yapı endüstrisinde kullanılması üzerine çalışmışlardır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Kazantseva ve ark. (1995b) zeolit içerikli kayalardan elde edilen gözenekli yapı malzemesi olarak isimlendirdikleri "Sibirfom"'un fizikomekaniksel özellikleri üzerinde çalışmışlardır. Numunelerin yoğunlukarının artması ile su tutma kapasitelerinin azaldığı ısıl iletkenlik katsayısı değerinin arttığı sonucuna varmışlardır.

Serbest ve Yörükoğulları (1999) Manisa-Gördes ve Balıkesir-Bigadiç bölgelerinden temin edilen farklı parçacık boyutuna sahip doğal klinoptiloliti kullanarak 1250-1470 ^{o}C maksimum sıcaklıklarda 'Anafoam" olarak isimlendirilen kapalı gözenekli hafif malzemeyi üretmişlerdir.

Kazantseva ve ark. (2000a,b) ve Fursenko ve ark. (2000) zeolitik kayaçların bazılarının proplastik bir duruma kadar ısıtılması sonucunda köpürmesi nedeni ile bunların gözenekli yapı malzemeleri için olası kaynak olduğunu göstermişlerdir.

Kazantseva ve ark. (2004) yüksek sıcaklıkta zeolit içindeki çatı OH gruplarının ve H_2O moleküllerinin ısıl gelişimini ve katyon kompozisyonunun ısıl uygulamanın sebep olduğu köpürme işlemine etkisini incelemişlerdir. Zeolitik içerikli numunenin kimyasal kompozisyonunun ergime niteliğinin tanımlanmasında kriter olduğunu ve gözenek oluşumu için ergimiş maddenin viskozitesinin önemini ortaya koymuşlardır.

Kazantseva ve ark. (2004) köpürme derecesini numunelerin yoğunluğu ve gözenek boyutu ile belirlemişlerdir. Köpürebilme yeteneği yığın yoğunluğu 1 g/cm^3 altında olan numuneler için iyi, 1,5 g/cm^3 eşit olan numuneler için orta ve 1,5 g/cm^3 den büyük olan numuneler için köpürme özelliğinin olmadığı şeklinde bir sınıflandırma yapmışlardır.

De'Gennaro ve ark. (2004) farklı oranlarda (yaklaşık ağırlıkça % 50-80) zeolit içeren doğal malzemeler kullanarak maksimum genleşme sıcaklığında (1350-1500 ^{o}C sıcaklık aralığında, herhangi bir gaz salınımı yapan bir madde eklenmeksizin) 0,5-0,7 g/cm^3 yoğunluk, yüksek su geçirmezlik (% 1'in altında su absorpsiyonu) gibi fiziksel özelliklere sahip hafif ağırlıklı ürünler elde etmişlerdir.

De'Gennaro ve ark. (2005) yığın yoğunlukları 0,9 ve 1,1 g/cm^3 aralığında olan hafif ağırlıktaki genleşmiş agregaların üretiminde zeolitik kayaçların davranışlarını incelemişlerdir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

De'Gennaro ve ark. (2008) hafif ağırlıklı genişlemiş agrega üretmek için doğal zeolit ve SiC içeren endüstriyel atıklar (porselen çini tabak cilasından elde edilen atıklar) kulanmışlardır.

Mueller ve ark. (2008) zeolitik kayadan elde edilen hafif ağırlıktaki granül cam-seramiklerin üretimi için düşük sıcaklık (900^{o}C'ye kadar) teknolojisinin geliştirilmesine çalışmışlardır. Bu uygulamanın zeolitik kayalar için geniş bir uygulama potansiyeline sahip olduğunu göstermişlerdir.

Yüksek sıcaklıklarda (~1200-1300 ^{o}C) köpük malzeme üretiminde kullanılan SiC'ün cinsinin ve parçacık boyutunun köpük malzeme üertimine etkisi ve doğal zeolit ve farklı parçacık boyutuna sahip SiC karışımlarının ısıl mikroskop yardımı ile sinterlenme, yumuşama, ergime sıcaklıkları ve hacim artışlarının incelenmesi literatürde eksikliği görülen çalışmalardır. Doğal zeolitlerin alkali ve toprak alkali içeriklerinin arttırılmasının (NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ ile modifiye edilmesi) köpük malzeme üretimine etkisi de günümüze kadar yapılan uygulamalarda mevcut değildir.

Düşük sıcaklıklarda (~ 900 ^{o}C) doğal zeolit ile Na_2CO_3 veya antrasit kömürü karışımlarından köpük malzeme üretimi üzerine çalışmalar vardır. Düşük sıcaklıklarda farklı köpürtücü malzemelerin (NaOH gibi) kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcut değildir.

1.2 Araştırmanın Amacı ve Önemi

Yapıların ısıtılmasında ve soğutulmasında harcanan enerji ihtiyacı gün geçtikçe artmaktadır. Bu amaçla tüketilen enerjinin verimli bir biçimde kullanılması temel öncelikler arasındadır. Konutlarda soğuk ve sıcak havanın konforlu bir biçimde korunması için günümüzde kullanılan yöntemler ısı yalıtımı sağlayan farklı içerikli malzemelerdir. Bunlar gaz beton, poliüretan köpük, cam yünü, taş yünü, polietilen köpük, fenol köpüğü, genleştirilmiş perlit gibi malzemelerdir.

Isı yalıtımında kullanılan malzemelerin genel özellikleri aşağıdaki gibi verilebilir:

- Yalıtım malzemesinin ısı iletim katsayıları küçük olmalıdır,

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

- Hafif olmalıdır,
- Kokusuz olmalıdır,
- Su ve nem absorbe etme özelliği olmamalıdır,
- Bakteri ve mikropların yuva yapmasına uygun olmamalıdır,
- Çürüme ve fermantasyona karşı dayanıklı olmalıdır,
- İlk özelliğini kaybedip toz haline gelmemelidir,
- Yanıcı olmamalıdır,
- Ömürleri uzun, gerektiğinde taşınmaya elverişli ve sağlığa zarar vermemelidir,
- Ucuz ve temin edilebilir olmalıdır.

Bir yalıtım malzemesinde, yukarıda istenen şartların hepsini bir arada bulmak mümkün değildir. Günümüzde Isı yalıtımında kullanılan malzemeler yukarıda bahsi geçen özelliklerden birini sağlarken diğer özellik açısından zayıf kalmaktadır (Anonim, 1992).

Araştırmanın amacı, yapılarda ısı yalıtımı sağlamak amacıyla yurdumuzun farklı yörelerinden sağlanan doğal zeolitleri kullanarak düşük ısıl iletkenlik katsayısına, yüksek dayanıma, düşük su emme kapasitesine sahip hafif yapı malzemeleri üretilmek ve bu malzemelerin ısıl iletim katsayısı değerinin yığın yoğunluk, ortalama gözenek çapı ve su emme kapasitesi ile nasıl değiştiğini belirlemektir.

Doğal zeolitten üretilen malzemeler hafif olmalarının yanı sıra yüksek dayanıma da sahiptirler. Deprem kuşağında bulunan ülkemizde yapıların depreme dayanıklı olması gerekliliği vardır. Doğal zeolit kullanılarak üretilen malzemeler hafif olamalarından dolayı yapı endüstrisinde kullanıldığı taktirde deprem yüklerini çok aza indirgeyecektir. Bu özellikler sayesinde kullanıldığı yapıda deprem güvenliğini arttırıcı bir etkiye sahip olacağı açıkça görülmektedir. Bir yandan iyi bir ısı yalıtımı sağlarken diğer yandan darbelere karşı dayanımı yüksek, su ve nemden etkilenmeyen, hafif, korozyona karşı dayanım gibi özelliklere de sahiptir (Serbest 1999).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

2. GÖZENEKLİ HAFİF YAPI MALZEMELERİ

Günümüzde betonarme yapılarda önemli sorun olarak görülen yapı ağırlığının azaltılması ve iyi bir ısı yalıtımının sağlanmasında gözenekli hafif yapı malzemelerinden yararlanılmaktadır. Bu malzemelerde hafifliğin temel aranılan özellik olmasının yanında, dayanım, yüksek sıcaklıklara karşı direnç, yüksek ısı yalıtımı gibi özelliklerin de elde edilmesi tercih edilmektedir. Son yıllarda hafif ve ısı yalıtımı özellikleri iyi olan malzemelerin kullanılması giderek yaygınlaşmaktadır.

2.1 Hafif Ağırlıklı Agregalar

Doğal yapay veya her iki cins mineral malzemenin genellikle 100 mm'ye kadar çeşitli büyüklüklerdeki kırılmamış ve/veya kırılmış yığınına "agrega" adı verilir. Yoğunluklarına göre agregalar "hafif ağırlıklı agregalar" (yoğunlukları 2,4 g/cm^3'den küçük veya eşit), ağır agregalar (yoğunlukları 2,8 g/cm^3'den büyük), normal agregalar (yoğunlukları 2,4-2,8 g/cm^3 arasında) olmak üzere üçe ayrılırlar. Ağır agregaların gözenek büyüklüğü hafif agregalarınkine göre daha azdır. Hafif agregalar özellikle hafif beton üretiminde kullanılırlar. Hafif beton normal betonla kıyaslandığında düşük ağırlıktadır. Hafif betonun ısı yalıtımı normal betonun ısı yalıtımının yaklaşık 4 katıdır **(**Kamanlı ve Balık, 2003).

Hafif agregalar yüksek boşluk oranlarına sahip olduklarından birim hacim ağırlıkları düşük olup normal agregalara göre daha yüksek su emme, daha az ısı iletimi ve daha düşük dayanım gibi özellikleri vardır. Hafif beton üretiminde kullanılan hafif agregalar altı ana grupta toplanabilir:

- Doğal hafif agregalar: Pomza taşı (bims), volkanik kayaç,
- Doğal malzemelerden üretilen yapay hafif agregalar: Genişletilmiş kil, genleştirilmiş şist, genleştirilmiş arduvaz, perlit ve vermikülit,
- Endüstriyel atıklardan oluşan hafif agregalar: Cüruf, uçucu kül,
- Endüstriyel atıkların işlenmesi ile üretilen hafif agregalar: Cüruf kızdırılmış uçucu kül,

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

- Organik hafif agregalar: Tahıl tanecikleri, ağaç parçacıkları, ahşap artıkları,
- Polimer kökenli malzemeler: Styropor **(**Topçu 2006**).**

Hafif ağırlıklı genişlemiş agregalar (HGA) sudan ve kum, çakıl ve kırılmış zemin kayaçları gibi diğer agregalardan daha hafif malzemeler olarak tanımlanırlar **(**Klinefelter 1960; Dower 1987; Loughbrough 1991). HGA'ların birim ağırlığı ağır agregaların 2/3 ve bazen de 1/3'ü kadardır **(**Bates 1969**).** Bu özellik hafif ağırlıklı ürünlerin işlenmesini ve taşınmasını daha kolay hale getirmektedir. HGA'ların üretimi için uygun doğal malzemeler ponza taşı, perlit, vermikulit, genişleyebilen kil, arduvaz, şist ve zeolitlerdir **(**Mueller ve ark. 2008; De'Gennaro ve ark. 2005**)**. Bu mineraller yüksek sıcaklıklara kadar hızlı bir şekilde ısıtıldığında köpürürler. Daha sonra yüksek sıcaklıktan basamaklı bir şekilde soğutulduklarında dış kısmında camsı bir film tabakasının oluştuğu, düşük yoğunluklu malzemeler meydana gelir **(**De'Gennaro ve ark. 2001**).**

HGA'ların endüstriyel uygulamaları kuşkusuz onların düşük birim ağırlığına bağlı olan fiziksel özellikleri ile ilgilidir. Bu agregalarda bulunan boşluk ve gözenekler iyi ısıl ve akustik yalıtım ve iyi bir ateş direnci sağlar. Bu ikinci karakteristik özellik elde edilme sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda makrogözenekli yapının bozulmasını önler. HGA'lar son derece kullanışlı ve ekonomik avantajlara sahip olmasından dolayı özellikle yapı endüstrisi için önerilmiştir **(**Anonymous 1977; Benbow 1987). HGA'lar çimento, imalat işlemlerinde bileşen olarak harç üretiminde veya tarımda yataklama malzemesi olarak kullanılırlar (Bush 1974**).** Bununla birlikte 1 g/cm^3'den daha yüksek yoğunluğa sahip agregalar hafif yapı betonlarının (HYB) üretiminde kullanılmaktadır (De'Gennaro ve ark. 2005**).**

Hafif ağırlıklı agregaların üretiminde genellikle kullanılan doğal malzemeler tortul veya kil veya killi şist gibi kayaçlardır. Bu kayaçların temel bileşeni: değişken miktarlarda kuartz, feldispatlar, karbonatlar, demir oksi-hidroksitler ile birlikte mika-illit, kaolinit, smektit ve klorittir. Bu bileşenlerin bazıları akışkan parametresi (akışkan= Fe_2O_3+Na_2O+K_2O+MgO+CaO, Riley 1969) içinde değerlendirilen kimyasal elementler (ör. demir veya kalsiyum

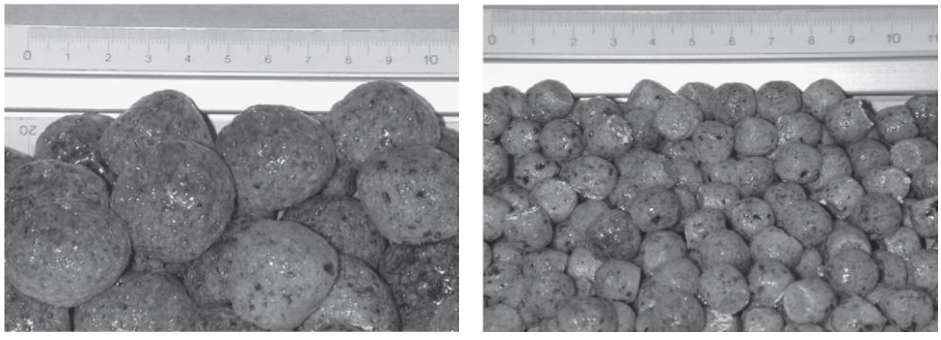
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

bileşenler) içerir. Bunların varlığı agregaların kabarmasının yanı sıra yumuşama ve ergime sıcaklıklarını da etkiler **(**De**'**Gennaro ve ark**.** 2004**).**

Isıtıldığında gaz çıkışı ile gözenekli bir yapı oluşturan killere "genleşen kil agregalar (GKA)" adı verilir. Genleştirilmiş killer hafif yapı malzemelerinin basınç mukavemeti en yüksek olanıdır. Bu killer pişme sırasında önemli ölçüde hacim artışı gösterirler. Genişleyen killerin 1000-1300°C'de pişirilmesi ile oluşan granüller homojen, kapalı ve küçük boşluklar halinde hücreler içerirler ve sinterlenmiş sert bir kabuk yapısına sahiptirler. Genleştirilmiş kilin en önemli özellikleri hafif olması, yüksek dayanımlı ve ısı yalıtımı sağlaması olarak sıralanabilir (Gündüz ve ark. 2003). GKA kullanımı ile yapı ağırlığı azaldığından yapılara etki eden deprem kuvvetleri de azalmaktadır **(**Subaşı ve Kap 2009; Subaşı 2009**)**

Belirli kimyasal ve minerolojik özelliklere sahip bazı zeolitleşmiş volkanik kayaçlar [% 50'den fazla zeolit içeriği ve 3'den büyük SiO_2/akışkan (Fe_2O_3+ Na_2O+ K_2O+ MgO+ CaO) oranı] bu sektörde kullanılmaktadır (De'Gennaro ve ark**.** 2004**).**

De'Gennaro ve ark. (2004) farklı oranlarda (yaklaşık ağırlıkça % 50-80) zeolit içeren doğal malzemeler kullanarak maksimum genleşme sıcaklığında (1350-1500 ^oC sıcaklık aralığında, herhangi bir gaz salınımı yapan madde eklenmeksizin) 0,5-0,7 g/cm^3 yoğunluk, yüksek su geçirmezlik (% 1'in altında su absorpsiyonu) gibi fiziksel özelliklere sahip hafif ağırlıklı ürünler elde etmişlerdir. Böylece hafif ağırlıklı agrega üretimi için zeolitik kayaçların ham madde olarak kullanılabileceği sonucuna varmışlardır (Şekil 2.1)**.**



(a) (b)

Şekil 2.1 % 66 klinoptilolit içerikli doğal zeolit malzemesinden elde edilen (a) 23-27 mm (b) 11-13 mm boyut aralığındaki agregalar (De'Gennaro ve ark. 2004).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

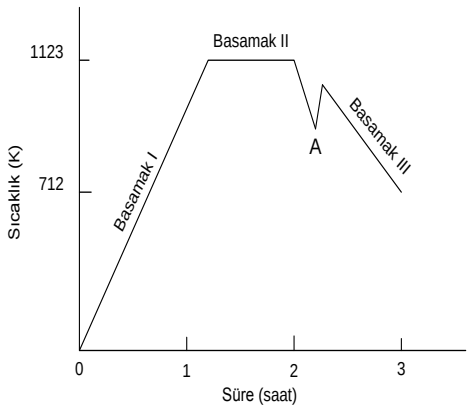
2.2 Cam Köpüğü

Cam köpüğü, civa lambaları, endüstriyel cüruf ve uçucu kül, TV- tüpleri ve ince katmanlı cam pillerden elde edilen bozuk ve zehirli atıkların kullanıldığı çevreye dost geri dönüşüm teknolojisi ile üretilmektedir. Cam köpüğü içinde SiC benzeri köpürtücü bir madde ile farklı cam kaynaklarından elde edilen ince öğütülmüş cam tozları karışımlarından elde edilir (Aabøe ve Øiseth, 2004).

Me´ar ve ark. (2007) katot-ışını tüpü atıklarının SiC veya TiN köpürtücü maddeleri ile ısıl uygulamaya tabi tutulmasından (60- 120 dakika, 750- 850 ^{o}C' de) gözenekli cam üretilebileceğini göstermişlerdir.

Cam köpüğü üretimi için teknolojik sistem üç temel aşama ile karakterize edilir: basamak I- cam tozu ve köpürtücü madde karışımının köpürme sıcaklığına kadar ısıtılması, basamak II- köpürme, basamak III- makro yapının katılaşması (A noktası) ve bloğun pişirilmesi (Şekil 2.2) (Manevich ve Subbotin 2008).

Karışımın hacmindeki değişim ihmal edilebilir olduğunda ve karışımdaki hava sıcaklığı ve basınç arttığında karışımın şiddetli bir şekilde ısıtılması basamak I'de meydana gelir. Bu aşamanın sonunda karışımın yüzeyi kalıbın içine dağılır. Basamak II'de ısı transfer işleminin şiddeti azalır ve köpürmenin oksitlenme reaksiyonları harekete geçer. Köpük camın şekli ergimiş camın yüzeyi ile belirlenir. Basamak III'de köpük camdan onu çevreleyen ortama doğru yavaş bir şekilde ısı transferi meydana gelir ve cam stresi azaltmak-tavlama (sertleşme) için belirli bir sıcaklıkta tutulur (Manevich ve Subbotin 2008).



Şekil 2.2 Sıcaklık-zaman termodinamikleri (Manevich ve Subbotin 2008)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Aşağıdaki varsayımları yapıldığında:

-İşlemler termodinamik olarak tersinirdir;

-köpürme esnasındaki gaz salınımı Mendelev-Clapeyron yasasını sağlar, yani ideal gazlardır:

$$PV = nRT \tag{2.1}$$

Burada P basıncı, Pa; V gazın hacmini, m^3; n madde miktarını, mol; R evrensel gaz sabitini R= 8.314 J/(mol. K); T sıcaklığı, K, temsil etmektedir. Isıtma ve tavlama işlemleri izokordur (eş hacimli), yani gazın hacminde değişme olmadan meydana gelir ve köpürme işlemi izotermaldir (eş sıcaklıkta), yani sıcaklıkta bir değişme olmaksızın meydana gelir (Manevich ve Subbotin 2008).

Aşağıdaki reaksiyon köpürtücü madde olarak karbon kullanıldığında termodinamik olarak meydana gelmesi mümkündür (Manevich ve Subbotin 2008):

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{2.2}$$

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO \tag{2.3}$$

Isıl uygulama esnasında köpürtücü madde, yanan ürünlerin oluşumu ile ısıl olarak ayrışır. Isıtma sonucunda küçük baloncuklar oluşur, hacimde hızlı bir artış meydana gelir ve oluşan gazların difüzyonu grçekleşir. Bu gazlar kısmen fırın ortamına kaçarlar, kısmen de köpük-cam içinde aynen kalırlar. Köpürme sıcaklığında (850 ^oC'de) eriyen maddenin viskozluğu artar ve köpürtücü gazın ısıl ayrışması sonucu meydana gelen büyük hacimdeki gazlar sadece yüksek basınç altında maddenin hacminden geçer. Eriyik soğuduğunda kapalı gözenekli camsı hafif bir malzeme elde edilir (Manevich ve Subbotin 2008).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

2.3 Gaz Beton

Gaz beton, ince ve silisli bir agrega ve inorganik bir bağlayıcı madde (kireç veya çimento) ile hazırlanan karışımın, gözenek oluşturucu bir madde katılarak hafifletilmesi yolu ile elde edilen hafif betondur (Şimşek 2004). Hem ısı yalıtımında hem de üretim sürecinde enerjinin tasarruf edilmesinde katkı sağlayan özgün bir malzemedir (Topçu 2006).

Gözenekli bir yapıda olan gaz betonun en önemli ve üstün özelliklerinden birisi düşük ısıl iletkenliğidir. Malzemenin gözenekli yapısı içerisindeki makro ve mikro boyuttaki gözeneklerin tüm yapı içerisindeki oranı % 60 – 85 arasında değişmektedir. Bu yüksek orandaki gözenek miktarı gazbetonun ısıl iletkenliğinin düşük olmasını sağlar. Malzeme bünyesinde bulunan bu gözeneklerin hava ile dolması durumunda (kuru hal için), havanın ısıl iletkenliği 0,026 W/m.K düzeylerinde olduğu için otomatik olarak yüksek gözenek miktarından dolayı malzemenin ısıl iletkenlik değeri düşmektedir. Ancak bu gözeneklerin fazlalığı aynı zamanda nemli ortamlarda gözeneklerdeki havanın su ya da su buharı ile yer değiştirmesine neden olur bu da havaya göre ısı iletkenliği yaklaşık 20 kat büyük olan su miktarına bağlı olarak malzemenin ısıl iletkenliğini arttırır. Dolayısıyla gazbeton yoğunluğuna bağlı olarak en düşük ısıl iletkenlik değerine kuru halde ulaşırken nem içeriğinin artmasıyla birlikte ısıl iletkenliği de artmaya başlar. Isıl iletkenlik değerinde ki bu artış beraberinde yapının ısıtma ve soğutma için olan enerji ihtiyacının da artmasına neden olur (Pehlivanlı 2009).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

3. ISI YALITIMI

Isı bir enerjidir ve genellikle oluşturulduğu ortamda kullanılması pek mümkün değildir. Isı enerjisi, ortam moleküllerinin hareketi nedeniyle çevreye etkisini gösterir. Isının aktarımı ancak iki sistem arasında veya bir sistem ile çevresi arasında bir sıcaklık farkı bulunduğu zaman gerçekleşir.

Isının taşınması ve kullanılmasında enerji kaybı ve kazancı temel ısı transferi bilgilerinin yanında, ısı yalıtım tekniğinin de bilinmesini gerektirir. Ayrıca mühendislik ekonomisi yönünden yalıtım malzemesinin kalitesi, fiyatı ve işçiliği dikkate alınmalıdır (Altınışık 2006).

3.1 Isıl İletim

İletim, bir maddenin, enerjisi daha fazla olan moleküllerinden yakındaki diğer moleküllere, moleküller arası etkileşim sonucunda enerji geçişidir. İletim katı, sıvı ve gaz ortamlarda gerçekleşebilir. Sıvılarda ve gazlarda iletim moleküllerin rastgele hareketleri sırasında birbirleriyle çarpışmaları sonucunda oluşur. Katılarda ise moleküllerin sabit düzen içindeki titreşimleri ve serbest elektronların hareketleri sonucunda gerçekleşir (Çengel ve Boles 2008).

Metallerin iyi bir termal iletken olduğu bilinmektedir. Bunun tersine, metal olmayan malzemelerin çoğunluğu, cam, plastik gibi kötü birer termal iletkendir. Termal iletkenlikle elektriksel iletkenliğin her ikisi de serbest valans elektronlarının hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Buna rağmen elektrik ve termal iletkenlik arasında dikkate değer iki fark bulunmaktadır. Bunlar:

- İyi bir elektriksel iletkenin (bolca serbest elektrona sahip) elektriksel iletkenliğinin kötü bir iletkene (serbest elektronu yok) oranı yaklaşık 10^{24} civarındadır, halbuki termal iletkenlik oranı 10^{5} civarındadır.
- Bazı malzemeler elmas gibi, çok iyi termal iletken olmasına rağmen, elektriksel yalıtkandır.

Bunlar, termal iletkenliğe katkıda bulunan elektronların naklinin ötesinde başka mekanizmalarında katkısı olmalıdır fikrini vermektedir. En aşikar ihtimal, termal iletkenliğe atomların titreşim hareketlerinin de katkıda bulunmasıdır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Katılarda atomlar arasındaki bağlar bir yay gibi davranırlar. Bir atomun titreşim genliğindeki artma, komşu atomun titreşimine etki edecektir ve böylece titreşim zincir boyunca ilerleyecektir. Böylece ısı enerjisi malzeme boyunca ilerleyen termal dalga vasıtasıyla nakledilecektir. Bazı durumlarda bu termal dalgaları bir parçacık gibi düşünmek faydalı olmaktadır ve bu parçacık fonon olarak adlandırılır. Fonon birçok durumda fotona benzemektedir. Bunlar basitçe enerji paketidir. Fononların madde içindeki hareketi ısı enerjisini bir bölgeden diğer bir bölgeye iletir. Yalnızca elektronların hareketinden kaynaklanan elektriksel iletkenliğin tersine, termal iletkenlik elektron ve fonon olmak üzere iki tip parçacık ihtiva eder. Buna göre toplam termal iletkenlik

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_p \tag{3.1}$$

olarak yazılabilir. Burada κ_e ve κ_p sırasıyla elektron ve fononların termal iletkenliğe katkılarıdır. Yalnızca fononların etkisiyle oluşan termal iletkenliğin aşağıdaki gibi verildiğini kabul edeceğiz.

$$\kappa_p = 1/3 \; n \; C \; \lambda_{ph} \; \upsilon_{ph} \tag{3.2}$$

Burada n bir hacim başına mol sayısı, C titreşen atomların molar ısı kapasitesi, λ_{ph} fononların ortalama serbest yolu, υ_{ph} fononların ortalama hızıdır. Bu formül, ideal bir gaz içerisinde bir moleküle yapılan muameleye benzer olarak bir fonona muamele edilmesiyle elde edilmiştir (Turton 2005)

Fononların sayısı sıcaklıkla artar ve fononların dalga boyu λ_{ph} 1/T ile orantılıdır. Birçok malzeme için oda sıcaklığı ve daha üstü sıcaklıklarda Cyaklaşık olarak sabittir. Sadece fononlar ile enerji iletiminin olduğu katılarda termal iletkenlik artan sıcaklık ile azalır.

$$\lambda_{ph} = 20 \; T_m \; d \; / \; \gamma^2 \; T \tag{3.3}$$

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Burada T_m erime noktası, T mutlak sıcaklık, d kristalin latis uzunluğu ve γ Gruneisen sabiti (birçok katı için herhangi bir scaklıkta yaklaşık 2 dir) dir (Suvacı 2009).

Bu bilgileri kullanarak termal iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi hakkında bir takım analizler yapabiliriz. Düşük sıcaklıklarda fazla termal enerji olmadığından, fonon sayısı da az, bunun manası fononların diğer fononlarla etkileşme ihtimali düşüktür. Fononların enerjileri ($E=hc/\lambda$), dolayısıyla fononlara eşlik eden dalganın dalgaboyu uzundur. Bunun neticesi olarak, fononlar safsızlık veya kusurlardan kolayca saçılmazlar. Bunun tersine, yüksek sıcaklıklarda fononların sayısı artar ve diğer fononlarla etkileşme ihtimali artar. Aynı zamanda, dalga boyunun kısa olması sebebiyle safsızlık atomlarıyla etkileşecektir. Buradan sıcaklık arttıkça fononların ortalama serbest yolunun azaldığını söyleyebiliriz (Turton 2005).

Fononlar:

- diğer fononlarla (titreşen atomlarla),
- safsızlık atomlarıyla (yabancı atomlarla),
- kristal içerisindeki kusurlarla,

etkileşirler.

Elektronların termal iletkenliğe katkıları Eşitlik (3.2)'ye benzer olarak

$$\kappa_e = 1/3 \; n \; C_e \; \lambda_e \; \upsilon_e \qquad (3.4)$$

olarak ifade edilebilir. Eğer elektronların ve fononların ortalama serbest yollarının aynı olduğunu kabul edersek, bir metalde elektronların ısı kapasitesine katkısının fononların ısı kapasitesine katkısının yaklaşık 10 katı olduğunu görürüz (Turton 2005)

Gaz fazındaki enerji iletimi esas olarak hızlı hareket eden moleküllerin (yüksek enerjili) yavaş hareket eden moleküllere enerji aktarımı ile meydana gelir.

$$k = (C_v \; V \; \lambda) / 3 \qquad (3.5)$$

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Burada *k* ısı iletim katsayısı, C_v birim hacim başına ısı kapasitesi, *V* ortalama hız, λ ortalama serbest yolu göstermektedir. Gazların ısıl iletkenliği basınçtan bağımsızdır ve sadece sıcaklığa bağlıdır (Suvacı 2009).

3.1.1 Isıl iletkenlik katsayısının belirlenmesi

Isıl iletim katsayısı birim kalınlıkta sıcaklık artışı için iletilen ısı transfer hızıdır ve malzemeden malzemeye değişir. Isı iletim katsayısı *k* harfi ile gösterilir ve birimi W/m K dir (Altınışık 2006).

Pratikte, yalıtım malzemelerinin bazıları, özellikle silindirik kabuk şeklinde imal edilen boru yalıtım malzemeleri, silindirik şekilde denenerek ısı iletim katsayıları bulunur (Yiğit ve Can 2010).

Isı iletiminin temel denklemi Fourier ısı iletimi kanunu ile ifade edilir. Fourier ısı iletimi kanunu yapılan gözlemler ve deneyler sonucu elde edilmiştir. Yapılan deneyler sonucu birim zamanda transfer edilen ısının (Q) deney yapılan malzemenin kesit alanı (A) ve iki nokta arasındaki sıcaklık farkı (ΔT) ile doğru orantılı, ısı transferinin meydana geldiği yöndeki malzeme uzunlugu (L) ile ters orantılı olduğu gözlenmiştir. Aynı A, L ve ΔT için değişik malzemelerde birim zamanda transfer edilen ısının farklı olduğu gözlenmiştir. Malzemenin ısı iletimindeki davranışının bir ölçüsü olarak orantı katsayısı da tanımlanarak Fourier ısı iletimi kanunu (Yiğit ve Can 2010):

$$Q = - kA (\Delta T/\Delta x) \qquad (3.6)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Bu denklemdeki *k*, ısı iletim katsayısı (W/mK) malzemenin önemli bir özelliğidir. Silindirik bir malzemenin ısı iletim katsayısının tayini için uygun bir araç silindirik ölçme cihazıdır. Bunun için tahminen 1-1½ inçlik 50-60 cm bir boru içerisine Şekil 3.1'de görüldüğü gibi bir elektrikli direnç yerleştirilir. Bu direnç krom-nikel telinden belli bir uzunlukta hesaplanarak yapılabilir. Boru üzerine ısı iletim katsayısı ölçülecek yalıtkan malzemesi belirli bir kalınlıkta sarılır. Yalnız iki noktada sıcaklığın bilinmesi ısı iletim katsayısını ölçmek için yeterli ise de radyal yönde yerleştirilen ısıl-

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

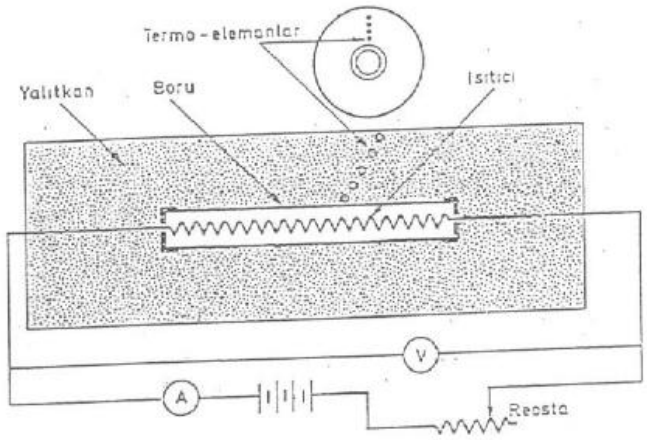
elemanlar yardımı ile yalıtkan kalınlığında sıcaklık dağılımının elde edilmesi daha hassas sonuçların bulunmasını sağlar. Isı iletim katsayısı;

$$k = \frac{Q.\ \ln(r_2/r_1)}{2\pi L \Delta T} \tag{3.7}$$

ifadesinden hesaplanabilir. Yalnız dikkat edilecek nokta şudur: aşağıdaki denklemden de görüleceği gibi sıcaklık $\ln(r_2/r_1)$ ile lineer olarak azalır. Burada r_1, ısıtıcının iç yüzeye; r_2 de ısıtıcının dış yüzeye uzaklığıdır (Yiğit ve Can 2010).

$$T(r) = T_1 - \frac{Q}{2\pi L \Delta T} \ln(r/r_1) \tag{3.8}$$

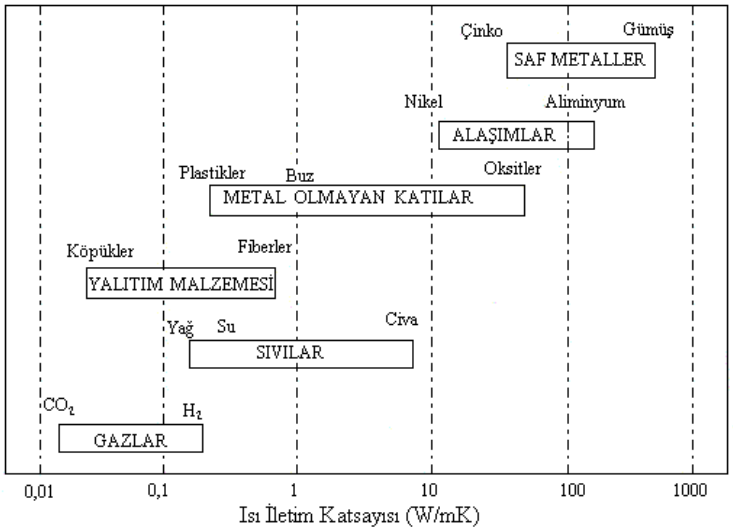
Ölçümler yapıldığında iç ve dış yüzeylere yaklaştıkça sıcaklığın $\ln(r_2/r_1)$ ile değişimi lineer olmayabilir. Bu sebepten dolayı *k*'nın hesaplanmasında iç ve dış yüzeyden uzaktaki iki-ısıl eleman değeri (eğrinin lineer kısmı) kullanılmalıdır (Yiğit ve Can 2010).



Şekil 3.1 Silindirik ölçme cihazının şeması (Yiğit ve Can 2010)

Isı iletim katsayısının değeri moleküller ya da atomlar arasındaki mesafe ile ili kilidir. Isı iletim katsayısının değeri farklı maddeler için genel olarak Şekil 3.2' de verilmiştir (Yiğit ve Can 2010).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 3.2 Değişik maddeler için ısı iletim katsayısı değerleri (Yiğit, A. ve Can).

3.2 Yalıtım Maddelerinin Özellikleri ve Uygulamaları

Düşük ısıl iletkenlik katsayısına sahip malzemeler en yüksek ısı iletim direncine sahip olduğu için en yüksek ısı yalıtım performansını sağlarlar. IS0 ve CEN standardına göre ısı iletim katsayısı 0,065 W/mK değerinden küçük olan malzemeler ısı yalıtım malzemesi olarak tanımlanır ve ısı yalıtım malzemelerinin seçiminde en belirleyici özelliktir (Kulaksızoğlu 2006).

Isı kazancını veya kaybını minimuma indirmek için yüzeyler yalıtılır. Yalıtım amaçlı kullanılan malzemeler gözenekli veya gevşek lifli yapıda olmaları nedeniyle, ısıl iletkenlikleri düşüktür. Şekilsiz yapıdaki katılar kristal yapıdaki katılara göre daha çok gaz boşluklarına sahiptir. Bu nedenle, bu tür malzemelerde ısıl iletkenlik daha küçüktür (Şimşek 2004).

Genel olarak ısı yalıtımında kullanılan birçok malzemenin sıcaklığa bağlı olarak ısıl iletkenliğinin artması nemi absorbe etmesine neden olur. Eğer uygulanan yalıtım nemi içeren bir ortamda veya atmosferik şartlarda ise bu takdirde yalıtımın üst tarafı su geçirmez tabaka ile örtülmesi gerekir. Aksi durumda yalıtım çok çabuk bozulur (Şimşek 2004).

Uygulanacak ısıl yalıtımda kullanılan malzemenin yanma özelliğinin olmaması gerekir. Yalıtım malzemesi hiçbir zaman maksimum çalışma sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta çalıştırılmamalıdır (Şimşek 2004).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

3.2.1 Yalıtım malzemelerinin içyapısı

Isı yalıtımında kullanılan malzemeleri yapısal olarak 5 grupta toplamak mümkündür:

1-*Taneli olanlar:* Bu gruba giren malzemeler tanecik halinde olup uygulamada malzemeler arasında hava boşlukları bulunmaktadır. Taneciklerin gelişigüzel sıralanması nedeniyle, tanecikler arasında hava hareketi oldukça yavaştır ve bu nedenle tanecikler arasında taşınım yolu ile ısı transferi azdır.

2-*Lifli olanlar:* Malzemenin lifleri arasındaki serbest hava kanallarının genişliği ve sayısı nedeniyle, yoğunlukları düşüktür. Lifler arasında oluşan hava filmleri, taşınım yolu ile oluşacak ısı transferine bir direnç oluşturur. Bu nedenle, taşınım yolu ile meydana gelen ısı transferi minimumdur. Bu tür malzemeler öncelikle ses yalıtımında tavsiye edilir.

3-*Hücreli olanlar:* Hücreli yapıya sahip olan yalıtım malzemelerinde taşınım yolu ile ısı geçişinin minimum olması için, bu hücrelerin mümkün olduğu kadar küçük olması gerekir. Hücreli yapıya sahip malzemeler öncelikle ısı yalıtımında tercih edilmektedir.

4-*Reflektif olanlar:* Bu gruptaki malzemeler düşük yutma katsayısına sahip olmaları nedeniyle, ısının büyük bir kısmını yansıtırlar.

5-*Son grup malzemeler:* Yukarıda sıralanan 4 grup malzemenin iki veya daha çoğunun bir karışımından meydana gelir. Gerçekte tüm özellikleri bir arada bulunduran malzeme bulmak mümkün değildir (Anonim 1992).

3.4 Çeşitli Isı Yalıtım Malzemeleri

Çoğu ülkede, ısıtma ve soğutma işi için oldukça büyük miktarda enerji yani para harcanmaktadır. Evler ve binalar verimli ve doğru bir şekilde yalıtıldığında enerji verimi artacak, parasal olarak tasarruf sağlanacak ve bina boyunca sıcaklık dağılımı daha homojen olacaktır. Ayrıca diğer bir kazanç da, yalıtım sayesinde ısınma amacı ile yakılan yakıttan çevreye olan zararlı atık gaz geçişi azalmış olacaktır. Bu amaçlar doğrultusunda kullanılan farklı özelliklere sahip ısı yalıtım malzemeleri bulunmaktadır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

3.4.1 Poliüretan köpük

Poliüretanın yapısında CO_2 bulunduğundan, imalatı sırasında kabarcıklar oluşur. Köpüklenmeye sebep bu kabarcıklar olup, malzemeye yalıtım özelliği kazandırır. Malzeme yalıtılacak olan yere püskürtülerek yalıtım sağlanır. Kullanılacağı son ana kadar ham maddeleri bir araya getirilmemesi gerekir. Maddeler karıştırıldığı anda köpüklenme reaksiyonu başlar ve birkaç dakikada sert ve hafif köpüklü plastik yalıtım elde edilir. Zehirlenmelere karşı yüz maskesi kullanılmalıdır. Hafiftir, % 95 den fazla kapalı hücrelidir. Kapalı hücreli olması nedeniyle nem almaz, ancak kesim yerleri hacminin % 2'si oranında nem alabilir (Anonim 1992).

3.4.2 Fenol köpüklü yalıtım malzemeleri

Fenol köpüğü yalıtım maddesi olarak hücreli, lifli, cam elyafı ve mineral elyaflardan daha iyi yalıtıcıdır. Fenol köpüğü poliüretan ve polyestere göre daha fazla alev direncine; ateş ortamında ise çok düşük duman emisyonuna sahiptir. Fenol köpüğü genellikle asitin katalizörlüğü yardımı ile fenol formaldehit reçinesinin hücre kontrol odası önünde polimerizasyona uğraması sonucu elde edilir (Anonim 1992).

3.4.3 Cam yünü

İnşaat sektöründe ısı ve ses yalıtım malzemesi olarak kullanılan cam yünü üretimi fırın verimi ve harman bileşimi bakımından cam elyaf türlerinden farklıdır (Sümer 1988).

Sıvı cam kullanılmak suretiyle değişik metotlar kullanılarak elde edilebilmektedir (Şekil 3.2) (Anonim 1992).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 3.3 Cam yünü çatı şiltesi http://www.izocam.com.tr (2010)

3.4.4 Taş yünü

Taşyünü, bazalt ve dolamit gibi volkanik kayaçlardan elde edilen mineral malzemenin 1400 ^{o}C – 1500 ^{o}C arasında eritilerek elyaf haline getirilmesi ile üretilir. Yaklaşık olarak % 98 oranında mineral malzeme %2 oranında reçine (bağlayıcı) içermektedir. (http://www.izomedizolasyon.com,2010)

Binalarda ve tesisatlarda ısı yalıtımı amacıyla kullanılan bu malzeme cam yünü gibi açık gözenekli bir görünüme sahiptir (Şekil 3.3) (Altınışık 2006).



Şekil 3.4 Taş yünü [http://www.izocam.com.tr, **2010**]

3.4.5 Polietilen köpük

Her iki yüzü alüminyum folyo ile kaplı polietilen levhalar binalarda ısı yalıtımı amacıyla kullanılır. Çatılarda, duvarlarda ve özellikle yerden ısıtma sistemlerinde tercih edilir. Isı yalıtımı ve yoğunlaşma kontrolü maksadıyla kullanılmaktadır. Esnektir. Kapalı gözeneklidir (Şekil 3.4). Güneşin mor ötesi ışınlarına karşı hassastır (http://www.izoyalitimci.com, 2010)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 3.5 Polietilen köpük malzemeler (http://www.izocam.com.tr, 2010)

3.4.6 Genleştirilmiş perlit

Perlit ocaktan çıkarıldıktan sonra öğütülen ve belirli tane büyüklüğüne getirilip 760°C -982°C sıcaklıkta genleştirildiğinde hacmi 15-20 kat artan asit karakterli volkanik bir camdır (Şekil 3.5). Genleşmiş perlit tanecikleri (80-128 kg/m^3) bağlayıcısız olarak yapıda dolgu gereci işleviyle kullanılır (Ayberk 1995).



Şekil 3.6 Genleştirilmiş perlit (www.bulak.net, 2010)

Yukarıda bahsedilen yalıtım malzemelerinin fiziksel ve uygulamaya yönelik bazı özellikleri Çizelge 8.1'de verilmiştir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

4. ZEOLİTLER

İsveçli bilim adamı olan Baron A.F. Cronstedt 1756'da yeni bir mineral grubu olarak zeolitleri tanımlamıştır. Zeolit ismi, bu mineraller ısıtıldığında kaynama ve köpürme meydana geldiğinden dolayı Yunanca'da kaynayan taş anlamına gelen *zein* ve *lithos* kelimelerinden türetilmiştir (Gottardi ve Galli 1985; Kogel 2006).

Zeolitler 200 yıldan daha uzun süredir minerolojistler tarafından çalışılan alkali ve toprak alkali metaller içeren kristalin, sulu alüminasilikatlardır **(**Gottardi ve Galli 1985; Kogel 2006). Genellikle volkanik camlar ile gözenek sularının reaksiyona girmesinden ve önceden var olan feldispatların, gözenekli kristalin killerin ve biyojenik silisyumun başkalaşması ile oluşurlar **(**Akdeniz ve Ülkü 2008**)**. 48'den fazla doğal zeolit minerali tanımlanmıştır ve 1002'den fazla sentetik zeolit sentezlenmiştir. Zeolitlerin ticari uygulamaları moleküler elek, iyon değişimi, adsorpsiyon, katalizör gibi özellikleri temel alır (Tschernich 1992; Kogel 2006).

Breck'e göre (1974) zeolitler:

- Yüksek hidrasyon derecesi,
- Dehidrasyona uğradığı zaman düşük yoğunluk ve büyük boşluk hacmi,
- Birçok zeolitin kristal yapısının dehidrasyona uğradığı zaman sabit kalması,
- Katyon değişim özellikleri,
- Dehidrasyona uğramış kristallerde düzgün moleküler büyüklükteki kanallar,
- Gaz ve buhar adsorpsiyonu yapabilme özelliği,
- Katalitik özellikler,

gibi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

4.1 Zeolitlerin kristal yapısı

Zeolitler kristalin, alkali ve toprak alkali sulu alüminasilikatlardır (Boles 1977). Zeolitlerin basit temel yapısı her bir oksijen atomu iki tetrahedra tarafından paylaşılan $(AlSi)O_4$ tetrahedralarından meydana gelmektedir. Böylece atomik oran O: (Si+Al) 2 olur. Yapının net negatif yükü merkezi boşluklarda gevşek olarak tutulan ve etrafı su molekülleri ile kuşatılmış değişebilir katyonlar tarafından dengelenir. Bununla beraber kimyasal kompozisyonları benzer olmasına rağmen her bir mineralin kendine özgü bir kristal yapısı vardır **(**Kogel 2006**).**

Kristal yapısı dört oksijenini komşu tetrahedra ile paylaşan SiO_4 tetrahedraların üç-boyutlu bir ağ oluşturmasından meydana gelir (Şekil 4.1, Şekil 4.2) (Armbruster ve Gunter 2001). Doğal bir zeolit su ve değişebilir katyonların bulunduğu kanallar içeren alüminasilikat çatı yapısındadır (Sand, L.B. ve Mumpton 1976; Gottardi ve Galli 1985; Kogel 2006**).** Alkali ve toprak alkali katyonlar bu yapıya gevşek bağlıdır ve diğer katyonlar ve moleküler su ile değişebilirler. Birçok zeolit hacminde herhangi bir değişme olmaksızın dehidrasyon ve rehidresyona uğrayabilir **(**Kogel 2006**).**

Zeolitlerin genel kimyasal formülü

$M_x D_y [Al_{x+2y}Si_{n-(x+2y)}O_{2n}]. mH_2O$

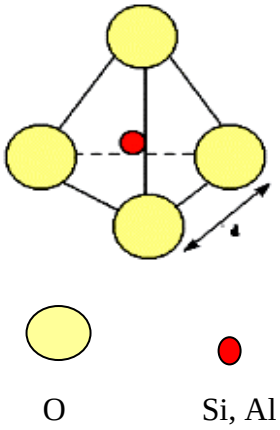
şeklindedir. Burada:

M= Na, K ya da diğer tek değerlikli katyonlar, ve

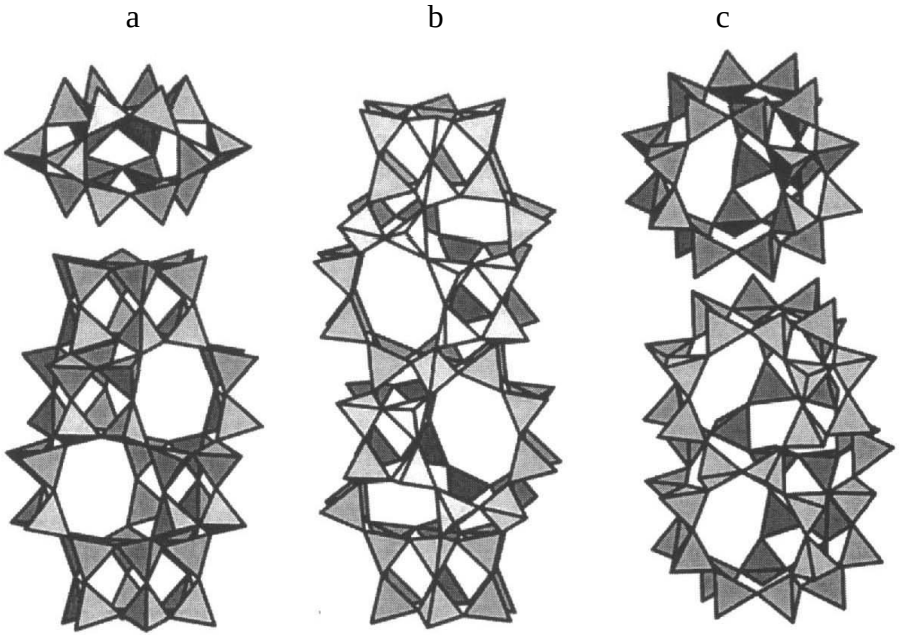
D= Mg, Ca, Sr, Ba, ve diğer çift değerlikli katyonlardır.

Çatı atomları köşeli parantez içinde verilmiştir. Bütün zeolitlerin bir önemli kimyasal parametresi de SiO_4 tatraherdaların oranıdır, R= Si/(Si+Al). R değeri 0.5 ile 0.87 aralığındadır ve ekstra-çatı katyonları değişebilir olmasına rağmen çoğu çatı atomları katyon değişimi esnasında sabit kalır (Sand, L.B. ve Mumpton 1976).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 4.1. SiO_4 tetrahedra yapısı (www.zeo-technologies.com)



Şekil 4.2 Doğal zeolitlerde bulunan bazı karakteristik kafes yapıları (a) kankrinit kafesi, (b) gmelinit kafesi, (c) şabazit kafesi (d) levyne kafesi ve (e) eriyonit kafesi. **(**Armbruster ve Gunter 2001**)**

Genel bir şekilde farklı türlerin hidrasyon derecesi Si/Al oranı ile ters olarak değişir. Natriolit ve analzim istisna durumları dışında daha fazla silisyum içeren zeolitler değişebilir katyonlar olarak kalsiyumdan daha fazla sodyum ve potasyum içermeye meyillidirler (Boles 1977).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

4.2 Zeolitlerin Oluşumu

Zeolitler birçok tipteki kayalarda ve farklı jeolojik zaman aralıklarında meydana gelir. Zeolitler üzerinde yapılan ilk jeolojik çalışmanın çoğu volkanik kayaçların oyuklarında meydana gelen tipik oluşumlar ile gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, Japonya ve İtalya ve bu ülkelerin batı kısımlarındaki tabakalı kayaçların dikkatli X-ışınları kırınım çalışmaları çok miktarda zeolitin tortul kayalarda bulunduğunu ve birçok tabakanın bütünüyle zeolit mineralleri içerdiğini göstermiştir (Boles 1977).

Doğal zeolitler genellikle başkalaşmamış tortul kayalarda meydana gelir ve özellikle yaygın bir şekilde volkanik tabakalarda bulunurlar. En genel doğal zeolit oluşumları analzim, klinoptilolit, höylandit, laumontit ve filipsittir (Sand, L.B. and Mumpton 1976). Diğer en bol bulunan zeolit tipleri şabazit, eriyonit, mordenit natriyolit ve wairakit'dir (Boles 1977). Zeolitin türü ve miktarı öncelikle ana kayanın yapısının ve kompozisyonunun, çatlak suları, yaş ve sıcaklığın kompozisyonunun bir fonksiyonu olarak değişir (Sand, L.B. and Mumpton 1976).

Zeolitler katı maddeler ile gözenek sularının reaksiyona girmesi ile oluşurlar. Genelde katı madde volkanik camlardır. Diğer katı maddeler gözenekli kristalin killer, montmorillonit, yaşam kökenli silisyum ve quartz dır (Sand, L.B. and Mumpton 1976).

Birçok zeolitik oluşum farklı tipteki jeolojik çevre ve hidrojeolojik sistemin birisi ile belirlenebilir. Bunlar (1) tuzlu, alkalin (bazik) göller; (2) tuzlu alkalin topraklar ve kara yüzeylerinde; (3) deniz yatağı çökeltileri; (4) açık hidrolojik bir sisteme su sızması; (5) hidrotermal başkalaşmadır (Sand, L.B. and Mumpton 1976).

Dokuz tip zeolit sedimanter kayalarda meydana gelir: analzim, şabazit, klinoptilolit, eiyonit, ferrit, höylandit, laumontit, mordenit ve filipsit. Bu dokuz tip zeolitin hepsi yüksek Si/Al oranlarına ve katyon içeriklerine sahiptirler (Kogel 2006).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

4.3 Zeolitlerin Sınıflandırılması

Breck (1974) 34 doğal zeolit minerali belirlemiştir. Günümüzde ek olarak 18 yeni zeolit türü daha belirlenmiştir **(**Breck 1974**)**. Doğal ve sentetik zeolitlerin detaylı yapısal sınıflandırması Smith (1963), Fisher ve Meier (1968), ve Breck tarafından sunulmuştur. Bununla beraber Meier (1968) ilk olarak zeolit yapısının içerdiği ikincil yapı birimlerini (SBU) temel alarak bir sınıflandırma yapmıştır. Breck'in (1974) sınıflandırması SBU'ların yanı sıra çatı topolojisinin bir kombinasyonunu da temel alır.

Zeolitlerin ilk yapısal sınıflandırması, farklı çatı yapısına sahip olanlar için çatı topolojisini temel alan üç-harfli bir kodu kullanır **(**Meier ve ark**.** 1996**).** Örneğin höylandit ve klinoptilolitin çatı yapıları benzerdir. Bu iki zeolit için HEU çatı kodu kullanılmıştır. Höylandit klinoptilolitten önce isimlendirilmiştir ve böylece isimlendirme önceliği ona verilmiştir. Natriolit, mezalit, skolesit ve gonnardit de benzerdir ve bu dört zeoliti tanımlamada NAT kodu kullanılır. Şabazit ve wilhendersonit için CHA kodu kullanılmaktadır (Bish ve Ming 2001).

Zeolitler için temel yapı birimi tatrahedron (düzgün döryüzlü)'dur. SBU'lar tetrahedranın geometrik düzenlemeleridir. Silikat minerallerinde tetrahedra halkalar, zincirler, tabakalar veya çatı yapıları gibi gruplar halinde düzenlenebilir. Böylece silikat minerolojisinde bunların her birini bir SBU olarak göz önüne alabiliriz. Zeolitlerde aynı zamanda çatı yapısı içinde tetrahedra gruplamaları da bulunur. Çoğu zaman, bu SBU'lar zeolitin morfolojisinin kontrolünde kullanılır (Bish ve Ming 2001).

Breck (1974) SBU geometrisini temel alan zeolitlerin yedi temel grubunu belirlemiştir (Çizelge 4.1). Örneğin, NAT yapılarını T_5O_{10} ikincil yapı birimine sahip grup 5 içinde sınıflandırılmıştır. Bu grubun baskın kristalografik bileşeni c-eksenine paralel olan birbiriyle bağlı tetrahedra zinciridir. Höylandit (HEU), klinoptilolit (HEU), stilbit (STI), ve brevserit (BRE) içeren grup 7 zeolitleri ($T_{10}O_{20}$) doğada plaka yapısında olma eğilimindedirler. Şekilleri SBU'ların yönelimleri ve kanalları ile açıklanabilir. Örneğin höylanditte c-eksenine paralel olan kanallar mineralin (010) boyunca kolay kırılmasına izin verir. Böylece,

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

SBU'lar hem mineralin dış morfolojisinin hem de kristal yapısının anlaşılmasına yardım eder **(**Breck 1974; Bish ve Ming 2001**).**

Şabazit, klinoptilolit, eriyonit, mordenit ve filipsit günümüzde ticari uygulamalara sahip zeolit mineralleridir. Bu beş zeolit doğada oldukça boldur ve iyon-değişimi, adsorbans veya moleküler elek olarak kullanılmaya elverişlidirler **(**Kogel 2006**).**

Çizelge 4.1 Zeolitlerin sınıflandırılması (Breck 1974; Kogel 2006**)**

Grup 1(Tek 4'lü Halka)	**Grup 5 (Kompleks 4-1)**
Analzim	Natriolit
Harmotom	Skolesit
Filipsit	Mezalit
Gismondit	Tomsonit
Laumontit	Gonnardit
Vugawaralit	Edingtonit
Grup 2 (Tek 6'lı Halka)	**Grup 6 (Kompleks 5-1)**
Eriyonit	Mordenit
Offetit	Dakhiorit
Levynit	Ferrierit
Sodalit	Epistilbit
Grup 3 (Çift 4'lü Halka)	Bikitait
A tipi zeolitler	**Grup 7 (Kompleks 4-4-1)**
Grup 4 (Çift 6'lı Halka)	Höylandit
Fojasit	Klinoptilolit
X,Y	Stilbit
Şabazit	Brevserit
Gmelinit	

4.3.1 Analzim

Analzim hem volkanik bazaltlarda hem de tortul kayalarda bulunan ve sayısız ortamlarda sentezlenen yaygın bir zeolit türüdür. Bununla beraber relatif kompleks bir yapısı olmasına rağmen analzimin kristal yapısı ilk olarak belirlenenlerden birisidir. Analzim, wairakite, viseite, ve kehoeite temelde aynı çatı yapısına sahiptir. Analzim ismi analzim-wairakite serilerinin sodyumca

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

zengin üyesini ve wairakite ismi de kalsiyumca zengin üyesini tanımlamada kullanılır. Analzim genel olarak kübik, wairakite ise monoklinik sistemde sadece pseudo-kübik kristallenmeye sahiptir. Analzimin su içeriği silisyum içeriği ile lineer olarak değişmektedir. Silisyum içeriği arttığında değişebilen katyonların sayısı azalır (Boles 1977).

4.3.2 Eriyonit

Eriyonit paralel D-6 halkalarından meydana gelen hegzagonal bir yapıya sahiptir. Zeolit yapısından suyun uzaklaştırıldığı adsorpsiyon ve moleküler elek uygulamalarında moleküllerin bir oyuktan diğerine nüfuz etmesi için 8'li halkanın içinden geçmek zorundadır. Eriyonit yapısında sürekli nüfuz etme yolları uygun büyüklükteki moleküller için ulaşılabilirdir (Boles 1977). Eriyonit SEM'de lifsi, iğnemsi şekilde gözlenir (Karakaya 2006).

Doğal eriyonit'deki başlıca katyonlar potasyum ve kalsiyumdur. Tortul türlerdeki potasyum iyonları iyon değişimine önemli derecede direnç gösterir. (Boles 1977).

4.3.3 A tipi zeolitler

Zeolit A moleküler elek alanındaki en önemli zeolitlerden biridir. Zeolit A farklı şartlar altında ve birçok başlangıç malzemesi kullanılarak sentezlenmiştir. Fakat doğada hiç bulunmamıştır. Alüminasilikat çatısı kübik D4R halkalarının ($Al_4Si_4O_{16}$) kenar uzunluğu 12,3 Å olan bir kübün kenarlarının merkezlerine yerleşmesi ile meydana gelmiştir. Bu düzenleme bir kübün köşelerinde merkezlenmiş kesik oktahedral birimleri meydana getirir. Böylece kübün her bir köşesi boşluk çapı 6,6 Å olan bir oyuğu çevreleyen kesik bir oktahedron tarafından işgal edilir. Birim hücrenin merkezi genellikle α- kafes olarak isimlendirilen boşluk çapı 11,4 Å olan büyük bir oyuktur.

Susuz yapıda farklı katyonlar farklı pozisyonları işgal ettiği için bu zeolitin adsorpsiyon gözenek çapı diğer alkali ve toprak alkali iyonlar ile sodyum iyonlarının katyon değişimine uygun hale getirilerek kullanılır (Boles 1977).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

4.3.4 Mordenit

Mordenit yüksek silisyum içerikli bir zeolittir ve Si/Al oranı yaklaşık sabit 5 dir. Yapısı çapraz bağlı 5'li halkaların oluşturduğu zincirleri içerir. Bu, mordenit tarafından sergilenen yüksek ısıl kararlılığa sebep olan bir özelliktir. Zincirler bükülü 12'li halka formunda birleşir, yaklaşık silindir kanallar. Doğal mordenitin adsorpsiyon özellikleri bu modelde öngörülen 6,7 Å kanal boyutları ile uyuşmaz. Sadece bu değerden oldukça küçük boyutlara sahip moleküller susuz doğal mordenitte adsorplanabilir. Bundan dolayı " küçük liman" mordenit terimi türetilmiştir. Küçük adsorpsiyon gözenek boyutunun ya c-yönündeki yapı içinde istiflenme kusurlarından ya da kanallar içinde amorf maddelerin varlığından kaynaklandığına inanılmaktadır. Yapısından beklenen karakteristik adsorpsiyon özellikleri gösteren sentetik tip bir mordenit üretilmiştir. Bu malzeme moleküllerin ana kanallar içinde serbest dağılımı ile tanımlanır ve "büyük liman" mordenit şeklinde ifade edilir (Boles 1977).

4.3.5 Şabazit

Şabazit çok yaygın bir zeolit türüdür: çöküntü halinde oluşabilir, fakat aşınma ve yüzey şartlarında kristalizasyonun olmadığı bilinmektedir ve derin denizlerde bazaltlara (mafik volkanik kayaç) eşlik eder, bundan dolayı hidrotermal orjinlidir (Bass ve ark. 1973).

Şabazit ismi, Orpheus'a (Thrakia kralı Oiagros'un oğlu ve Yunanlıların efsanevi şairi) atfedilmiş olan Peri lithos şiirinde sözü geçen bir taşın eski Yunancadaki *chabazios, chalazios yada khalazios* isminden gelmektedir (Christie ve ark. 2002).

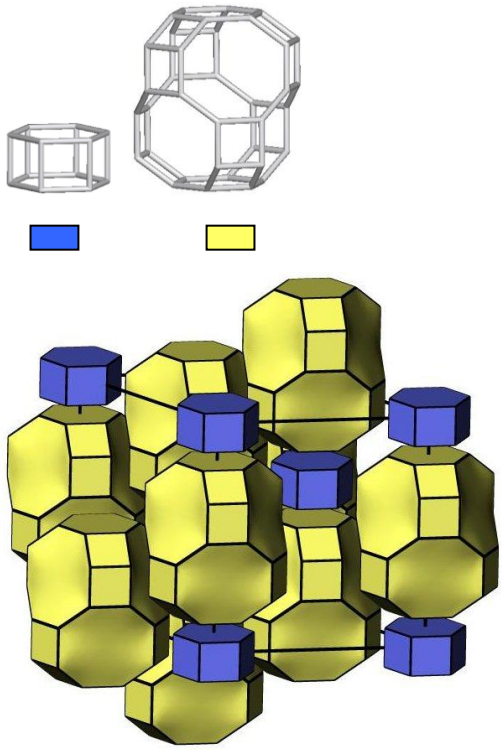
$(Ca_{0.5},Na,K)_4.[Al_4Si_8O_{24}]\cdot 12H_2O$ ideal kompozisyonuna sahip şabazit yaygın olarak bilinen doğal zeolit türlerinden biridir (Zema ve ark. 2008).

Kristal yapısı ilk olarak Dent ve Smith (1958) ve Nowacki ve ark. (1958) tarafından belirlenen ABC sırasında 6-üyeli paralel çift halkaların (D6R) oluşturduğu kümelerden oluşmuştur (Dent ve Smith 1958; Nowacki 1958). D6R birimleri 4-üyeli halkalar ile birbirine bağlıdır ve çatı yapısı her biri 8-üyeli

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

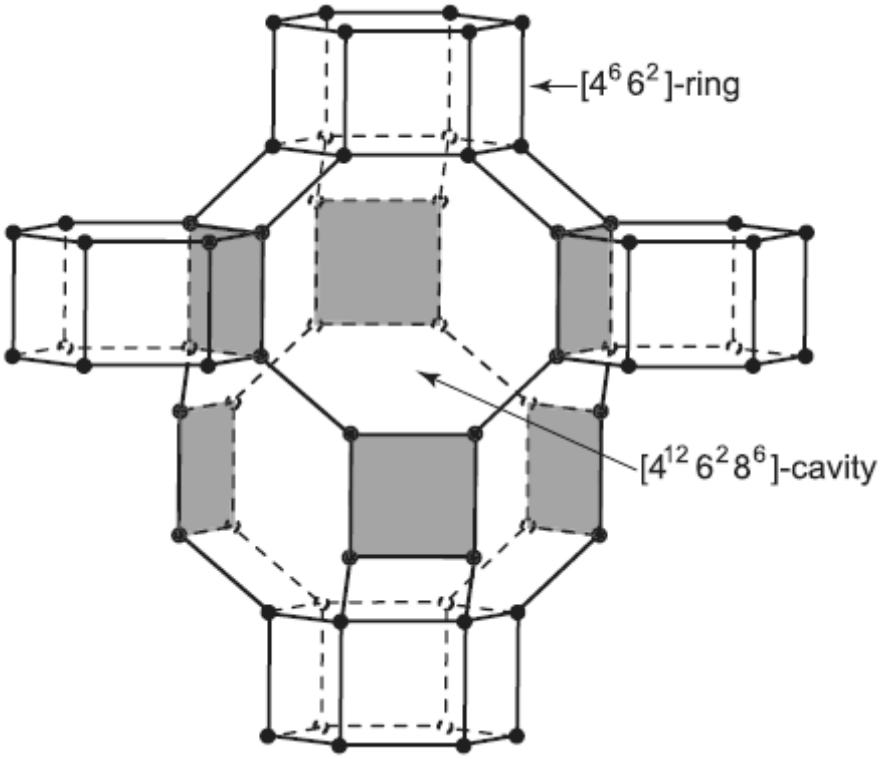
halkalar tarafından oluşturulan 6 pencerenin yer aldığı büyük, elipsoidal yarıklar içerir (Şekil 4.3) (Boles 1977). Genelde şabazitin morfolojisi oldukça basittir, birim hücrenin şekline uyumlu olarak genellikle pseudo-kübik rombohedral olarak bulunmuştur **(**Gottardi ve Galli 1985**).**

Şabazitin alüminosilikat çatı yapısı çift 6-halka'dan ($[4^6 6^2]$ halkalar) meydana gelmiştir ve bundan dolayı birim hücre başına bir $[4^{12}6^2 8^6]$-boşluk oluşur (Şekil 4.4) (Nakatsuka ve ark. 2007). Her bir boşluk altı komşu $[4^{12}6^2 8^6]$-boşluğa 8-halka penceresinin paylaşılması ile bağlanır ve su molekülleri ve Ca^{2+}, Na^{+} gibi değişebilir katyonlar ile doludur (Bish ve Ming 2001).



Şekil 4.3 İkincil yapı birimlerini (SBU) temel alarak elde edilen şabazit kristal yapısı http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/Tilings/CHA.pdf,

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 4.4. Şabazit'in kristal yapısı **(**Nakatsuka ve ark. 2007**)**

Calligaris ve ark. (1982, 1983) doğal şabazit kristalini ve K- ve Ag-değiştirilmiş formalarını; Calligaris ve Nardin (1982) Ba- ve Cd formlarını; Alberti ve ark. (1982) diğer doğal kristal formlarını ve Na-, K-, Ca-, Sr-, modifikasyonlarını incelemişlerdir. Elde edilen bütün verilerden şabazit'te dört kanal katyon bölgesi belirlenmiştir. C1 çift altı-halkanın merkezindeki üç katlı eksende yerelleşmiştir. C1 Na- ve K- formlarında boştur, fakat doğadaki Ca-, ve Sr- formları kısmen işgal edilmiş durumdadır. C2 temel katyon bölgesidir ve halkanın üç yapı oksijenine ve ek H_2O bölgesine bağlanmış çift altı-elemanlı halkanın üstünde veya altındaki üç katlı eksende yerelleşmiştir. Genellikle az doluluk oranına sahip C3 şabazit kafesinin merkezindeki üç katlı eksende yerelleşmiştir. C4 büyük kanallar arasında pencerelerin oluşumuna neden olan sekiz-elemanlı halkanın merkezine yakındır (Bish ve Ming 2001).

C1 sitesi- A: çift 6-halkanın merkezinde; bazen boş, Na- ve K- formlarında olduğu gibi, fakat doğal halinde kısmen işgal edilmiştir, Ca- ve Sr- formları

C2 sitesi- C: çift 6-halkanın dışında, halkanın üç oksijen atomu ile temas halinde, hemen hemen her zaman dolu.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

C3 Sitesi- K: büyük kafesin merkezine yakın, düşük doluluk oranına sahip

C4 Sitesi- G: büyük kanallar arasında girişi olan 8-tetrahedra halkanın merkezine yakın, düşük doluluk oranı (Gottardi ve Galli 1985).

Su molekülleri bütün formlarda C2-C katyon sitesine yakın, yüksek doluluk oranına sahip bir bölgeye sahiptirler, geri kalanı orta ve düşük doluluk oranına sahip birçok bölgeye yayılmışlardır (Gottardi ve Galli 1985).

Çatı oksijenleri ile temas halinde olmadığından dolayı boş olan C3-K sitesi haricinde susuzlaştırılmış şabazitte katyon sitelerinde kayda değer bir değişme olmaz; Ca-formunda sadece C1-A ve C2-C siteleri doludur (Bish ve Ming 2001).

Hemen hemen tam bir değişim sergileyen iyon değişim çiftlerinin burada eğilim sıralaması tek değerlikli katyonlar için Tl>K>Ag>Rb>NH_4>Pb>Na ve çift değerlikli katyonlar için Ba>Sr>Ca şeklindedir (Gottardi ve Galli 1985).

Şabazit iyon değişim özelliklerinin çalışıldığı ilk zeolit türlerinden biridir. Ames (1961) tarafından yapılan deneyler sonucunda şabazitin katyon seçiciliğini; alkali metaller için $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$, toprak alkaliler için $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ dır.

Barer ve ark. (1969) standart serbest enerjilerini baz alarak genel bir seçicilik sıralaması belirlemişlerdir; $Tl^+ > K^+ > Ag^+ > Rb^+ > NH_4^+ > Pb^+ > Na^+ = Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Li^+$.

Şabazitin ısıl eğrileri, var olan baskın katyondan etkilenir. “Herschelite” (Na-zengini şabazit) DTG’de 170 ^oC ve 250 ^oC de iki geniş pike sahiptir; Ca-zengini şabazit yapısındaki birçok mümkün su moleküllerinin varlığı ile uyumlu olarak DTG’de 100 ^oC, 150 ^oC, 220 ^oC ve 280 ^oC gibi 4 pik verir; düzensiz Sr-Al-zengini şabazit 80 ^oC ve 200 ^oC deki iki temel aşamada suyunu kaybeder; bütün numuneler için dehidrasyon yaklaşık 400 ^oC de tamamlanır ve 800 ^oC ye kadar oldukça düşük hızda devam eder, bu sınırlar altında rehidrasyonun olması mümkündür (Gottardi ve Galli 1985).

Şabazitin adsorpsiyon özelliklerinin bir özeti de Breck (1974) tarafından verilmiştir; Nova-Scotia’dan elde edilen Ca-şabazit küçük molekülleri kolayca adsorplar [1 g dehidrasyona uğramış zeolit başına adsorplanan miktar (mg), P= 700 tor] CO_2 240 298 K de, O_2 200 90 K de, N_2 200 77 K de; propilen C_3H_6 benzeri biraz daha büyük molekülleri 298 K de 95 mg adsorplar. İyon değişimi

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

kuvvetli bir şekilde adsorpsiyon özelliklerine bağlıdır: Na-formunun azot adsorpsiyonu daha azdır ve K-formunda yoktur (Breck 1974; Bish ve Ming 2001).

4.3.7 Klinoptilolit

Höylandit grubunun bir üyesi olan klinoptilolit oldukça yüksek ticari ve ekonomik öneme sahip doğal zeolit türlerinden birisidir **(**Akdeniz ve Ülkü 2008**)**.

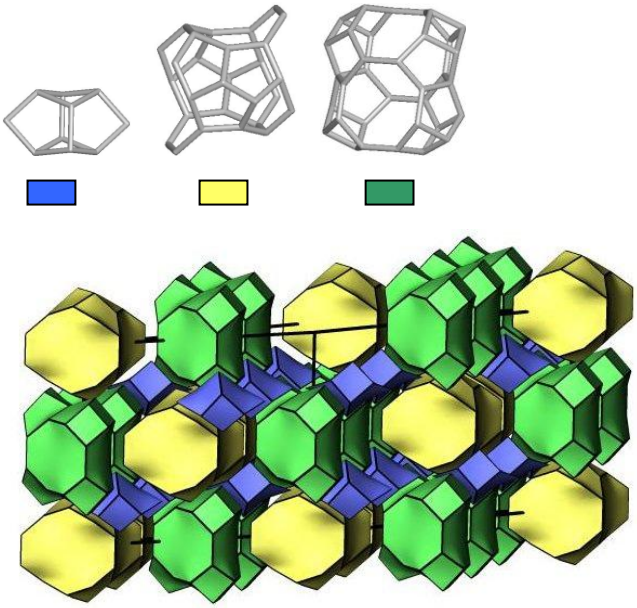
Klinoptilolit ismi Yunancadaki *klinein*= bükmek ya da eğmek veya hafif bir taş olması referans alınarak *clinic*= tüy yada kuş tüyü isminden gelmektedir. Şehir suları ve nükleer atık uygulamalarında, kağıt dolgusu ve hayvan yemi katkısı olarak kullanılmaktadır (Christie ve ark. 2002).

Höylandit ve klinoptilolit farklı çevreler tarafından tanımlanan oldukça ticari öneme sahip zeolit türleridir. Bu zeolitler pütonik, volkanik ve metamorfik kayaların büyük boşluklarında genelde diğer zeolit türleri ile (mordenit, şabazit, stilbit, laumontit, mezalit, skolesit, filipsit, analzim, quartz, opal ve boraks) birlikte oluşurlar (Bish ve Ming 2001).

Her iki zeolit 4-4-1 birimlerinin tabaka benzeri bir biçimde sıralandığı (HEU) benzer çatı yapısına sahiptir. Bu tabakalar 8 ve 10-üyeli oksijen pencereleri oluşturacak bir biçimde birleşmiştir (Şekil 4.6) (Dyer 1988). Höylandit yapısı hem 8- hem de 10- üyeli halkalar ile tanımlanan gözenek yapısına sahipken klinoptilolit yapısı sadece 10-üyeli halkalar ile tanımlanan gözeneklere sahiptir (Boles 1977).

Sayısız yapısal çalışma höylandit ve klinoptilolitin aynı yapısal çatıya ve monoklinik (a= 17.7, b= 17.8, c= 7.4 Å, β116.4^{o}), C2/m simetrisine sahip olduğunu ortaya koymuştur (Alberti 1872; Alberti 1985; Koyama ve Takeuchi 1977). Katyon değiştirilmiş numunelerden elde edilen sonuçlara göre (Na+K)/(Ca+Mg+Sr+Ba) ve daha az olarak Si/Al oranlarındaki artış ile numunenin termal kararlılığının da arttığı açıkça ispat edilmiştir (Bish ve Ming 2001). Höylandit toprak alkali metalce (Ca+Sr+Ba>Na+K) zengin olmasına karşın klinoptilolit alkali metalce (Na+K>Ca+Mg) zengindir **(**Dyer 1988**).** Uluslar arası Mineroloji Birliği çatı Si/Al oranını temel alarak iki türün şu şekilde ayırt edilmesini önermiştir: höylandit < 4, klinoptilolit >4 (Coombs 1997).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 4.5 İkincil yapı birimlerini (SBU) temel alarak elde edilen höylandit-klinoptilolit kristal yapısı http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/Tilings/HEU.pdf,

Höylandit zeoliti $(Na,K,Ca_{0.5})_{10}(Al_{10}Si_{26}O_{72})\cdot 24H_2O$ (Si:Al=2.6) iken, klinoptilolit zeoliti $(Na,K,Ca_{0.5})_{5.4}(Al_{5.4}Si_{30.6}O_{72})\cdot 20H_2O$ (Si:Al=5.7) formülasyonuna sahiptir (Bish ve Ming 2001).

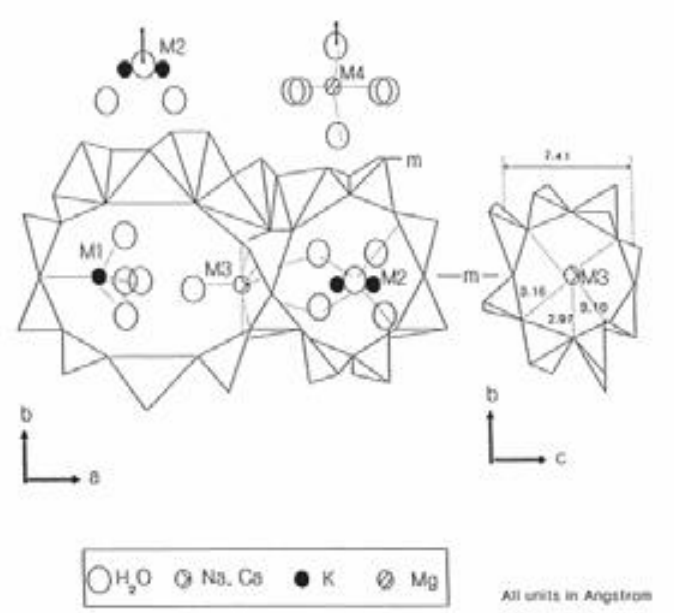
Klinoptilolit'in 700 ^{o}C'ye kadar olan ısıl kararlılığı höylandit'in ısıl kararlılığından oldukça yüksektir.

Klinoptilolit yapısı üç-kanal tipinin iki-boyutlu düzeninden meydana gelir. C kanalı (8 üyeli halka) ile dik kesişen iki paralel kanal A kanalı (10 üyeli halka) ve B kanallarına (8 üyeli halka) sahiptir. Bu kanallar su ve Na, K, Ca, Mg ve Ba gibi değişebilir katyonlar ile doludur. Bu değişebilir katyonlar farklı sayıda su ve oksijen atomu ile koordine olmuş klinoptilolitin belirli bölgelerine yerleşmişlerdir. (Akdeniz ve Ülkü 2008). HEU yapısı hepsi (010) düzlemine yerleşmiş kanalların kesiştiği üç bölgeyi içerir. Kanallardan ikisi c-eksenine paraleldir. A kanalları kuvvetli şekilde sıkıştırılmış on-üyeli halka tarafından oluşturulur (açıklık 3,0 x 7,6 Å), ve B kanalları sekiz-üyeli halka tarafından sınırlandırılmıştır (açıklık 3,3 x 4,6 Å). C kanalları a-eksenine ya da [102]'ye paraleldir, sekiz-üyeli halka tarafından oluşturulur (açıklık 2,6 x 4,7 Å) (Bish ve Ming 2001).

Klinoptilolitin dört katyon bölgesine sahip olduğu bulunmuştur, ikisi (M1 ve M2) büyük kanallarda, biri (M3) 8-üyeli halkanın içinde ve M4 S8R'nin

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

merkezine yakın bir yerdedir (Dyer 1988). Klinoptilolitin değişebilir katyonlarından olan Na^+, K^+, Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarından K^+ (M3) konumunu, Mg^{2+} (M4) konumunu Na^+ iyonu (M1) konumunu ve Ca^{2+} iyonu ise (M2) konumunu işgal ettiği ortaya konmuştur (Şekil 4.6) (Koyama ve Takeuchi 1977; Dyer 1988).



Şekil 4.6 Klinoptilolit'in katyon bölgeleri **(**Bogdanov 2009**)**

Klinoptilolitin başlıca değişebilir katyonları K^+, Na^+ ve Ca^{2+}'dur. Ames (1960) tarafından yapılan deneyler sonucunda klinoptilolitin katyon seçiciliği sırası; $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{2+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Li^+$ şeklindedir.

Höylandit grubu minerallerin ısıl davranışı kimyasal kompozisyonu, yani K, Na, Ca, ve Mg katyon miktarları ve Si/Al oranı ile ilişkilidir. Önceki araştırmalara dayanarak, yapılarındaki K miktarının yüksek ve/veya Si/Al (> 4) oranının yüksek olması minerallere ısıl direnç sağladığına inanılmaktadır. Buna karşın yapıdaki Ca miktarının yüksek olması ve/veya Si/Al (<4) oranının düşük olmasının ısıl direnci azalttığı düşünülmektedir (Kitsopoulos 2001).

Klinoptilolit şehir suları ve nükleer atık uygulamalarında, kağıt dolgusu ve hayvan yemi katkısı olarak kullanılmaktadır (Siriwardane 2003).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

4.4 Zeolitlerin Isıl Davranışı

Alietti (1972) ve Boles (1972) birçok zeolit çeşitleri üzerinde çalışmışlardır ve Simonot-Grande ve ark. (1968) ve Simonot-Grande ve Cointon (1969) sonuçlarını göz önüne alarak bu yapıların ısıl davranışının bir şemasını aşağıdaki gibi özetlemişlerdir (Alietti 1972; Boles 1972; Gottardi ve Galli 1985):

- *Isıl davranış 1*: zeolit 200 ^{o}C ye kadar ısıtıldığında örgüsündeki küçük daralmalar ile $12H_2O$ suyunu kaybeder ve oda sıcaklığına kadar soğutulduğunda suyunu tekrar adsorbe ederek orijinal hücre boyutlarına geri döner. 200 ^{o}C üzerine çıkıldığında, yaklaşık 230 ^{o}C de ani bir büzülme meydana gelir (hücre hacminde 15%, *b* 8%), fakat bu 260 ^{o}C de tamamlanır; oda şartlarına bırakıldığında kısa boyutlarını devam ettirir ve hızlı bir şekilde tekrar hidrasyona uğramaz.
- *Isıl davranış 2*: kristaller 200 ^{o}C den daha yüksek bir sıcaklığa ısıtıldığında benzer çok küçük daralmalar ile tersinir dehidrasyon gösterirler. 550 ^{o}C ve daha üstü sıcaklıklara kadar kristal yapıda yıkım olmaz.
- *Isıl davranış 3*: numune sadece çok küçük latis daralmaları ile sürekli tersinir dehidrasyona maruz kalır ve 750 ^{o}C üzerine çıkılmadığı sürece örgüde yıkım olmaz.

Gottardi ve Galli (1985) zeolitlerin ısıl davranışları için mümkün üç tip ısıl davranış tanımlamışlardır. Buna göre:

- *Tip I*: Yaklaşık ~ 230 ^{o}C ye kadar ısıtma sonucunda kafes yapısındaki küçük daralma ile tersinir dehidrasyon. Rehidrasyonun engellendiği tersinmez yapısal dönüşümler 230-260 ^{o}C sıcaklık aralığında meydana gelir. 450 ^{o}C üzerindeki ısıtma yapısal çökmeye sebep olur.
- *Tip II*: Yaklaşık 280 ^{o}C ye kadar ısıtma sonucunda kafes yapısındaki küçük daralma ile tersinir dehidrasyon. Rehidrasyonun engellendiği tersinmez yapısal dönüşümler 280-400 ^{o}C sıcaklık aralığında meydana gelir. 550 ^{o}C üzerindeki ısıtma yapının çökmesi ile sonuçlanır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Tip III: Sadece çok küçük bir yapısal daralma ile sürekli tersinir dehidrasyon; 750 ^{o}C ye ısıtma ile yapı çökmez (Gottardi ve Galli 1985).

Gottardi ve Galli (1985) Shepard ve Starkey (1964) ve Alietti'nin (1974) sonuçlarını temel alarak klinoptilolitin ısıl davranışının temelde zeolitin kafes yapısındaki katyon içeriğine ve daha az olarak Si/Al oranına bağlı olduğunu göstermişlerdir.

Si/Al oranı, iyonik potansiyel, değişebilir katyonların büyüklüğü ve kompozisyonu zeolitin termal davranışını etkileyen faktörlerdir (Akdeniz ve Ülkü 2008).

Kümelenmiş alumina ve silika tetrahedraları (dörtyüzlüleri) kalsiyumoksitin varlığında OH^- etkisi altında yıkılır. Yıkılan alümina ve silika dörtyüzlüleri çözelti içinde Ca^{2+} ile reaksiyona girer ve C-S-H ve C-A-S-H meydana gelir. (Shi ve ark. 2006).

4.5 Doğal Zeolitlerin Kullanım Alanları

Doğal zeolit mineralleri 40 yıldan daha uzun süreden beri geleceğin endüstriyel minerali olarak tanımlanmaktadır. Doğal zeolitler muazzam sayıda araştırma tarafından teşvik edilen birçok kullanım ve uygulama alanına sahiptir. Ancak ne yazık ki, çok az sayıda araştırma satılabilir ürün geliştirmeyi başarabilmiştir **(**Kogel 2006**)**. Zeolitler moleküler elek, katalizleme, adsorpsiyon, iyon değişimi gibi özelliklerinden dolayı çeşitli uygulama sahalarında sıklıkla kullanılmaktadırlar (Gottardi ve Galli 1985).

2003 yılında dünyada 3,5 milyar ton doğal zeolit üretilmiştir ve tüketilmiştir. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde ürünlerin çoğu tarım ve inşaat uygulamalarında kullanılmaktadır **(**Kogel 2006**).**

4.5.1 Tarımsal ürünler

Zeolitler özellikle Japonya, Küba ve doğu Avrupa da ki eski Rusya bloğu ülkelerinde toprak düzenleyici ve gübre katkısı olarak kullanılırlar. Zeolitler

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

katyon değişim kapasitesini arttırır, nem tutmayı iyileştirir. Zeolitler amonyağı ve daha az miktarda potasyumu ortama yavaş bırakma özelliğine sahiptirler. Önceden azot yüklenmiş zeolit katı düzenleyiciler kullanıma elverişlidir. Zeolit kristal yapısı amonyağı toprağa uygulanan azot gübresinin miktarında azalmaya neden olan nitratlaşma bakterileri tarafından hızlı tüketilmesinden korur. Şabazit ve klinoptilolit yüksek iyon değişim ve adsorpsiyon kapasitesinden dolayı herbisitleri, tarım ilaçlarını, mantar ilaçlarını, enzimleri ve bakterileri ortamdan uzaklaştımada etkilidir **(**Kogel 2006**).**

Zeolitler özellikle endüstriyel atıklar tarafından kirletilmiş topraklardaki kadmiyum (Cd), bakır (Cu), kurşun (Pb), ve çinko (Zn) gibi ağır metal iyonlarının temizlenmesinde kullanılır **(**Kogel 2006**).**

4.5.2 Hayvan yemi

Hayvan yemlerine kontrollü miktarlarda klinoptilolit eklenmesi yemden yararlanmayı arttırır ve hayvan sindirim sistemindeki gerilimi azaltır. Hindilere ve tavuklara klinoptilolit içerikli yemin kontrollü olarak verilmesi büyüme hızını arttırır, yem verimini yükseltir, ishal sıklığını azaltır, kurutma sağlar ve kötü dışkı kokusunu azaltıcı olarak görev yapar. Zeolit eklenmiş dışkı ve kanalizasyon tortuları yavaş salınım özelliğinden dolayı bitkilerdeki gübreleme yanmalarını durduran daha etkili gübrelerdir **(**Kogel 2006**).**

4.5.3 Su ürünleri yetiştiriciliği

Zeolitler akvaryumlarda, balık çiftliklerinde ve balık üretme çiftliklerinde amonyağın toksit derecesinin artmasını önlemede kullanılır. Balık üretim çiftlikleri kendi atıklarından meydana gelen akış yönü kirliliğini azaltan geri dönüşümlü suyun olduğu kendi kendine yeten bir sistem kullanır. Klinoptilolit devir daimli balık kültürü sistemlerinden amonyağın uzaklaştırılmasında oldukça etkilidir. Oksijen fakiri bir çevrede 1 ppm den daha düşük amonyak konsantrasyonları solungaç dokusuna zarar verebilir, solungaç hastalıklarındaki

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

tekrarı arttırabilir, büyüme hızını düşürebilir ve ölüm oranını arttırabilir **(**Kogel 2006**).**

4.5.4 Kataliz ve petrol arıtımı

Geniş kanal boyutları olan zeolitler büyük iç yüzey alanına sahiptirler ve birçok tip reaksiyonu katalizleyebilirler (Dwyer 1984). Doğal zeolitler petrol ve petrokimya endüstrisinde sorpsiyon uygulamalarında kullanılmasına rağmen genelde sentetik zeolitler geniş kanal boyutları, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve homojenlik özelliklerinden dolayı kullanılırlar. Şabazit suyun, karbpndioksitin ve gaz halindeki hidrokarbonlardan hidrojen sülfidin, gaz akışından HCl nin uzaklaştırılmasında kullanılır **(**Kogel 2006**).**

4.5.5 Kurutucular

Aktiflenmiş şabazit paketlenmiş enzimlerde ve aşılama silajında kullanılan bakterilerde taşıyıcı ve kurutucu olarak kullanılır. Kısmen aktiflenmiş klinoptilolit ve şabazit mineral ve organik katkı içeren büyük baş hayvan yemlerinde ve diğer yığın tarımsal ve kimyasal ürünlerin nakliyesinde hava basınçlı konteynırlarda topaklanmayı önleyici malzeme olarak kullanılır. Küçük miktarlardaki zeolit kurutucular çuvallara paketlenmeden önce hayvan yemi, gübre ve nem çeken kimyasallar ile karıştırılır **(**Kogel 2006**).**

4.5.6 Gaz ayrışımı

Zeolitler % 95'e kadar oksijen içeren bir gaz akışı elde etmek amacıyla azot ve oksijeni ayrıştırmada kullanılır. Klinoptilolit ve şabazit kullanılmasına rağmen mordenit oksijen türleri için iyi bir doğal zeolittir **(**Kogel 2006**).** Zeolit kullanarak havanın bileşenlere ayrılması zeolit yüzeyinin azotu, oksijene göre seçici olmasına dayanır (Yörükoğulları, 1997). Mordenitçe zengin zeolitik kayaçlar Japonya'da 1960'ların sonundan beri basınçlama-salma adsorpsiyon metodu ile çalışan jeneratörlerde havadan yüksek derecede oksijen elde edilmesi

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

amacıyla kullanılmaktadır. Çeşitli katyon formlarında hazırlanmış şabazit ve klinoptilolit oksijen-azot ayrışımı yapmada etkili adsorbentler olarak tanınmaktadırlar (Schuth ve ark. 2002).

4.5.7 İyon değişim uygulamaları

Değişebilir katyonlara sahip olması zeolitlerin en önemli özelliklerinden birisidir. Hem şabazit hem de klinoptilolit maden suyunun ve metalurjik atıkların işlenmesinde kullanılır. Çünkü şabazitin talyumu herhangi diğer bir zeolit veya iyon değiştirici reçineden daha çok seçicilik özelliği vardır. Şabazit talyumun maden suyundan uzaklaştırılmasında kullanır**(**Kogel 2006**).**

Uluslar arası milli bilim vakfı yüzme havuzu filtrasyon sistemlerinde klinoptilolitin kullanılmasını onaylamıştır. Klinoptilolit ağır metaller, üre ve organik maddeleri havuz suyundan uzaklaştırdığı için kumdan daha etkilidir. **(**Kogel 2006**).**

Yüksek katyon değişim kapasitesine (CEC) sahip zeolit mineralleri klinoptilolit, filipsit, şabazit ve mordenittir. Düşük CEC sahip zeolit mineralleri ise höylandit, laumontit ve analzim dir **(**Kogel 2006**).**

Zeolitlerdeki iyon değişimi, çoğu kez kataliz ve moleküler elemede kullanım alanı bulmasına karşın, son yıllarda bunların dışında deterjan üretimi, sıvı nükleer atıkların, kentsel ve tarımsal atık suların ve baca gazlarının arıtılmasında da kullanılmaktadır (Orhun, 1997).

4.5.8 Tıbbi ve kişisel bakım

Amerikan silahlı kuvvetleri yaralanmalarda pıhtılaşmayı destekleyerek kanamayı durdurmak için zeolit ürünler kullanmaktadır **(**Kogel 2006**).**

Klinoptilolit florid içeren diş macunlarında parlatıcı madde olarak kullanılmaktadır **(**Kogel 2006**).**

Klinoptilolit su ve havadaki amaonyum iyonlarını adsorpladığı için bebe pudrası gibi ürünlerde ve tek kullanımlık bebek bezlerinde kullanılır **(**Kogel 2006**).**

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

4.5.9 Nükleer atıkların işlenmesi ve tutulması

Şabazit ve klinoptilolit nükleer atıkların depolanması için mühendislik yapılarda işlenmesi, tutulması ve kontrol altına alınmasında kullanılır. Doğal zeolitler Sr^{90}, Cs^{137} ve diğer tehlikeli izotopları uzaklaştırmada eşsiz bir seçiciliğe sahiptir. Doğal zeolitler organik iyon değiştirici reçinelerden çok daha ucuzdur ve radyasyu azaltmaya olan direnci çok daha fazladır **(**Kogel 2006**).**

İtalya'nın Napoli kentindeki kayaçlardan elde edilen şabazit ve klinoptilolit nükleer atıklardan Cs^{137} ve $Sr^{90'}$un uzaklaştırılmasında kullanılır. Radyoaktif sezyum ve stronsiyum ile yüklenmiş olan zeolit mineralleri Cassacig, İtalya, deki güvenli yer altı bölgelerinde depolanır (Anonym 1972).

4.5.10 Koku kontrolü

Doğal zeolit özellikle klinoptilolit amonyum iyonlarını adsorplar. Bu işlem dışkı ve üreden kaynaklanan kötü kokuları bastırmada kullanılır. Hidrate zeolitler gaz zeolitin gözeneklerine girdiğinde kristal suyuna ya bağlanır ya da yer değiştirir **(**Kogel 2006**).**

Avrupa ve Amerika'da klinoptilolit hayvan altlığı olarak at ahırlarındaki kokuları gidermek amacıyla kullanılır (Eyde 1987). Japonya'da kümes hyvanları ve domuzdan kaynaklanan kokuların kontrolünde kullanılır **(**Kogel 2006**).**

Doğal zeolitler, özellikle klinoptilolit, şabazit ve filipsit kişisel ürünlerde koku kontrolü için kullanılmaktadır (ör. spor ayakkabılarında). Zeolit içeren filtreler ortak yaşam alanlarında, evler ve benzeri mekanlarda yüksek amonyak kokusunu uzaklaştırmada da kullanılmaktadır **(**Kogel 2006**).**

4.5.11 Puzolan ve çimento

Puzolanlar betonlarda portland çimentosunun %25'ine kadar yer değiştirebilen doğal olarak meydana gelen çimentolu bir malzemelerdir. Puzolanlar betonun hem kalitesini arttırır hem de fiyatını azaltır. Zeolitik kayaçlar dünyanın bir çok bölgesinde puzolan olarak kullanılmaktadır. Romalılar su

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

kemerlerinde, kamu binalarında puzolanik malzemeler kullanmışlardır. Avrupa'da Sırbistan, Almanya, Bulgaristan ve diğer ülkelerde zeolitler puzolan olarak kullanılma amacıyla çıkarılmaya başlanmıştır **(**Kogel 2006**).**

Perlit ve diğer volkanik camlar gibi doğal zeolitler de genleşmeye uygundur. Genleştirilmiş zeolitlerin sıkışma ve aşınmaya karşı dayanımı daha yüksek olup, genleştirilmiş hafif agrega üretilmektedir (DPT Raporu 1996).

4.5.12 Hafif agregalar ve köpük malzemeler

Sedimenter (tortul) zeolitler yapı endüstrisinde hafif ağırlıklı malzeme üretiminde kullanılabilmektedir.

Ana kayanın sadece üçte biri özgül ağırlığına sahip düşük yoğunluklu peletler elde edilebilmektedir. Gözenekli yapısına bağlı olarak çok iyi ses geçirmezlik ve ısıl yalıtım özellikleri gösterirler. Isıtıldığında genişleyen zeolitik kayaçlar gerçekte perlit gibi diğer sulu malzemelere benzerdir. Genişlemiş zeolitik kayaçlar elde edebilmek için gerekli olan sıcaklık genellikle diğer genişleyebilen malzemeler için gerekli olan sıcaklıktan daha yüksektir (1500 K veya daha üstü sıcaklıklara karşın 1100 K). Fakat genişlemiş zeolit ürünlerin aşınmaya karşı daha dirençli olduğu belirlenmiştir (Schuth ve ark. 2002).

4.5.13 Güneş enerjisi ve ısı değiştirici

Yenilenebilir enerji, doğal ortamdan sürekli veya tekrarlamalı olarak gelen enrjidir. Bu enerjinin özelliği, bu enerji kullanılsın ya da kullanılmasın çevremizde var olan enerjidir. Güneş enerjisi en önemli yenilenebilir enerji kaynağıdır bfdsa<(Yörükoğulları, 2009). Doğal zeolitlerin diğer bir uygulaması da güneş enerjisinden yararlanarak gerçekleştirilen ısıtma ve soğutma işlemleridir. Güneş enerjisi, güneş panelleri içinde bulunan zeolitin yapısından suyu atmakta kullanılır. Bu olay, özellikle zeolitlerin su buharı adsorpsiyon karakterine bağlı olarak meydana gelir (Yörükoğulları, 1997). Şabazit ve klinoptilolit klima, buzdolabı ve su ısıtma sistemlerinde güneş enerjisinden ısıyı absorplar ve salarlar **(**Kogel 2006**).**

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Yörükoğulları ve Orhun (1997), zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması üzerine çalışmışlar ve modifiye zeolitlerin enerji depolamasında doğal formlarına göre daha verimli olduğunu bildirmişlerdir.

4.6 Dünyadaki ve Türkiye'deki Zeolit Rezervleri

Dünyada zeolit oluşumları 1950'lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olduğu görülmüştür (DPT Raporu, 1996).

Temel üretimin olduğu ülkeler Çin, Küba, Japonya, Amerika, Macaristan ve Bulgaristan'dır. Daha küçük tonajlarda Avustralya, Almanya, Yeni Zelanda, İtalya ve Güney Amerika'dır.

Batı Amerika ticari potansiyel değeri olan zeolit minerali içeren birbirinden farklı doğal zeolit oluşumlarına sahiptir (Gottardi ve Galli 1985).

Arizona, Bowie'nin 24 km kuzeyinde bulunan zeolit yatakları kuzey Amerikada bilinen saflığı çok yüksek şabazit kaynağıdır (Sheppard 1991). MTA, 2007 yılında Ankara-Bala-Akvirançarsak bölgesinde önemli rezerve sahip bir şabazit sahası tespit etmiştir. Ekonomik değeri ve kullanım alanları açısından büyük önem taşıyan şabazit-mineralinin, dünya üretiminin büyük bir kısmının sağlandığı Bowie sahasından sonra, incelenen alanda da ekonomik bir potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir (Şahin 2007).

Ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Türkiye'de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa -Gördes civarındaki M.T.A. ruhsatlı sahadır. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye'nin en önemli zeolit yataklanmaları tespit edilmiştir (Anomim 1996).

Foça İzmir bölgesinde yüksek klinoptilolit içerikli, örneklenmiş alanda görünür+muhtemel 120 milyon ton rezerv mevcuttur (Ulusoy 2009).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

5. DOĞAL ZEOLİTLERİN KÖPÜRME DAVRANIŞI

Doğal zeolitlerin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında köpürme davranışı gösterdiği uzun yıllardan beri bilinmektedir. Bu bölümde zeolitlerin köpürme özelliklerinin hangi temellere dayandığı tartışılacaktır.

5.1 Köpüklü ya da Gözenekli Malzemeler Üretmek için Kayaçlar

Hafif agregaların üretiminde sıklıkla kullanılan doğal malzemeler kil ya da killi şist gibi sedimanter veya düşük dereceli metamorfik kayaçlardır **(**Purbrick 1991**)**. Bu kayaçların temel bileşeni mika-illit, kaolinit, smektit ve klorit ve farklı miktarlarda kuartz, feldispat, karbonat, demir oksi-hidroksitlerdir. Bu bileşenlerin çoğu akışkan parametreleri (Akışkan=$CaO+MgO+Na_2O+K_2O+Fe_2O_3$; Riley 1969) olarak değerlendirilen kimyasal elementler içerir. Bu elementlerin varlığı agregaların kabarmalarının yanı sıra yumuşama ve ergime sıcaklıklarını da etkiler (De'Gennaro ve ark. 2004).

Belirli kimyasal ve fiziksel özelliklere [yüzde zeolit minerali içeriğinin 50%'den fazla olması, SiO_2/ akışkan (Fe_2O_3+ Na_2O+ K_2O+ MgO+ CaO) oranının 3'den büyük olması] sahip zeolitleşmiş volkanik kayaçlar bu sektörde kullanılabilmektedir **(**De'Gennaro ve ark. 2005).

Genişleyen bir agrega, kabarabilen özelliğe sahip bir malzemenin yüksek sıcaklıklara kadar hızlı bir şekilde ısıtılması ile elde edilir. Uygun genleşmiş bir malzeme elde edebilmek için üç temel şart gereklidir (Riley 1969):

- Yüksek sıcaklıklarda (T_1) gaz salan maddeler içermelidir,
- T_1 sıcaklığında gazın tuzaklanabileceği yüksek viskozlu sıvı bir faz oluşturabilmelidir,
- Soğuma esnasında dış yüzeyde camsı kaplamanın oluşması gereklidir (De'Gennaro ve ark. 2004).

Genişleme olayını meydana getiren gaz ya ısıl olarak kararlı olmayan doğal bir malzemeden ya da ham maddeye sonradan eklenen bir malzemeden elde edilebilir. Bunlar:

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

- Kil minerali veya diğer silikatlardaki tabaka su moleküllerinin veya kristal suyunun buharlaşmasından su buharı,
- Organik maddenin yanmasından CO veya CO_2,
- Karbonatların ayrılmasından CO_2,
- Ferrik demirin indirgenmesinden meydana gelen oksijen ve karbondioksit.
- Sülfidin oksitlenmesinden S_xO,
- Kil minerallerinden F ve Cl buhar ve gazlarıdır **(**Heller-Kallai ve ark. 1988**)**.

Gaz salan yapay malzemeler ise temelde yanarak karbondioksit veya monoksit oluşumuna sebep olan kömür, vaks veya hidrokarbonlardır (Kazantseva ve ark. 1997).

Hafif ağırlıklı yapı malzemelerinin üretimi için zeolitleşmiş kayaçların kullanılabilirliliği zeolitlerin termal davranışlarından kaynaklanmaktadır. Zeolitler 400 ^oC veya daha yüksek sıcaklıklarda dehidrasyon şartıyla büyük miktarlarda ısı enerjisi depolayabilir. Dehidrasyona uğramış zeolit tozları su ve çimento ile karıştırıldığında su adsorpsiyonu vasıtası ile büyük miktarlarda ısıtılmış hava üretirler, köpürme ve hacim genleşmesi meydana gelir. Sertleşme sonucunda genişlemiş gözenekli hafif ağırlıklı malzeme elde edilir (Bish ve Ming 2001).

Kasai ve ark. (1973) yaklaşık 550 ^oC de kalsine (tavlanmış) klinoptilolit ile köpüren maddeler hazırlamışlardır. Kalsine zeolit eşit miktarda su ve dolomit alçı ile karıştırılmıştır, kalıba dökülmüştür ve yığın yoğunluğu 0,75 g/ cm^3 ve basma dayanımı yaklaşık 4,7 MPa olan bir malzeme üretmek için 2 saat boyunca otoklav içinde sertleştirilmiştir.

Escalona Ledea (1991) klinoptilolit ve höylanditçe zengin kayaçlar, kireç ve alçı karışımlarını otoklav içinde 7-5 saat (basınç: 10-15 bar) hidrotermal uygulama yaparak gözenekli betonlar üretmiştir. Elde edilen malzemelerin 0,5-0,6 g/cm^3 yığın yoğunluk ve 5-7 MPa basma dayanımına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Fu ve ark. (1995) 50-80 % doğal zeolit, 20-50 % portland çimentosu ve 0-5% kireç içeren zeolit bazlı hafif ağırlıklı beton elde etmişlerdir (400-600 ^oC aralığında ısıl-uygulama). Sonra 3-6 saat 170-180 ^oC de otoklavda kurutmuşlardır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Ürünlerin yoğunluğu ve dayanımı sırasıyla 0,4-1 g/cm^3 ve 2-10 MPa aralığında bulunmuştur.

Kazantseva ve ark. (1995a) Sibirya'da klinoptilolitçe zengin kayaların SiC gibi ağırlıkça 0,3-1% uygun gaz üreten bir maddenin varlığında 1120-1220 ^{o}C de genleşmesi ile "Sibirfom" olarak isimlendirilen bir malzeme geliştirilmişlerdir. Granül ya da blok formunda hazırlanan "Sibirfom", homojen kapalı gözeneklilik (0,5-5mm), düşük yoğunluk (0,2-0,9 g/cm^3), ve yüksek basma dayanımı (≤ 18 MPa) ile karakterize edilmiştir (Kazantseva ve ark. 1995b).

Serbest (1999) Manisa- Gördes ve Balıkesir-Bigadiç bölgelerinden elde edilen doğal klinoptilolitler kullanarak "Anafom" olarak isimlendirilen kapalı gözenekli, hafif, ısıl iletkenliği düşük köpük malzeme üretmişlerdir.

De'Gennaro ve ark. (2004) hafif agrega üretiminde temelde ana mineral olarak klinoptilolit, şabazit, ve filipsit içeren İtalyan zeolitik kayaların kullanımını incelemişlerdir.

De'Gennaro ve ark. (2005) yığın yoğunlukları 0,9 ve 1,1 g/cm^3 aralığında olan hafif ağırlıktaki genleşmiş agregaların üretiminde zeolitik kayaçların davranışlarını incelemişlerdir.

5.2 Hafif Ağırlıklı Yapı Malzemelerinin Bileşeni Olarak Zeolitik Kayaçlar

"Agrega" terimi farklı parçacık boyutuna sahip olan şekilsiz doğal malzemelerin bir sınıfını belirtir. Çimento imalatında veya sıkıştırma yolu ile elde edilen boyutsal bloklarda ham madde olarak kullanılabilmektedir. İki çeşit hafif malzeme belirlenebilir: alışılagelmiş malzemeler ve hafif ağırlıktaki ürünler. İkincisinin birim ağırlığı birincisinin birim ağırlığının sadece üçte biri kadardır. Birim maliyeti genellikle düşüktür (Bish ve Ming 2001). Hafif ağırlıklı agregaların endüstriyel uygulamaları düşük birim ağırlıklarına bağlı olan fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır **(**De'Gennaro ve ark. 2005).

Agregalar yüksek gözenekliliğine bağlı olarak düşük yığın yoğunluk, iyi ses-geçirmezlik ve ısı yalıtımı gibi diğer önemli özelliklere sahiptir (Bish ve Ming 2001). Bu özellikler agregalarda boşlukların ve gözeneklerin olması iyi ısıl ve ses yalıtımı ve ateşe dayanım sağlar. Ateşe direnç maksimum elde edilme sıcaklığının

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

altındaki sıcaklıklarda makro yapılı çatının çökmesini önler **(**De'Gennaro ve ark. 2005).

Hafif agregalar ham maddenin kaynağı (doğal veya endüstriyel) ve özgül ağırlığına dayanılarak aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:

- *Doğal hafif ağırlıklı agregalar:* cüruf, volkanik kül, ponza taşı ve diatomit. Bu volkanik veya tortul malzemeler yüksek doğal gözeneklilik gösterirler ve böylece düşük yığın yoğunluğa sahiptirler. Ayrıca pahalı değillerdir.
- *Genişlemiş hafif ağırlıklı agregalar:* genişlemiş killer, genişlemiş şist (yaprak kayaç, tabaka halindeki kaya) ve genişlemiş slet (arduvaz). Bu malzemeler ufalanmış kayaların yaklaşık 1100 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem görmesi ile elde edilir. İki üç katına kadar olan genişleme çoğunlukla su buharının hızlı bir şekilde salınması veya kayada doğal olarak bulunan veya kayaya sonradan eklenen organik maddeden karbondioksitin yayılmasından kaynaklanmaktadır.
- *İnsan yapımı hafif ağırlıklı agregalar:* kok tozu, endüstriyel cüruf, uçucu kül, taban külü (ör. fırının tabanındaki tortulaşmış kül) ve genişlemiş cüruf. Bu malzemeler elektrik ve metalurji endüstrisinin ikincil ürünleridir. Genellikle ince tanelidir ve düşük yoğunluk ile karakterize edilir.
- *Son derece hafif ağırlıklı agregalar:* genişlemiş perlit, genişlemiş vermukulit, genişlemiş zeolit. Bu maretyaller ufalanmış mineral veya kayanın 400-1400 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda ısıl işlem görmesi ile elde edilir. 15 den 30 kata kadar genişleme hızlı su buharı salınımdan kaynaklanır **(**Anonymous 1977).

Benzer olarak perlit ve diğer hidrate volkanik camlar, zeolitik kayaçlar harçlarda ve çimentolarda düşük yoğunluklu peletler şeklinde genişletilerek hafif ağırlıklı agrega olarak kullanılabilirler. Genişlemiş zeolitik kayaç için gerekli olan sıcaklık perlit veya diğer genişleyebilen malzemeler için gerekli olan sıcaklıktan belirgin şekilde çok daha yüksektir (yaklaşık 1200 ^{o}C'ye karşın yaklaşık 800 ^{o}C), fakat genişleyebilen zeolit ürünleri oldukça serttir ve aşınmaya daha dirençlidir (Mumpton 1978).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Stajanovic (1972) tarafından çeşitli klinoptilolit peletleri 1200-1400 ^{o}C de fırınlanarak genişlemiş malzemeler üretilmiştir. Bu malzemelerde 0,8 g/cm^{3}'e kadar düşük yoğunluk ve 65%'e kadar gözenek belirlenmiştir. İshimaru ve Ozata (1975) tarafından Japon zeolitlerinden 1250 ^{o}C de benzer bir malzemeler hazırlanmıştır. Bush (1974) tarafından yüksek içerikteki klinoptilolit numunelerinin 1150-1250 ^{o}C de 5 dakika ısıl işleme bırakıldığında dört altı kata kadar genişlediği bulunmuştur. Japonya'da yılda yaklaşık 1500 ton mordenit kayacının yüksek fiziksel dayanım ve yüksek asit ve alkali direncine sahip hafif ağırlıklı tuğlaların (0,7-1,0 g/cm^{3}) imalatında kullanıldığı bildirilmiştir (Torii 1978).

Kazantseva ve ark. (1995a) köpük camı andıran, düşük yoğunluktaki malzemelerin üretimindeki temel ilkeler üzerine çalışmışlardır. Zeolit içerikli kayadan elde edilen numunelerin köpürebilme özellikleri:

- Kendiliğinden köpürmeyen,
- Orta derecede köpüren,
- Yüksek derecede köpüren,

olarak sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma 1200 ^{o}C de 30 dakika ısıya tabi tutulan zeolit içerikli numunelerin yoğunluğunu temel alarak yapılmıştır. I. tip için > 1 g.cm^{-3}, II. tip için yaklaşık 0,73 g.cm^{-3}, III. tip için 0,60 g.cm^{-3} yoğunluk değerleri öngörülmüştür (Kazantseva ve ark. 1995a).

Gaioso Blanco ve ark. (1991) çelik-destekli beton botların inşasında kullanılmış olan özel çimento karışımlarını hazırlamak için genişlemiş klinoptilolitçe zengin kayaçları (yığın yoğunluk ortalama 0,9-1,0 g/cm^{3}) kullanmışlardır. Sertleşmiş karışımların 55 MPa 'a kadar yüksek basma dayanımına sahip olduğu ve 11,8 pH değeri çeliğin en az iki yıl korozyondan korunduğu saptanmıştır.

5.3 Doğal Zeolitlerde Yüksek Sıcaklıkta Köpüren Gazın Doğası

Kazantseva ve ark. (2000a,b) ve Fursenko ve ark. (2000) zeolitik kayaçların bazılarının proplastik bir duruma kadar ısıtılması sonucunda köpürmesi nedeni ile bunların gözenekli yapı malzemeleri için olası kaynak olduğunu

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

göstermişlerdir. Hızlı ısıtıldıklarında bazı zeolitlerin köpürebilme özelliği gösterdikleri ilk zeolitlerin keşfinden itibaren bilinmektedir (Breck 1976, Gottardi ve Gali 1985). Yüksek sıcaklığa kadar hızlı bir ısıtma sonucunda köpüren gazın kaynağının meydana gelen su buharı olduğu düşünülmektedir. Ancak deneysel olarak, bazı doğal zeolitlerin ergime noktasına kadar yavaş bir şekilde ısıtıldığında (100 K/h) ve hatta 900 ^{o}C de uzun bir süre (8-10 saat) tutulduğunda da köpürdüğü gözlemlenmiştir. Bu ısıtma şartları altında zeolitik su, mineral sinterlenmeden önce yapıdan tamamen uzaklaşır. Buna karşın yüksek sıcaklıklara kadar yavaş ısıtma sonucu köpüren zeolitik malzemenin kromotografik analizinde de su buharı saptanmıştır. Bunu sadece zeolit gibi su içeren mineraller sağlar (Kazantseva ve ark. 2000b).

Gözenekli bir malzemenin elde edilebilmesi için, bir mineralin köpürme olasılığının belirlenmesindeki temel şart zeolitik malzemenin yumuşama sıcaklığı ve zamanının gazın çıkma sıcaklığı ve zamanı ile örtüşmesine bağlıdır. Bu ergimiş zeolit tarafından içeri alınan gazın tutulmasını sağlar. Isıtmaya devam edildiğinde kabarcıkların çapları artar (Kazantseva ve ark. 1995b).

Köpürme derecesi numunelerin yoğunluğu ve gözenek boyutu ile belirlenmiştir. Köpürebilme yeteneği yığın yoğunluğu 1 g/cm^3 altında olan numuneler için iyi, 1,5 g/cm^3 eşit olan numuneler için orta ve 1,5 g/cm^3 den büyük olan numuneler için köpürme özelliğinin olmadığı şeklinde yapılan bir sınıflandırma ile belirlenmiştir (Kazantseva ve ark. 2004).

Zeolitlerdeki çatı OH grupları ve H_2O moleküllerinin termal gelişimleri IR spektroskopisi yöntemi ile takip edilmiştir. Zeolitler vakum altında ısıtıldığında 400^{o}C civarında hemen hemen bütün sularını kaybederler (400^{o}C'ye ısıtmadan sonra IR spektrumunda H_2O bağ titreşimlerinin yokluğu). Bundan dolayı IR spektrumundaki gerilme OH grup titreşimleri bölgesindeki bantlar geleneksel olarak sadece farklı yapısal pozisyonlardaki çatı OH gruplarına ayrılmıştır. Öğütülmüş numunelerden elde edilen peletler (18-30 mg/cm^2) 10^{-4}-10^{-5} torr' a kadar vakumlandıktan sonra 200, 400, 600 ve 800 ^{o}C' ye kadar ısıtılmış ve her bir sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Isıtma hızı 500 Kh^{-1}'dir. Numuneler oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra IR spektrometresinde 1580- 1700 ve 3200-1700 cm^{-1} aralığında spektrumları alınmıştır. Bu aralık OH gruplarının bağlanma

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

ve gerilim titreşimlerini kapsamaktadır. 3560-3570, 3610-3635, ve 3740-3745 cm^{-1} deki pikler, 200^{o}C'ye ısıtıldıktan sonra çalışılan zeolit numunelerinin IR spektrumundaki 3500-3800 cm^{-1} aralığındaki geniş bantta fark edilebilmektedir. Yaklaşık 3745 cm^{-1} deki pik genelde Al-O-Si zincirlerinin sonunda bulunan Si atomlarındaki uç OH gruplarıdır. Bu durum bütün numuneler için zayıf bir olasılıktır ve bir numunenin kimyasal kompozisyonuna bağlı değildir. Benzer yapıdaki höylandit-klinoptilolit numuneleri öteki iki bandın şiddetinin numunedeki baskın katyonun değerliğine bağlı olduğunu göstermektedir. Sadece Ca ve Mg'ca zengin höylandit'de bantlar kuvvetli, Na- ve K'ca zengin klinoptilolit'deki bantlar zayıftır. 600 ^{o}C ısıtmadan sonra alınan spektrumda 3580-3600 cm^{-1} deki bant sadece Ca ve Mg'ca zengin zeolitler için belirlenmiştir. Vakum altında 800 ^{o}C' ye ısıtmadan sonra bütün çalışılan numunelerde hemen hemen tamamen dehidroksilasyonun olduğu gözlenmiştir (Kazantseva ve ark. 2004).

Gerçekte, köpürmeye neden olan OH gruplarını belirlemek için, vakumda değil de fırın atmosferi içinde 30 dakika 900 ^{o}C de kalsine edilen höylandit kayacı için IR spektrumu alınmıştır. Peletler fırın atmosferi ortamında 500^{o}C'ye kadar ısıtılmıştır ve adsorplanan suyun yapıdan uzaklaştırılması için 1 saat vakumlanmıştır. Daha sonra numunelerin IR spektrumları elde edilmiştir. Eğer zeolit numuneleri havada kalsine olmuş ise yüksek bir sıcaklık aralığında dehidroksilasyon meydana gelir: 900^{o}C'de ısıl uygulamadan sonra höylandit kayacının IR spektrumundaki aynı bantlar (3580, 3635 ve 3745 cm^{-1}) hala belirgindir. Bununla birlikte, daha yüksek bir sıcaklıkta, 1100^{o}C, hava içinde kalsine edilmiş numunelerin spektrumu farklıdır; 3430, 3600 ve 3680 cm^{-1} de bantlar içermektedir. 3740-3780 cm^{-1} deki bant da varlığını sürdürmektedir (Kazantseva ve ark. 2004).

Bu sonuçlar;

- İki değerlikli katyonların ısıl işlemin neden olduğu dehidrasyon sonucu doğal zeolitlerdeki çatı OH grup oluşumunu desteklediğini,
- Bu grupların, numunelerin sinterlenme sırasındaki yapısal çöküntüye uğradığı daha ileri sıcaklıklara ısıtılması ile bazı dönüşümlere uğradıklarını, göstermektedir (Kazantseva ve ark. 2004).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

İlk sonuç temelde sentetik zeolitler üzerinde yapılan araştırmalardan elde edilen yaygın bir inancı destekler niteliktedir. OH grup gerilim titreşimlerinin benzer bantları alkali formda olmamalarına rağmen ısıl işlemin neden olduğu dehidrasyon altında sentetik fajusitelerin alkali toprak formlarında vardır. Ca-taşıyan scolecite ve Na-taşıyan natriolit gibi zeolitlerden elde edilebilen veriler benzer hipotezleri desteklemektedir (Kazantseva ve ark. 2004).

Kazantseva ve ark. (2004) 1100 ^{o}C de kalsine olmuş numunelerin karmaşık IR spektrumların şu şekilde yorumlamışlardır: 3430 cm^{-1} deki bant H_2O kümesindeki hidrojen-bağlı hidroksillerin karakteristiğidir, ve 3680 cm^{-1} deki bant OH gruplarından Al atomlarına doğru olan bağlara benzemektedir. Böylece IR spektroskopisi çalışmaları, zeolit içindeki orijinal H_2O moleküllerinin (zeolitik su) ısıl uygulama ile köpüren gazlı fazın kaynağı olamayacağını göstermiştir. Sentetik zeolitlere benzer olarak doğal zeolitlerin alkali toprak formlarının dehidrasyonu OH gruplarının oluşumuna sebep olur. Sinterlenmedeki zeolit dehidroksilasyonu sırasında ısının daha fazla arttırılması ile OH grupları mikrogözeneklerdeki H_2O moleküllerine geri dönüşür (Kazantseva ve ark. 2004).

Basit bir hesaplama, teorik olarak zeolitin birim formülü başına bir Ca^{2+}'un iyi bir köpürme için yeterli olduğunu gösterir: bir Ca^{2+} bir çatı OH grubu üretir ve iki OH grubu ek ısıl dehidroksilasyonunda bir su molekülü üretir. Böylece bir mol ideal gazın hacmi 22,4 lt olmak üzere 1 mol zeolit 0,5 mol H_2O gazı üretebilir. Dolayısıyla katyon kompozisyonu ve köpürme yoğunluğu arasındaki ilişki; Ca^{2+} - ve Mg^{2+}'ca zengin doğal zeolitlerin dehidrasyonunda oluşan yapısal OH gruplarının köpürmenin kaynağı olduğunu gösterir (Kazantseva ve ark. 2004).

Böylece, Kazantseva ve ark. (2004) katyon kompozisyonu ve köpürmenin yoğunluğu arasındaki ilişkide Ca^{2+}- ve Mg^{2+}-ca zengin doğal zeolitlerin dehidrasyonunda oluşan yapısal OH gruplarının köpürmenin kaynağı olduğunu göstermişlerdir. 1200^{o}C'ye ısıtmada köpürmenin yoğunluğu $(Ca^{2+}+ Mg^{2+})/(Si+Al)$ oranının bir fonksiyonudur. Bu oranın 0.17 den 0.07' e düşmesi ile köpürmenin derecesi azalır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Gerçekte, zeolitik kayaçların köpürebilme yetenekleri aşağıda kısaca tartışıldığı üzere katyon kompozisyonlarına ek olarak çeşitli faktörlerden dolayı sınırlıdır (Kazantseva ve ark. 2004).

Zeolitik kayaçlar polimineral kayaçlardır. Zeolitik kayaçlardaki en yaygın karışımlar su-yataklı simektitler ve mikalar, zeolitler ile aynı katyonlara sahip (Ca, Mg, Na, ve K) susuz feldispat, kalsit, ve dolomittir. Bu zeolitin kendi katyon kompozisyonunun bulunmasına engel olur. Fakat, ısıl bir test % 50 den daha fazla zeolit içeren numunelerin köpürebilme yetenekleri'nin tanımlanmasındaki temel faktörün numune içindeki (CaO+MgO) konsantrasyonunun olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre; (CaO+MgO) > 3 wt. % olan zeolitik kayalar köpürür ve (CaO+MgO) < 2 wt. % olan zeolitik kayalar ise gözenek oluşumu olmadan sinterlenir. Bu faktör, yaklaşık 90 wt. % zeolit içeren numunelerde yapısal tip ve oluşumdan bağımsız olarak köpürebilme yeteneğini doğrudan belirler. 80 wt. %'den daha az zeolit içeren numunelerin köpürebilme yeteneği karışımın doğasına bağlıdır. Çalışılan bazı numunelerin (CaO+MgO) içeriği 3,6 wt. % olmasına rağmen köpürmez. Bu numunelerde kayacın temel içeriği anortit (kalsiyum feldispat), ve anortitin ¼'nü meydana getiren CaO dir. Bu nedenle, hacimsel kaya analizlerine 4 wt.% anortit içerdiğinden dolayı 1 wt. % CaO eklenecektir. Böylece, zeolitik kısım oksit kompozisyonu gösteren kayaçdan daha az kalsiyum içerir. Sonuç olarak, 70-80 wt. % zeolit içeren numunelerin köpürebilmesi için şartların: (CaO+MgO) > 3 wt.% ve bir kayadaki 3-4 wt.%'ü aşmayan Ca- ve Mg- içerikli susuz karışımların olması olarak düşünülmektedir (Kazantseva ve ark. 2004).

Zeolit içeriği az olan numunelerin (65-50 wt.%) köpürebilme yeteneklerinin bir değerlendirmesi bu zeolit içeriğinin numunenin köpürmesi için gerekli olan yüksek sıcaklık su buharı konsantrasyonunun meydana gelmesi için yeterli olmadığını gösterir. Öyle ki köpürme yeteneği sadece zeolit ile değil farklı kaya bileşenleri ile de tanımlanır. Zeolit miktarı az olan numuneler, zeolit mineralleri ile birlikte su buharı sağlayabilen montmorillonit ve mika gibi sulu karışımlar da içeriyor ise köpürür. Köpürmeyi sağlamak için, genel içeriği su yataklı mineraller olan bir kayadaki zeolit içeriği en az 70 wt. % olmalıdır (Kazantseva ve ark. 2004).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Ergimiş maddenin kimyasal kompozisyonuna bağlı olan belirli teknolojik özellikleri, ergimiş madde katılaşana kadar gözeneklerin korunması için gereklidir. Gözenekli eriyik oluşumunda gazın tutulması için kayanın sinterlenme zamanının iyi olması gerekir. Uygun eriyik viskozitesi gaz basıncı altında gözenek genişlemesine izin verir. Zeolitik kayalar için uygun viskozite aralığı 10^{-5}-10^{-7} Pa.s dir. Uygulama sıcaklığı temelde bir numunenin kısmi kimyasal kompozisyonu ile kontrol edilir (Kazantseva ve ark. 2004).

Kazantseva ve ark. (2004) deneysel sonuçlarına göre, kayanın kimyasal kompozisyonu ve onun viskozitesi arasındaki ilişkinin temel alındığı hesaplamalar uyum içindedir. Uygulanan sıcaklık aralığında (1100-1200 ^{o}C) uygun viskoziteye sahip eriyiklerin CaO+ MgO+Na_2O+K_2O toplamı 4,5-15 wt. % aralığında ise köpürme meydana gelir. Buna karşın toprak alkali oksitlerin toplamı 6 wt. %'yı aşmamalıdır. Diğer bir sınırlama, iki değerlikli katyonların, özellikle Ca^{2+}, 1200 ^{o}C' de daha düşük eriyik viskozitesine neden olmasıdır. Örneğin Ca^{2+}'ca zengin numune köpürmez: 7,8 wt. % CaO içermektedir ve hesaplanan viskozitesi (10^{-3} Pa.s) uygun viskozite aralığının altındadır.

Sonuç olarak, doğal zeolitlerin köpürebilme yeteneği kimyasal kompozisyonlarının bir fonksiyonudur. Zeolitin sinterlenmesi esnasında köpüren gazın kaynağı su buharıdır ve alkali toprak formunda olan zeolitlerdeki orijinal H_2O moleküllerinin çok basamaklı dönüşümünden elde edilir. İlk basamakda gevşek bağlı H_2O molekülleri kısmen sıkı-bağlı ve ısıl olarak kararlı çatı OH gruplarına dönüşür ve ilave bir ısıtma ile tekrar H_2O buharı oluşur. Zeolitik kayacın sinterleme sıcaklığı ve eriyik oluşumu sırasıyla 1100 ^{o}C'den daha yukarıda ve 1100-1200 ^{o}C aralığında meydana gelmez, eğer eriyik proplastik durumda ise su buharı eriyik içinde tutulur, gözenekler oluşur ve su buharı basıncı altında genişler. Zeolitik kayacın kimyasal kompozisyonunun çeşitliliği katı gözenekli malzeme üretiminde belirleyicidir (Kazantseva ve ark. 2004).

De'Gennaro ve ark. (2004) hafif agregaların üretiminde İtalyan zeolitik kayaçların kullanılabilirliliğini incelemişlerdir. Pişirme esnasında oluşan köpürmenin temel olarak ham maddenin kimyasal kompozisyonuna (SiO ve Fe_2O_3, Na_2O, K_2O, MgO ve CaO gibi akışkan oksitler) ve su içeriğine bağlı olarak meydana geldiğini (büyük zeolit miktarları ile ilişkili olarak) ileri sürmüşlerdir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Köpürmeyi meydana getiren olay gaz salan fazların ısıl olarak kararlı olmamasından kaynaklanır (Riley 1969). Bu gaz çoğunlukla zeolitin ve ikincil olarak simektit, opal ve volkanik camların dehidrasyonundan elde edilen su buharı ile temsil edilir. Temelde kimyasal kompozisyona, gerçekte silisyum/akışkan miktarına bağlı olarak yüksek sıcaklıkta meydana gelen sıvı fazın viskozitesi genleşme mekanizmasında önemli bir rol oynar (Riley 1969). Daha fazla viskozluğa sahip eriyik gaz kabarcıklarını daha fazla tutar, sonuç olarak daha fazla gözenek ve daha hafif agregalar üretilmiş olur. Bununla birlikte, yüksek silisyum/akışkan oranı yüksek viskozluğa sahip olmasına karşın ergime sıcaklığının altında gaz salınımı meydana geldiğinden malzemenin köpürmesini önleyen yetersiz miktarda sıvı faz oluşumuna neden olur. Diğer taraftan düşük silisyum/akışkan oranı düşük ergime sıcaklığına ve gazın önemli bir miktarının tutulamadığı düşük viskoziteli sıvı fazın oluşmasına neden olur (De'Gennaro ve ark. 2004).

Köpürme, büyük derecede kimyasal kompozisyona bağlıdır ve zeolitin ateş kaybına, silisyum/alüminyum ve silisyum/akışkan oranlarına bağlı olarak önceden tahmin edilebilir. 0,5-0,7 $g.cm^{-3}$ aralığında yoğunluğa sahip agregalar elde etmek için: ateş kaybı > 10%, SiO_2/akışkan oranı 4-7,5 ve SiO_2/Al_2O_3 oranı 4 ve 5,6 aralığında, zeolit miktarı ≥ 50 wt % olan ham malzemeler tercih edilir (De'Gennaro ve ark. 2004).

Aynı kaynaktan alınan zeolit içerikli kayaların kimyasal ve minerolojik kompozisyonlarındaki farklıdır. Bazı zeolitlerin kendiliğinden köpürme özelliği göstererek kapalı gözenekli bir yapı oluşturması bu farklılıklar sonucundadır. (De'Gennaro ve ark. 2004).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

6. KÖPÜRTÜCÜ MADDELER

Literatürde, gözenekli malzeme üretimi için SiC ve soda külünün (Na_2CO_3) kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Ham madde olarak doğal zeolit'in kullanıldığı bu çalışmalarda kapalı ve açık gözenekli hafif ağırlıklı malzemeler üretilmiştir (Kazantseva ve ark. 1995; Mueller ve ark. 2008).

6.1 Silisyum Karbür

Silisyum karbür son derece sert, çok yüksek bir mukavemete sahip ısısal geçirgenliği yüksek olan bir malzemedir. Aşınma ve korozyona karşı mukavemeti mükemmel denilecek seviyededir. Yukarıda belirtilen özelliklerden ötürü silisyum karbür önemli bir refrakter malzeme olmuştur (Sümer 2001).

6.1.1 Silisyum karbür'ün üretimi

En eski oksit dışı malzemelerden biri olan SiC, 1891 yılında Acheson tarafından kaza ile bulunmuştur. Acheson, ilk olarak karbon ve korondum (Al_2O_3 ticari markası korondum olarak bilinir) karışımı ile elmas elde etmeye çalışırken SiC'ü elde etti. Sentetik bir malzeme olan SiC doğada elmas mineralinin yanında, Güney Afrika ve Rusya'da bulunmaktadır. Ayrıca meteorik demirin içinde de mevcuttur (Serbest 1999).

Endüstriyel silisyum karbür, silis kumu, kok, hızar tozu ve tuzun 2200-2500 ^oC'de elektrik fırınında reaksiyona girmeleriyle imal edilir. Kullanılan harman kompozisyonu yaklaşık olarak % 56 kum, % 35 kok, % 7 kızar tozu ve % 2 tuzu ihtiva eder. Tuz, kum ve kok içindeki yardımcı maddeleri temizlemeye yardım eder, hızar tozu ise gazların kaçması için gerekli gözenekliliği sağlar. Elde edilen kristal malzeme parçalanıp öğütülür, asit demir manyetik olarak ayrılır ve eser olarak bulunan alkalide yıkanır ve kurutulur (Sümer 2001). % 98-99,5 SiO_2 içeren kum ve karbon kaynağı olarak kok, antrasit, zift koku veya petrol koku kullanılır (Taşçıoğlu 1992).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Silisyum karbür iki farklı yöntemle elde edilir. Birinci yöntem iki aşamalıdır:

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si_{(buhar)} + 2CO \quad (6.1)$$

$$Si_{(buhar)} + C \rightarrow SiC \quad (6.2)$$

İkinci yöntemde ise silisyum karbür oluşumu üç aşamalıdır:

$$SiO_2 + C \rightarrow SiO + CO \quad (6.3)$$

$$SiO + C \rightarrow Si_{(buhar)} + CO \quad (6.4)$$

$$Si + C \rightarrow SiC \quad (6.5)$$

Elektrikli fırın ortamında ve yaklaşık 2000°C sıcaklığın üzerinde silis ve kok arasında gerçekleşen karbotermik reaksiyonla SiC bileşiği meydana gelir. (Özgen 1999). Silisyum karbür oluşumu 1000 ^{o}C de başlar. Sıcaklık arttıkça özellikle 1600 ^{o}C'den sonra reaksiyon hızlanır. Sıcaklığı 2300 ^{o}C çıkarttığımızda silisyum karbür yapısında bozulma görülür ve silisyum karbür Si ve C atomlarına ayrılır. (Budnikov 1964). Nano boyuttaki SiC tozları birkaç firma tarafından uzun zamandan beri üretilmektedir (Andrievski 2009).

6.1.2 Silisyum karbür'ün özellikleri

SiC elmas ve kübik bor nitrürden sonra gelen en sert malzemedir (Serbest 1999). Silisyum ve karbon IV grup elementleridir. Silisyum karbür kimyasal olarak son derece kararlıdır. Derişik ve seyreltilmiş asitler, bunların karışımları ve alkalilerin sulu çözeltileri ile etkileşime girmez. SiC klor, alkali tuzların eriyikleri ve alkali metal peroksitler ile 400-900 ^{o}C'lerde etkileşime girer. SiC 1500 ^{0}C den daha yüksek sıcaklıklarda su buharı ve hidrojen ile reaksiyona girer (Kumashira 2000).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

SiC'ün rengi saflığına bağlıdır. % 99,8 saflıktaki SiC'ün rengi açık yeşil iken saflık azaldıkça renk koyulaşmakta ve % 98,5 saflıkta rengi siyah olmaktadır. asitlere dayanıklıdır ancak yüksek sıcaklıklarda bazı metal oksitlerle kolayca reaksiyona girebilir (Serbest 1999).

SiC son derece dayanıklı refraktör bir malzemedir. Kimyasal aşınma sadece sıcak gazlar ve sıcak erimiş tuzların varlığında meydana gelir (Haris 1995).

Tipik kimyasal analizi ise şöyledir; SiC: % 96,5-97,5, SiO_2 azami:%1, yüzey Fe_2O_3 maks.% 0.03, serbest karbon azami: % 0,5, Al_2O_3 azami: % 0.4 dür. (Sümer 2001).

Çizelge 6.1. En yaygın SiC politiplerinin fiziksel/kimyasal özellikleri (Andrievski 2009)

Özellik	**Politipler**			
	3C-SiC (β–SiC)	**2H-SiC (α–SiC)**	**4H-SiC (α–SiC)**	**6H-SiC (α–SiC)**
Uzay grubu	$F4_3m$	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$P6_3mc$
İstiflenme düzeni	ABC	AB	ABCB	ABCACB
Hegzagonallik (%)	–	100	50	33
Latis sabiti a (nm)	0,4358-0,4359	0,30753- 0,3081	0,3070- 0,3081	0,3073- 0,3081
Latis sabiti c (nm)	–	0,5031- 0,5048	1,0053- 1,008	1,51092- 1,512
Yoğunluk (g/cm^3)	3,215	3,219	3,215	3,212
Elektron mobilitesi ($cm^2 V^{-1}s^{-1}$, 300K)	≤1000	–	≤850	≤450
Isıl iletkenlik ($W cm^{-1} K^{-1}$)	3,6	–	4,9	4,9
Elektriksel özdirenç (Ω cm)	10^2-10^3	10^2-10^3	10^2-10^3	10^2-10^3

Kimyasal olarak 100 ^oC altında ve 1140 ^oC üstünde sabit kaldığı, fakat bu sıcaklıklar arasında oldukça hızlı oksitlendiği tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda SiC, oksit ve erimiş metaller tarafından etkilenir. Suda ve asitte erimez fakat erimiş alkalilerde erir., 800 ^oC üstünde uçucu silisyum halloidler teşekkül eder (Sümer 2001).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

6.1.3 Silisyum karbür'ün kristal yapısı

Silisyum karbür'ün politip olarak adlandırılan çok sayıda (140 dan fazla) yapısal formları mevcuttur. Bütün politipler özdeş kapalı paketlenmiş Si-C çift tabakalarını içerir. En yakın komşu atomların düzeni bütün kristal yapısında aynıdır. Kompozisyon ve latis parametreleri politipten politipe değişebilir (Kumashira 2000). α ve β olmak üzere iki tipi mevcuttur (Serbest 1999).

Silisyum karbür'ün yapısı elmasınkine benzer. Her bir karbon atomu Si atomlarının bir tetrahedronu ile her bir Si atomu da C atomlarının bir terahedronu ile çevrelenmiştir. Bu yapıdaki bütün atomları birleştiren kovalent bağlar SiC'ü çok sert bir madde yapar (Taşçıoğlu 1992).

Silisyum ve karbonun kimyasal olarak kararlı oldukları tek bileşik silisyum karbür (SiC) dür. SiC'ün kristal yapısının Si ve C atomlarının kapalı-paketlenmiş çift tabakalı kümelenmeden meydana geldiği düşünülebilir. Silisyum ve karbon atomları arasındaki bağ Si ve C atomları arasındaki 1,89Å'luk mesafe ile % 88'i kovalent ve % 12'si iyonik bağdır. Her bir Si ve C atomu kuvvetli tetrahedral sp3-bantlarındaki dört C veya Si atomları ile çevrelenmiştir. Çift tabakalı kümelenmeler üç olası relatif pozisyonlardan birini takip eder. Bunlar keyfi olarak A,B ve C olarak isimlendirilmiştir. SiC'ün benzersiz bir görünüşü politip denilen kristalografik formlarının çok sayıdaki SiC'ün kaynağı olan bu üç çift tabakanın birbiri ardına sıralı olarak istiflenmesinden meydana gelir (Haris 1995).

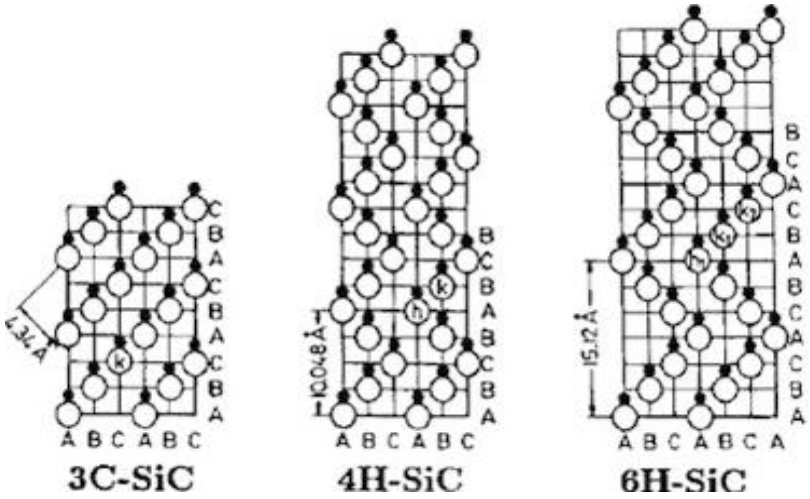
SiC'ün sadece ABCABCABC… sırasında istiflenen kübik formu β-SiC olarak adlandırılır. bu politiplerin diğer bir gösterim şekli bir harfin bir sayıyı takip ettiği Ramsdell notasynudur. Sayı sıralı istiflenmedeki çift tabakaların sayısını harf de kristal yapısını gösterir. Örneğin 3C kübik yada β-SiC için kullanılır. Bütün hegzagonal ve rombohedral tipler genellikle α-SiC olarak tanımlanır. Eğer çift tabakalar aynı bitişik pozisyona sahip ise hegzagonal olur. örnek olarak ABABAB istiflenme sırasına sahip 2H yüzde yüz hegzagonaldir. Kristal latisleri genellikle standart kübik ve hegzagonal formlarda verilir (Haris 1995).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

SiC'ün 170 den fazla politipi mevcuttur. Bu politiplerin özellikleri birbirinden farklıdır. İki en önemli politipleri hegzagonal 6H-SiC (α-SiC) ve kübik 3C-SiC (β-SiC)'dür (Haris 1995).

Silisyum karbürün yüksek dayanım, korozyon kararlılığı ve yarıiletken görünüm özelliklerinin yanı sıra biyolojik, sensör ve optik özellikleri de ortaya çıkmıştır. Silisyum karbür birçok farklı tipte kristallenir. En yaygın tiplerinin bazı karakteristikleri çizelge de karbon ve silisyum atomlarının düzen ve yapısı Şekil 6.1' de görülmektedir (Andrievski 2009).

SiC politip içerikleri hazırlanma şartları (sıcaklık, basınç ve ortam) ve safsızlıklar ile tanımlanır. Kübik politip 3C-SiC diğer hegzagonal politipler ile karşılaştırıldığında 2100 ^{o}C'ye kadar daha kararlıdır (Andrievski 2009).



Şekil 6.1 Farklı SiC tipleri için (112-0) düzlemindeki karbon (•) ve silisyum (O) atomlarının pozisyonları (Andrievski 2009).

Moleküler ağırlığı 40.10, özgül ağırlığı 3,20, sertliği (knoop) 2500, azami kullanılma sıcaklığı 1540 ^{o}C, erime derecesi 2200 ^{o}C dir (Sümer 2001).

6.1.4 Silisyum karbür'ün kullanım alanları

SiC, yüksek sıcaklık, yüksek derecede güçlü aletler, mikrodalga cihazlar ve fotoelektronik cihazlar gibi uygulamaları içerir (Haris 1995).

SİC tuğlaları ısıya son derece dayanıklıdır ve ısıl iletkenlikleri yüksek, genleşmeleri düşük, aşınma ve pullanma dirençleri fazladır. Isıl iletkenlikleri

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

yüksek olduğundan özellikle potalarda, hızlı ısı absorplama ve bırakma özellikleri ve periyodik sıcaklık değişikliklerinde pullanmaya karşı gösterdikleri direnç nedeniyle reküperatörlerde (ısı değerlendirici) kullanılırlar (Taşçıoğlu 1992).

6.2 Sodyum Hidroksit

Sodyum Hidroksit (NaOH) yumuşak, kaygan, beyaz ve korozif bir katıdır. Diğer sodyum tuzlarının elde edilmesinden daha ucuz bir ham madde olduğu için endüstriyel önemi büyüktür (Atkins ve Jones 1997).

NaOH elde edilmesi için deniz suyunu elektroliz etmek için kullanılan enerji, alüminyumu filizlerinden ayırmak için kullanılan enerji miktarından sonra gelir. Bu işlemle, sodyum hidroksitin yanında hidrojen ve klor da üretilir: (Atkins ve Jones 1997).

$$2NaCl(suda) + 2H_2O(s) \rightarrow 2NaOH(suda) + Cl_2(g) + H_2O(g) \qquad (6.6)$$

NaOH beyaz ve nem çeken katı bir maddedir. Diğer safsızlık konsantrasyonları 0,1 %'den az olmasına rağmen sodyum klorür ve sodyum karbonat sülfat gibi safsızlık konsantrasyonları sırasıyla ≤ 2 %, ≤ 1.0 %, ≤ 0.2 % dir (CAS N°: 1310-73-2, 2002).



Şekil 6.2 Granül sodyum hidroksit (http://tr.wikipedia.org/wiki/Sodyum_hidroksit, 2010)

Erime ve kaynama noktaları sırasıyla 318 ve 1388 ^oC'dir. NaOH çok düşük buhar basıncına (25 ^oC' de < 10^{-5} hPa) sahiptir. .100 % NaOH içerikli katının 20 ^oC' deki özgül ağırlığı yaklaşık 2,13 g/cm^3'dür (CAS N°: 1310-73-2, 2002).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

NaOH suda tamamen sodyum ve hidroksil iyonlarına ayrışan kuvvetli alkalin bir maddedir. Su içinde çözünmesi son derece ekzotermiktir, öyle ki NaOH suya atıldığında güçlü bir reaksiyon meydana gelir. Hidroksitler suda çözündükleri zaman serbest hidroksit iyonları ve metal katyonları meydana gelir (CAS N°: 1310-73-2, 2002).

$$NaOH \rightarrow Na^{+} + OH^{-} \quad (6.7)$$

Hidroksit iyonu daha sonra serbest H^{+} veya herhangi bir asidik tür ile reaksiyona girebilir.

$$OH^{-} + H^{+} \rightarrow H_2O \quad (6.8)$$

Sıcaklığın artması ile alkali metal hidroksitler daha çözülebilir olurlar (CAS N°: 1310-73-2, 2002).

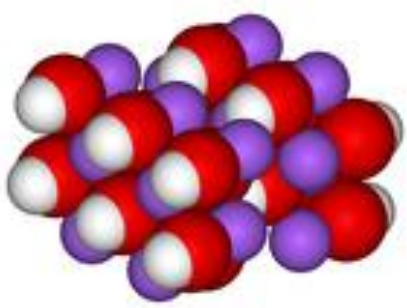
Tahminen dünya çapında sodyum hidroksite olan talep 44 milyon tondur Batı Avrupa'da tahminen NaOH üretimi 1998 yılında 9,3 milyon ton olmuştur. Dünya çapında NaOH'a olan talep yılda yaklaşık 3.1 % oranında artmaktadır.

NaOH katı (kalıp, tane) veya çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltiler şeklinde ticareti yapılmaktadır.

NaOH çok sayıda endüstriyel kullanım alanına sahiptir ve ticari ismi kostik sodadır (Shakhashiri 2010). Dünya çapındaki kullanım alanları:

- Organik kimyasallar (18 %),
- Kağıt hamuru ve kağıt (18 %),
- İnorganik kimyasallar (15 %),
- Sabun, deterjan ve tekstil (12 %),
- Alüminyum oksit (8 %),
- Su uygulamaları (5 %),
- Diğer (25 %) (CAS N°: 1310-73-2, 2002).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 6.3 Sodyum hidroksit yapısı (http://tr.wikipedia.org/wiki/Sodyum_hidroksit, 2010)

6.3 Sodyum Karbonat

Sodyum karbonat (Na_2CO_3) beyaz, kristalli yapıya sahip, nem çeken > 98 % saflığa sahip toz bir maddedir (Şekil 5.4). Sodyum karbonatın safsızlıkları sırasıyla su (< 1,5 %), sodyum klorür (< 0,5 %), sülfat (< 0,1 %), kalsiyum (< 0,1 %), magnezyum(< 0,1 %) ve demir (< 0,1 %)'dir (CAS N°: 497-19-8 2002).



Şekil 6.4 Toz sodyum karbonat (http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_carbonate,2010)

Sodyum karbonat 851 ^{o}C' de erir (CRC Handbook, 1986; The Merck Index, 1983), > 400 ^{o}C ısıtılırsa ayrışır, bundan dolayı kaynama noktası belirlenememektedir. Sodyum karbonat inorganik bir tuzdur. 20 ^{o}C' deki yoğunluğu 2,532 g/cm^{3}' dür (CAS N°: 497-19-8 2002).

Sodyum karbonat, içeriğinde sodyum karbonat olan minerallerden üretilir. Afrika ve Amerika'daki büyük kaynaklarda ya karbonat veya karbonat ve bikarbonatın molar miktarına eşit karışık bir cevher olan trona olarak bulunur. Bununla birlikte dünyadaki sodyum karbonat üretim kapasitesinin % 70'i amonyağın sodyum klorür çözeltisine eklenmesi işlemi olan Solvay yöntemi

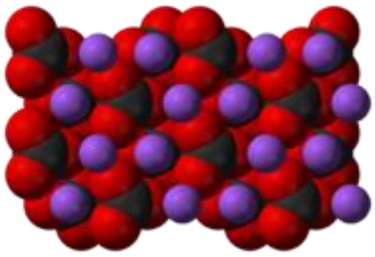
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

(amonyak sodası) ile üretilir. Tüm dünyada 1999 yılında sodyum karbonat'a olan talep yaklaşık 33,4 milyon ton olmuştur (CAS N°: 497-19-8 2002).

Dünya çapında soda külü kullanım alanları:

- Konteynır camı (% 28),
- Düz cam (% 16),
- Kimyasallar (% 18),
- Sabun ve deterjanlar (% 10),
- Metaller ve madencilik endüstrisi (% 3),
- Kağıt hamuru ve kağıt (% 2),
- Diğer (% 16) (CAS N°: 497-19-8 2002).

Sodyum karbonat dekahidrat ($Na_2CO_3.10H_2O$) yirminci yüzyılın başında çamaşır sodası olarak kullanılıyordu. Susuz sodyum karbonat veya başka bir deyişle soda külü ısıtıldığı zaman, sodyum okside parçalandığı için cam endüstrisinde sodyum oksit kaynağı olarak büyük miktarlarda kullanılır (Atkins ve Jones 1997).



Şekil 6.5 Sodyum karbonat yapısı (http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_carbonate, 2010)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

7. DENEYSEL VE KURAMSAL ÇALIŞMALAR

7.1 Numuneler

Deneylerde kullanılan doğal zeolit numuneleri Ankara-Bala-Akvirançarsak (Şabazit), ve Manisa-Gördes (Klinoptilolit) ve Balıkesir-Bigadiç (Klinoptilolit) bölgelerinden elde edilmiştir.

7.1.1 Doğal Şabazit

MTA, 2007 yılında Ankara-Bala-Akvirançarsak civarında dünyada ikinci önemli rezerve sahip sabazit sahası tespit etmiştir. Elde edilen ilk verilere göre yaklaşık 100.000 ton rezerve sahip olduğu belirlenmiştir. Çalışma alanında yer alan zeolit oluşumları, çökelme ortamlarına karşılık gelmektedir (Şahin 2007).

İncelenen örneklerin tümünde yer alan ve genellikle egemen olan zeolit minerali şabazittir (Şahin 2007).

7.1.2 Doğal Klinoptilolit

Türkiye'de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa -Gördes civarındaki M.T.A. ruhsatlı sahasıdır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik kayaç rezervi tespit edilmiştir (Anomim 1996). Ortalama % 70 - 90 arasında klinoptilolit minerali içeren bu saha az miktarda kuvars, feldspat, biyotit ve volkan camı içermektedir (Esenli 1992).

Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye'nin en önemli zeolit yataklanmaları tespit edilmiş olup kolaylıkla işletilebilir nitelikte yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir (Anomim 1996).

7.2 Modifiye (Na^+-, K^+-, Ca^{2+}-, Mg^{2+}-) Numunelerin Hazırlanması

Doğal Klinoptilolit ve şabazit numuneleri öğütücüden geçirildikten sonra parçacık boyutu < 200μm olacak şekilde elenmiştir. Numunelerin bir kısmı 1M

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Ca-, Mg-, Na-, K-klorür çözeltisi ile üç gün boyunca 60^{o}C de karıştırılarak modifiye formları hazırlanmıştır. Çözeltiler her gün değiştirilmiştir. Numuneler yıkandıktan sonra 40^{o}C de kurutulmuştur. Katyon değişmiş numunelerin, doymuş amonyumklorür çözeltisi ile su- buhar atmosferinde 25^{o}C de rehidrasyonu yapılmıştır (Petrova ve ark. 2001).

7.3 Doğal Şabazit, Klinoptilolit ve Modifiye (Na^{+}-, K^{+}-, Ca^{2+}-, Mg^{2+}-) Klinoptilolit Numunelerinin XRF (X-Ray Fluorecence) ile Kimyasal Analizi

Doğal ve modifiye numunelere ait kimyasal bileşenlerin yüzde oranları analizi Rigaku marka ZSX Primus model XRF cihazı ile yapılmıştır (Çizelge 7.1). (DGK: Doğal Gördes klinoptilolit, K^{+}-G-K: K^{+}- Gördes klinoptilolit, Na^{+}-G-K: Na^{+}-Gördes klinoptilolit, Ca^{2+}-G-K: Ca^{2+}-Gördes klinoptilolit, Mg^{2+}-G-K: Mg^{2+}-Gördes klinoptilolit, DBS: Doğal Bala şabazit, DBK: Doğal Bigadiç klinoptilolit)

Çizelge.7.1 Doğal Şabazit, Klinoptilolit ve modifiye klinoptilolit formlarına ait oksit içerikleri

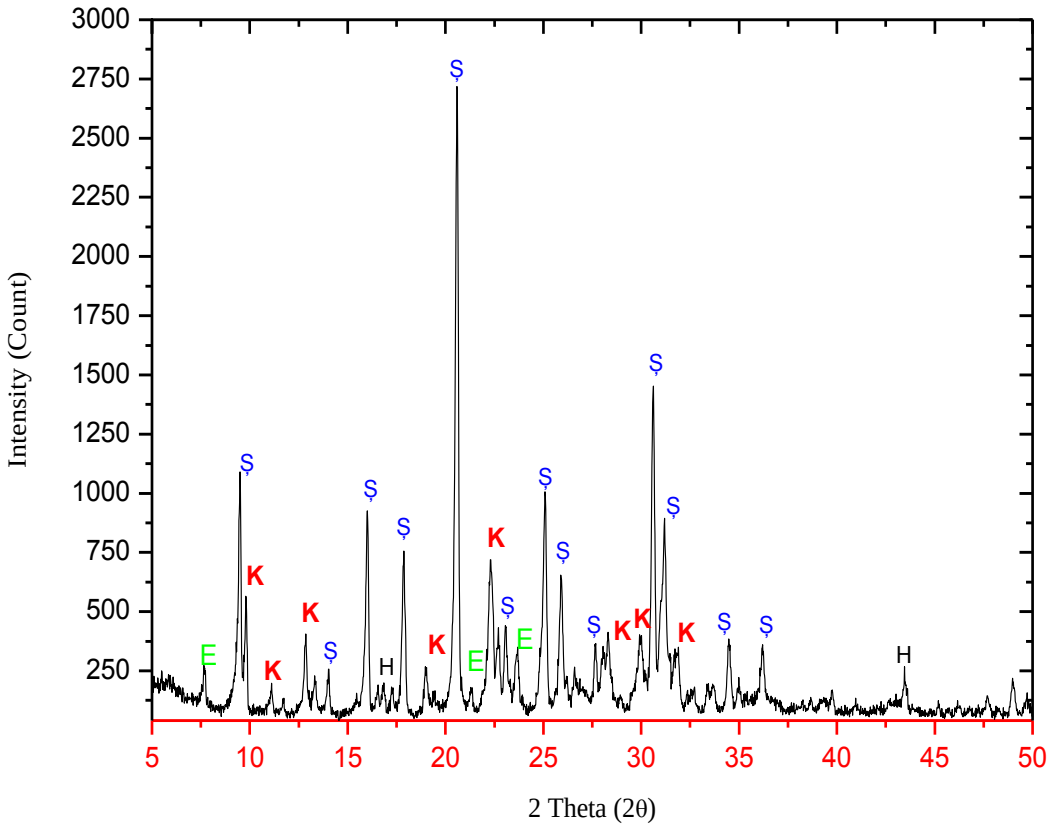
Oksit Türü (%)	DGK	K^{+}-G-K	Na^{+}-G-K	Ca^{2+}-G-K	Mg^{2+}-G-K	DBS	DBK
SiO_2	70,46	67,99	68,63	64,93	62,42	57,34	68,74
Al_2O_3	12,20	11,24	11,49	10,92	10,40	13,02	12,93
Na_2O	0,84	0,29	5,15	0,50	0,58	1,80	0,79
MgO	0,81	0,41	0,52	0,56	5,17	2,90	0,80
K_2O	4,74	11,31	3,96	3,97	4,06	1,38	3,12
CaO	2,19	0,48	0,65	6,42	1,48	2,48	3,16
Fe_2O_3	1,51	1,24	1,24	1,22	1,15	0,84	1,33
H_2O	6,78	5,80	7,23	9,73	13,45	19,70	8,64
Toplam	99,53	98,76	98,87	98,25	98,71	99,46	99,51

7.4 Doğal Şabazit, Klinoptilolit ve Modifiye (Na^{+}-, K^{+}-, Ca^{2+}-, Mg^{2+}-) Klinoptilolit Numunelerinin XRD (X-Ray Diffraction) ile Minerolojik Analizi

Doğal ve modifiye numunelere ait XRD minerolojik analizleri Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezinde, Rigaku marka Rint 2200 model XRD cihazı ile yapılmıştır. Bu cihaz, çalışma voltajı 40 kV ve çalışma akımı 30 mA olan Cu-Kα_1 X-ışınları tüpüne sahiptir. Kullanılan X-ışınlarının dalgaboyu

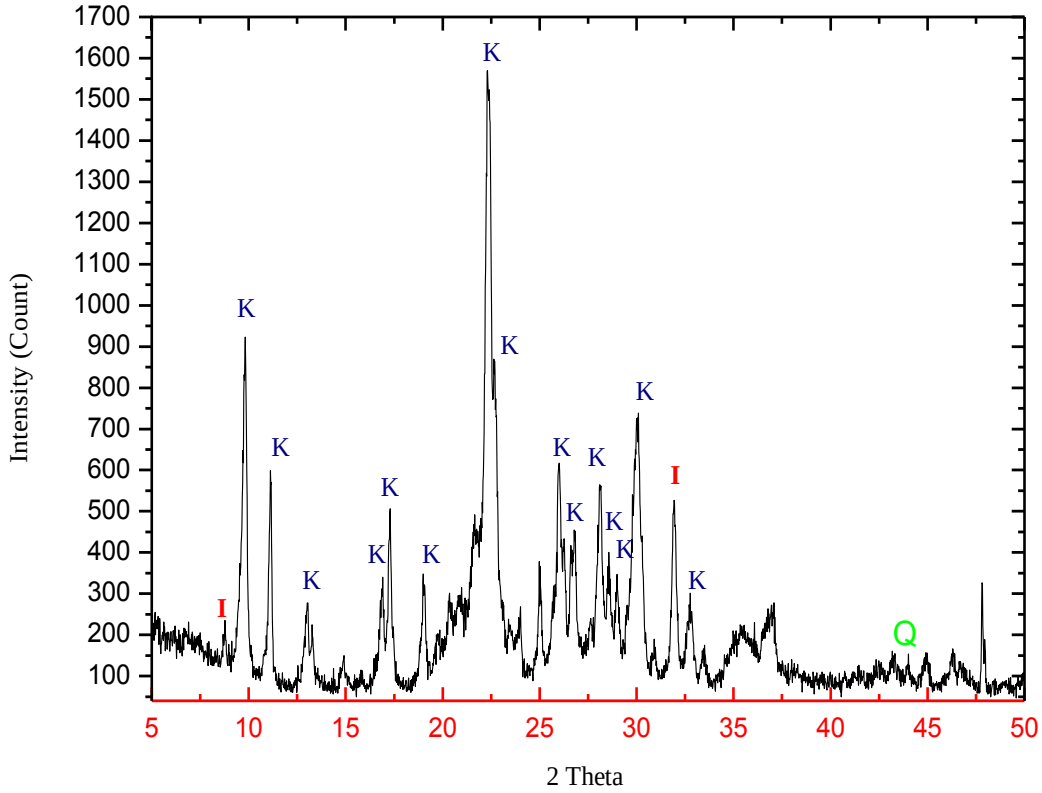
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

1,54059Å dur. Kırınım desenleri, 0,2 derece/dakika tarama hızında, 5-50^{o} derece tarama aralığında elde edilmiştir.

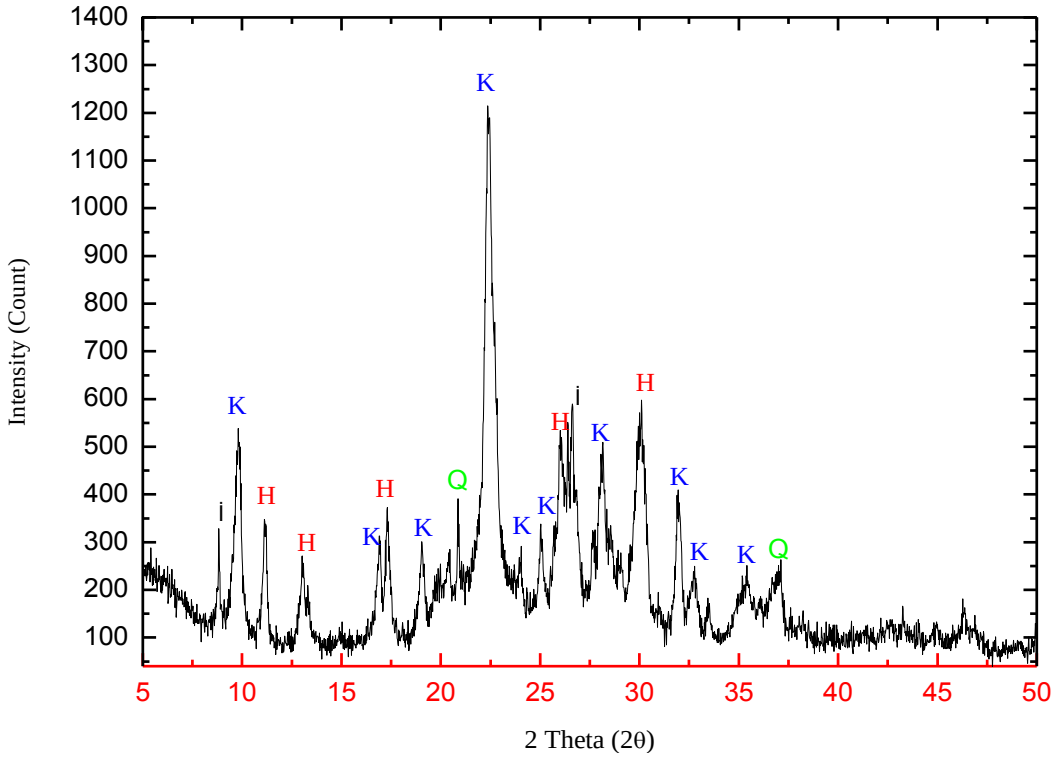


Şekil 7.1 Doğal Şabazitin XRD analizi (Ş-şabazit; K-klinoptiloltit; H-höylandit; E-eriyonit)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 7.2 Doğal Gördes Klinoptilolitinin XRD analizi (K-Klinoptilolit; I-illit; Q-kuartz)



Şekil 7.3 Doğal Bigadiç Klinoptilolitinin XRD analizi (K-klinoptilolit; H-höylandit; İ-illit; Q-kuartz)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Çizelge 7.3 Numunelere ait birim hücre parametreleri

	Hesaplanan birim hücre parametreleri	**Literatürden alınan birim hücre parametreleri (Bish ve Ming 2001)**
DGK (Monoklinik yapı)	a= 17.69, b=17.86, c= 7.42 β= 116.34, V= 2103.20 $Å^3$	a=17.62-17.74, b=17.81-18.05, c=7.39-7.53, β=116.13°-116.90° V= 2094.12 $Å^3$
DBK (Monoklinik yapı)	a= 17.77, b=17.92, c= 7.51 β= 116.34, V= 2103.20 $Å^3$	a=17.62-17.74, b=17.81-18.05, c=7.39-7.53, β=116.13°-116.90° V= 2094.12 $Å^3$
DBS (Hegzagonal)	a= 13.67, c= 14.51, V=2351.81 $Å^3$	a= 13.69-13.86, c= 14.80-15.42, V=2466.93 $Å^3$

7.5 Doğal Zeolitlerin SEM Görüntüleri

Doğal numunelere ait SEM görüntüleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Carl Zeiss Ultra Plus marka FESEM model taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri Ek 1, 2, 3'de verilmiştir.

Doğal şabazit numunesine ait görüntüden ana mineral kaynağının şabazit ve ona eşlik eden minerallerin klinoptilolit ve eriyonit olduğu açıkça görülmektedir. Doğal klinoptilolit numunelerine ait görüntülerden de ana mineral kaynağının klinoptilolit olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar XRD analizinden elde edilen sonuçlar ile uyumludur.

7.6 Doğal Şabazit, Klinoptilolit ve Modifiye (Na^+-, K^+-, Ca^{2+}-, Mg^{2+}-) Klinoptilolit Numunelerinin Köpürebilme Karakteristikleri

Doğal zeolit numunelerinin köpürebilme davranışlarını değerlendirebilmek için 200 μm altına elenen numuneler 227 °C/saat ısıtma hızı ile 1200 °C (doğal şabazit numunesi) ve 1300 °C'de (doğal ve modifiye klinoptilolit numuneleri) 15

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

dk yüksek sıcaklık fırınında bekletilmiştir ve oda sıcaklığına kadar fırın içinde soğumaya bırakılmıştır.

Doğal toz numunelerin yoğunluklarının tayini piknometre yöntemi ile yapılmıştır. Bu yöntemde maddenin iyi ıslanmasını sağlayan ve hava kabarcıklarının tutulmasına engel olan toluen kullanılır. Yoğunluğu saptanacak numune toz haline getirildikten sonra 150^{o}C'de 16 saat süreyle ısıtılır. Kurutulmuş örnekler 100 cm^{3}'lük piknometre içine konularak toluenle piknometrenin işaret çizgisine kadar tamamlanır:

a: Piknometrenin kütlesi,

c: Zeolit numunesinin kütlesi,

d: Saf sıvının yoğunluğu,

e: (Piknometre + Zeolit + Sıvı) kütlesi,

100- [e-(a+c)]/d: numune hacmi (V),

olmak üzere:

$$\text{Numune yoğunluğu } (\rho_{\rho}) = c / V \qquad (7.1)$$

ifadesiyle hesaplanır (Yörükoğulları 1985).

Fırınlanmış numuneler düzgün olarak sulu hızar yardımı ile belirli boyutlarda kesilmiştir. Yüzeylerin düzgünlüğü iki köşegen boyunca cetvel kullanılarak kontrol edilmiştir. Sapmalar aşındırılarak giderilmiştir. Düzgün olarak kesilen numunelerin yoğunlukları kütle/hacim prensibi kullanılarak elde edilmiştir (TS EN 678).

Fırınlanmış numunelerin yığın yoğunlukları ile fırınlanmamış toz numunelerin yoğunlukları karşılaştırılmıştır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Çizelge 7.4 Numunelerin Köpürebilme karakteristikleri

	% [1]İçerik CaO+MgO; Na_2O+K_2O; $SiO_2+Al_2O_3$	**$\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3}$**	**$\frac{[2]RO+R_2O}{SiO_2+Al_2O_3}$**	**$\frac{SiO_2}{RO+R_2O}$**	**[3]Mineral Kompozisyonları**	**Fırınlanmamış Toz Numunelerin Yoğunlukları kg/m^3**	**Fırınlanmış Numunelerin Yoğunlukları kg/m^3**
DBS	5,38; 3,18; 70,36	0,0764	0,121	6,1	Şbz, Kln, Hyl, Er	211	098 (1200 ^oC)
DBK	3,96; 3,916; 81,68	0,048	0,112	7,47	Kln, Hyl, İ, K	228	115 (1300 ^oC)
DGK	3,009; 5,593; 82,674	0,036	0,121	6.99	Kln, İ, K	224	130 (1300 ^oC)
K^+-G-K	0,896; 11,605; 79,24	0,011	0,173	4,93	Kln, İ, K	270	170 (1300 ^oC)
Na^+-G-K	1,177; 9,114; 80,12	0,014	0,143	5,95	Kln, İ, K	256	165 (1300 ^oC)
Ca^{2+}-G-K	6,988; 4,477; 75,86	0,092	0,167	5,12	Kln, İ, K	249	156 (1300 ^oC)
Mg^{2+}-G-K	6,653; 4,649; 72,83	0,091	0,170	5,01	Kln, İ, K	255	161 (1300 ^oC)

[1]Çizelge 7.1'deki kimyasal analiz sonuçlarına uygun olarak oksit içerikleri
[2]$RO + R_2O = CaO + MgO + Na_2O + K_2O$
[3]Şbz-şabazit; Kln-klinoptilolit; Hyl-höylandit; Er-eriyonit; K-kuartz; İ-illit

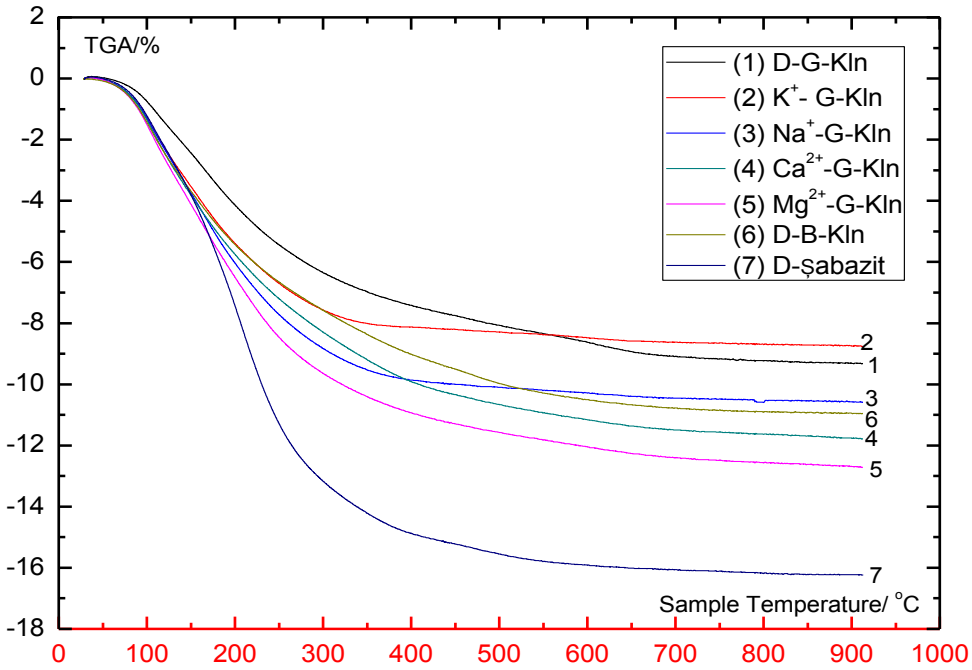
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

7.7 Doğal Şabazit, Klinoptilolit ve Modifiye (Na^+-, K^+-, Ca^{2+}-, Mg^{2+}-) Klinoptilolit Numunelerinin Isıl Analizleri (TGA, DTA ve DTG)

Termoanalitik teknikler zeolitlerin hem ısıl davranışı hem de mekanizması hakkında bilgi sağlar. Bu çalışmada TGA ve DTA gibi termoanalitik teknikler kullanılarak farklı kimyasal kompozisyonlara sahip doğal ve modifiye numunelerin ısıl özelliklerinin bir incelemesi yapılmıştır.

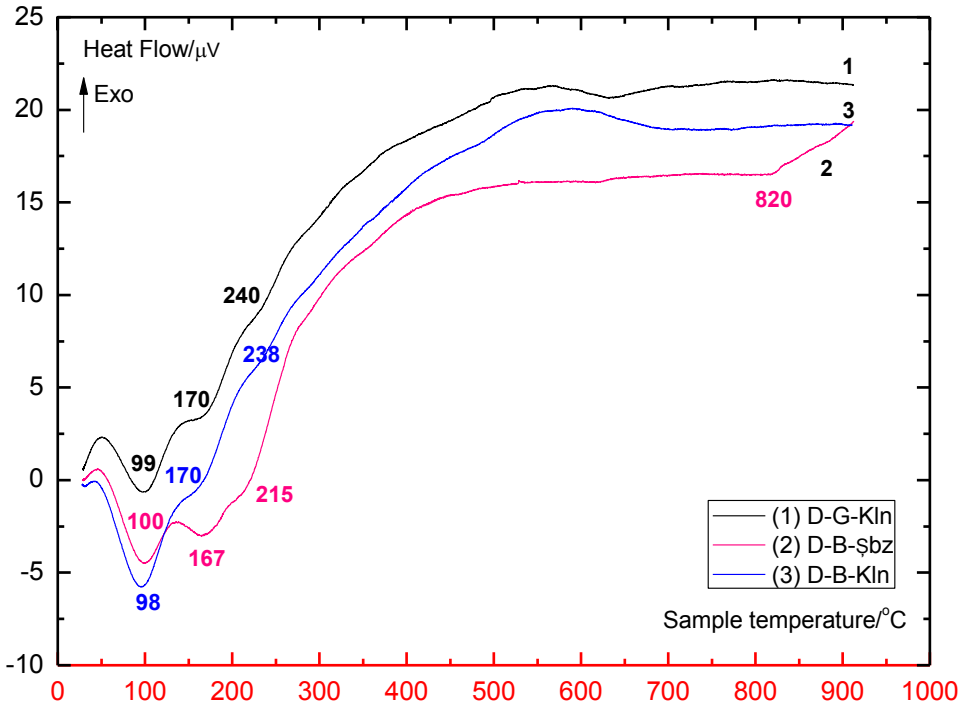
Doğal ve modifiye numunelerin TGA (termogravimetrik), DTA (diferansiyel termal) analizleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesinde bulunan Setaram marka Setsys Evolution 1750 model cihazı ile 1600 ^oC'lik rod kullanılarak, 10 ^oC/dak ısıtma hızında, alümina (Al_2O_3) referansı kullanılarak ve 40 ml/dak azot (N_2) akış hızında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde yaklaşık 28 mg numune kullanılmıştır.

Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre bütün numunelerin TG eğrileri düzgün bir kütle kaybı göstermektedir. 900 ^oC ye kadar meydana gelen toplam kütle kayıpları içinde en yüksek değer % 16,21 ile doğal şabazit numunesine aittir. Modifiye Gördes Klinoptilolit numunelerine ait toplam su içeriklerinin K^+<Na^+<Ca^{2+}<Mg^{2+}-form sırasında arttığı görülmektedir.



Şekil 7.4 Doğal ve modifiye numunelerin TGA analizi

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

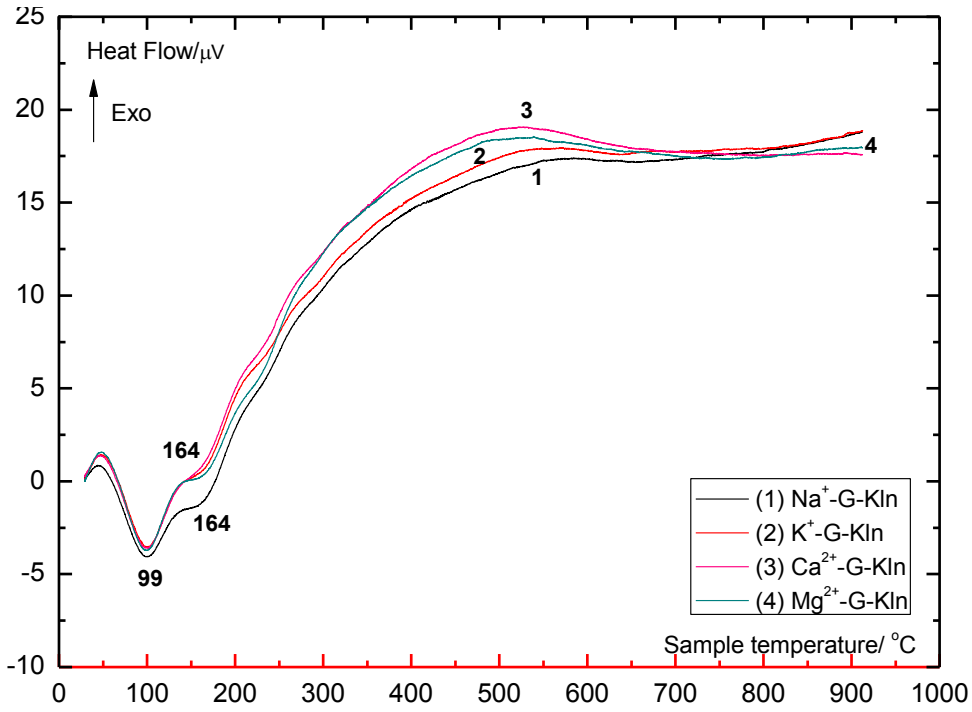


Şekil 7.5 Doğal numunelerin DTA analizi

Doğal numunelere ait termogravimetrik analiz sonuçlarına göre; şabazit için 30-140 ^{o}C arasındaki birinci pik yaklaşık % 3,30; 140-200 ^{o}C arasındaki ikinci pik yaklaşık % 4,19; 200-270 ^{o}C arasındaki üçüncü pik yaklaşık % 4,73 kütle kaybı göstermektedir. 270-900 ^{o}C arasındaki kütle kaybı yavaş olup yaklaşık % 3,96'dır. Doğal Gördes klinoptilolit için 30-140 ^{o}C arasındaki birinci pik yaklaşık % 2,15; 140-200 ^{o}C arasındaki ikinci pik yaklaşık % 2,02; 200-270 ^{o}C arasındaki üçüncü pik yaklaşık % 1,70 kütle kaybı göstermektedir. 270-900 ^{o}C arasındaki kütle kaybı yavaş olup yaklaşık % 3,48'dir. Doğal Bigadiç klinoptilolit 30-140 ^{o}C arasındaki birinci pik yaklaşık % 3,30; 140-200 ^{o}C arasındaki ikinci pik yaklaşık % 2,14; 200-270 ^{o}C arasındaki üçüncü pik yaklaşık % 1,61 kütle kaybı göstermektedir. 270-900 ^{o}C arasındaki kütle kaybı yavaş olup yaklaşık % 3,89'dir.

Doğal şabazitin DTA eğrisinde yaklaşık 820 ^{o}C de endotermik olarak ilerleyen bir pik gözlenmektedir. Bu, yapının bu sıcaklık civarında bozulması ile ilgili olup doğal klinoptilolit numunelerinde böyle bir davranış gözlenmemiştir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 7.6 Modifiye Gördes klinoptilolit numunelerinin DTA analizleri

Modifiye klinoptilolit numunelerine ait termogravimetrik analiz sonuçlarına göre;. K^+-klinoptilolit 30-140 ^oC arasındaki birinci pik yaklaşık % 3,12; 140-200 ^oC arasındaki ikinci pik yaklaşık % 2,27; 200-270 ^oC arasındaki üçüncü pik yaklaşık % 1,70 kütle kaybı göstermektedir. 270-900 ^oC arasındaki kütle kaybı yavaş olup yaklaşık % 1,65'dır. Na^+-klinoptilolit 30-140 ^oC arasındaki birinci pik yaklaşık % 3,28; 140-200 ^oC arasındaki ikinci pik yaklaşık % 2,77; 200-270 ^oC arasındaki üçüncü pik yaklaşık % 2,19 kütle kaybı göstermektedir. 270-900 ^oC arasındaki kütle kaybı yavaş olup yaklaşık % 2,35'dir. Ca^{2+}-klinoptilolit 30-140 ^oC arasındaki birinci pik yaklaşık % 3,40; 140-200 ^oC arasındaki ikinci pik yaklaşık % 2,38; 200-270 ^oC arasındaki üçüncü pik yaklaşık % 1,91 kütle kaybı göstermektedir. 270-900 ^oC arasındaki kütle kaybı yavaş olup yaklaşık % 4,05'dır. Mg^{2+}-klinoptilolit 30-140 ^oC arasındaki birinci pik yaklaşık % 3,63; 140-200 ^oC arasındaki ikinci pik yaklaşık % 2,91; 200-270 ^oC arasındaki üçüncü pik yaklaşık % 2,54 kütle kaybı göstermektedir. 270-900 ^oC arasındaki kütle kaybı yavaş olup yaklaşık % 3,80'dir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Çizelge 7.5 Numunelere ait toplam su kayıpları

Numune	30-140 °C su kaybı (%)	140-200°C su kaybı (%)	200-270°C su kaybı (%)	270-900°C su kaybı (%)	Toplam su kaybı (%)
DBS	3,30	4,19	4,73	3,96	16,18
DBK	3,30	2,14	1,61	3,89	10,94
DGK	2,15	2,02	1,70	3,48	9,35
K^+-G-K	3,12	2,27	1,70	1,65	8,74
Na^+-G-K	3,28	2,77	2,19	2,35	10,59
Ca^{2+}-G-K	3,40	2,38	1,91	4,05	11,74
Mg^{2+}-G-K	3,63	2,91	2,54	3,80	12,88

7.8 Doğal Şabazit ve Klinoptilolit Numunelerinin Yüksek Sıcaklıkta Köpürebilme Özelliklerinin İncelenmesi için Yapılan Ön Çalışma

Zeolitin yüksek sıcaklıklarda köpürme özelliklerinin incelenmesi amacı ile doğal numuneler üzerinde erime sıcaklıklarının belirlenmesi için 1000-1300 °C arasında ön bir çalışma yapılmıştır. Daha sonra yaklaşık ergime sıcaklıkları belirlenen numunelerin ısıl mikroskop yardımı ile sinterlenme, yumuşama ve ergime sıcaklıkları tayin edilmiştir.

Her bir doğal numuneden 5 g porselen krozelere tartılmıştır. Daha sonra yüksek sıcaklık fırınında 100 °C h^{-1} ısıtma hızı ile sırasıyla 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250 ve 1300 °C ye kadar ısıtılmıştır. Numuneler bu sıcaklarda 30 dakika bekletilmiştir ve fırın içinde oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 7.7 Doğal numunelerin (B-Şab:Bala şabazit; B-Kln: Bigadiç klinoptilolit; G-Kln: Gördes Klinoptilolit) 1000-1300 ^{o}C arasında ısıl uygulamadan sonraki görüntüleri

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

7.9 SiC'lerin Tane Boyut Dağılımı Analizleri

Köpürtücü madde olarak kullanılan SiC'lerin tane boyut dağılımı analizleri (Lazer Tekniği ile) Seramik Araştırma Merkezinde bulunan Malvern marka HYDRO2000G model cihaz ile yapılmıştır.

Çizelge.7.6 SiC'lerin tane boyut dağılımı

	d10 (μm)	**d50(μm)**	**d90(μm)**
01	50.54	76.44	115.67
02	39.79	55.19	76.82
03	32.75	45.71	64.11
04	22.92	34.73	52.117
05	16.192	20.08	28.45
06	48.46	67.62	94.11
07	39.22	54.46	76.06
08	31.26	44.64	63.82
09	23.24	36.78	57.01
10	14.35	22.33	34.54

7.10 Isı Mikroskobu Analizleri

Isı mikroskobu bir numunenin sıcaklığa bağlı olarak deformasyon ve ergime davranışlarını göstermektedir. Bu davranışlar esnasında taban açısı, köşe açısı, genişlik değişimi, yükseklik değişimi ve alan değişimi verileri elde edilmekte ve bunlar sıcaklığın fonksiyonu olarak grafik haline dönüştürülmektedir (Kara ve Turan 2004).

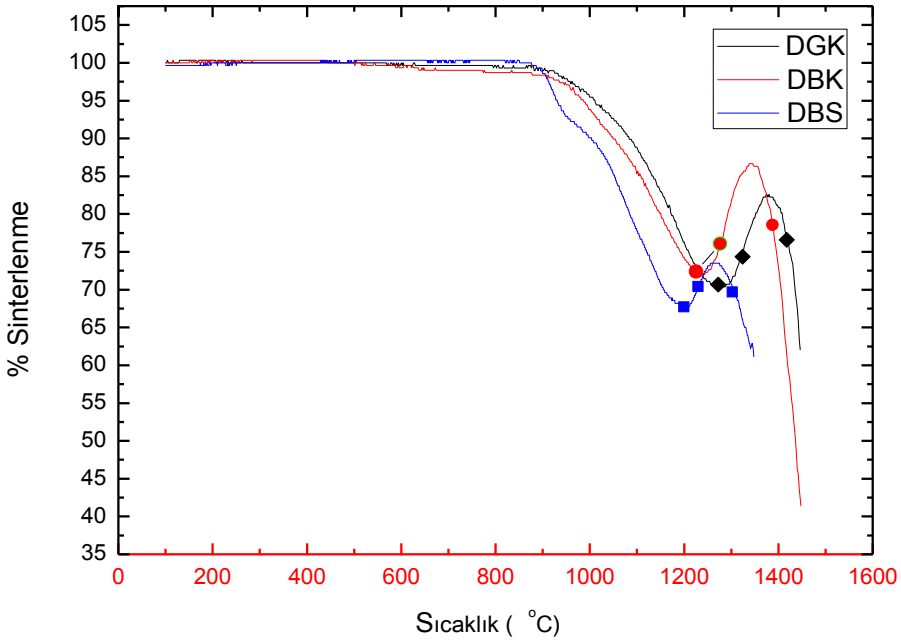
7.10.1 Doğal şabazit, klinoptilolit ve modifiye (Na^{+}-, K^{+}-, Ca^{2+}-, Mg^{2+}-) klinoptilolit numunelerinin ısı mikroskobu analizleri

Numunelere ait ısı mikroskobu analizleri Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezinde bulunan MISURA HSM ODHT 1600-80^{o} marka ısı

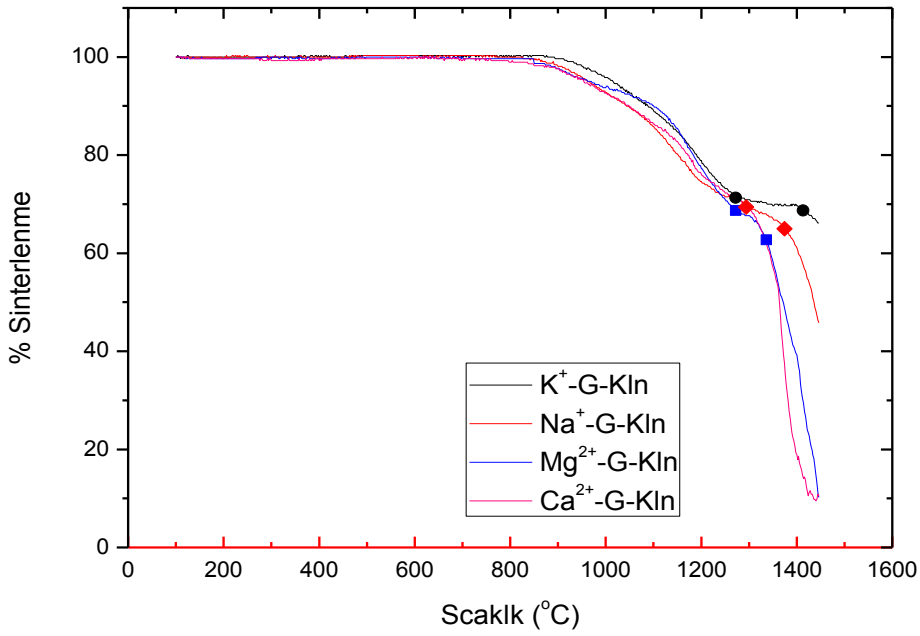
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

mikroskobu cihazı ile yapılmıştır. 3 mm yüksekliğinde ve 2 mm çapında hazırlanan numuneler 20 ^{o}C/dak hız ile 1450 ^{o}C ye kadar ısıtılmıştır.

Doğal ve modifiye numunelere ait ısı mikroskobu analizleri Şekil 7.8 ve 7.9'da verilmiştir.



Şekil 7.8 Doğal numunelerin ısı mikroskop grafikleri

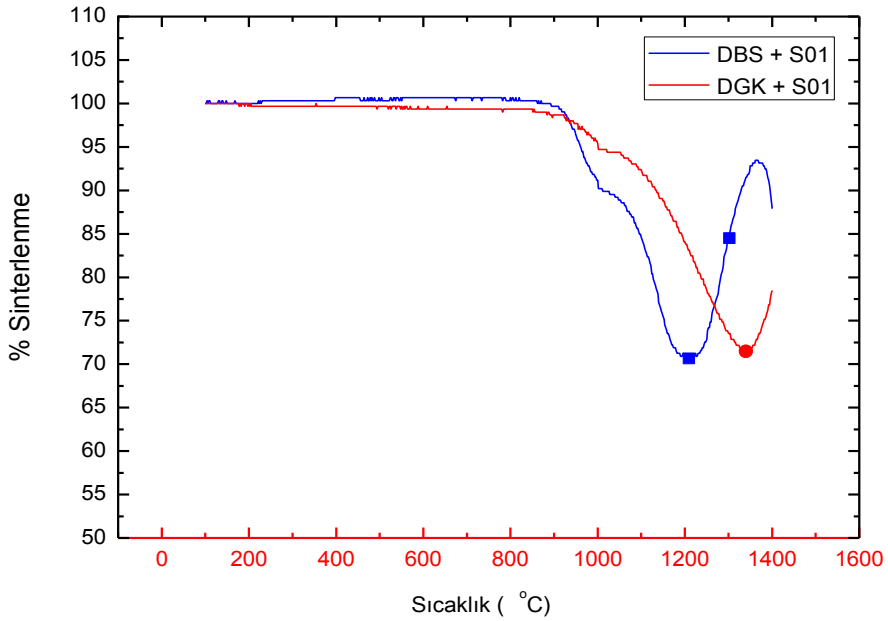


Şekil 7.9 Modifiye Gördes Klinoptilolit numunelerin ısı mikroskop grafikleri

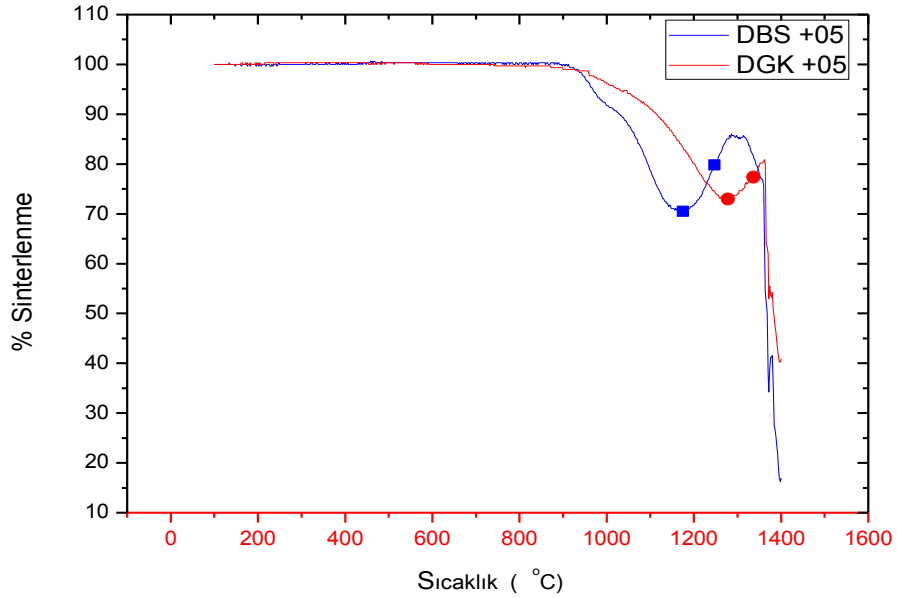
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

7.10.2 Doğal şabazit, doğal klinoptilolit ile 01, 05 karışımlarının ısı mikroskobu analizleri

DBS+01, DGK+01 ve DBS+05, DGK+05 karışımlarına ait ısı mikroskobu analizleri Şekil 7.10 ve 7.11'de verilmiştir.



Şekil 7.10 Doğal Bala Şabazit ve doğal Gördes klinoptilolit numunelerinin 01 kodlu SiC ile karışımlarının ısı mikroskop grafikleri



Şekil 7.11 Doğal Bala Şabazit ve doğal Gördes klinoptilolit numunelerinin S05 SiC ile karışımlarının ısı mikroskop grafikleri

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Isı mikroskobu grafikleri köpük malzeme üretiminde yumuşama sıcaklığının belirlenmesinde bize bilgi sağlamaktadır. Böylece köpük malzeme üretiminde hangi malzeme ile hangi maksimum sıcaklıkta çalışılacağı belirlenmiştir. Buna göre numunelere ve karışımlara ait sinterlenme, yumuşama, ergime sıcaklıkları ve hacim genleşmesi yüzdeleri Çizelge 7.7'de verilmiştir. Bu sonuçlardan en düşük yumuşama sıcaklığı değerinin 1229 ^{o}C ile DBS numunesine ve en yüksek hacim genleşmesi değerinin 22,7 % ile DBS+01 karışımına ait olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 7.7 Isı mikroskobu ile belirlenen karakteristik sıcaklıklar (^{o}C) ve % hacim genleşmeleri

	Sinterlenme Sıcaklığı (^{o}C)	**Yumuşama Sıcaklığı (^{o}C)**	**Ergime Sıcaklığı (^{o}C)**	**Hacim Genleşmesi %**
DBS	1195	1229	1302	5,6
DBK	1225	1280	1387	14,8
DGK	1272	1323	1417	12,6
K^{+}-Gördes-Kln	1276	-	1413	-
Na^{+-}-Gördes-Kln	1366	-	-	-
Ca^{2+}-Gördes-Kln	1272	-	1343	-
Mg^{2+}-Gördes-Kln	1301	-	1350	-
DBS+S01	1210	1300	-	22,7
DGK+S01	1338	-	-	-
DBS+S05	1172	1248	-	15,3
DGK+S05	1280	1332	-	7,9

7.11 Köpük Malzeme Üretimi İçin Ham Maddelerin Hazırlanması

Köpük malzeme üretimi için ham maddelerin hazırlanmasında iki farklı yol kullanılmıştır. Bunlardan birincisi farklı parçacık boyutuna sahip SiC'lerin doğal şabazit ve doğal klinoptilolit maddeleri ile karıştırılmasından, ikincisi ise doğal klinoptilolitin (Manisa-Gördes) NaOH veya Na_2CO_3 ile karıştırılmasından elde edilmiştir. Bu karışımlar ısıya dayanıklı kaplar içine koyularak farklı sıcaklıklarda fırınlanmışlardır.

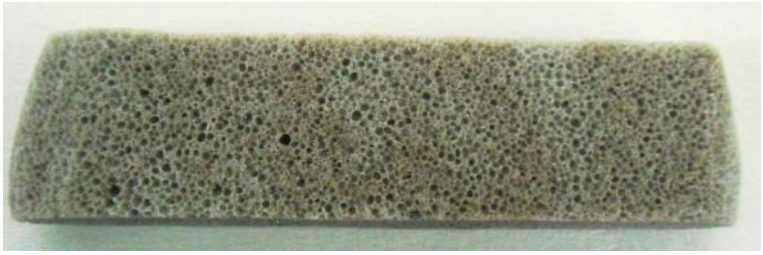
7.11.1 SiC karışımlarından köpük malzeme üretimi

Doğal numuneler önce 200µm altına elenmiştir. Daha sonra farklı parçacık boyutuna sahip SiC (01, 02, 03, 04, 05, 06, 07, 08, 09, 10) köpürtücü maddesi ile

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

karıştırılmıştır. Karıştırılan numuneler ısıya dayanıklı kaplara dökülmüştür. Doğal klinoptilolit karışımları ~ 1300 ^{o}C ve doğal şabazit karışımları ~ 1200 ^{o}C de yaklaşık 1 saat yüksek sıcaklık fırınında bekletilmiştir. Modifiye klinoptilolit formları sadece 05 kodlu SiC ile karıştırılmıştır ve bu karışımlar da ~ 1300 ^{o}C de 1 saat yüksek sıcaklık fırınında bekletilmiştir. Numuneler fırın içinde oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır.

Elde edilen gözenekli yapıdaki malzemeler fiziksel ve fiziko-mekaniksel özelliklerinin belirlenmesi amacı ile istenilen ebatlarda kesilmiştir.



Şekil 7.12 10 cm uzunluğundaki köpük malzeme

7.11.2 NaOH veya Na_2CO_3 karışımlarından köpük malzeme üretimi

Bu bölümün amacı, doğal zeolit kullanılarak düşük sıcaklıklarda (800 ^{o}C' ye kadar) gözenekli ve hafif malzemeler üretmektir.

Doğal Gördes ve Bigadiç klinoptilolit numuneleri 200μm altına elendikten sonra alkali içeriğini arttırmak amacı ile (Mueller ve ark. 2008) Merck marka NaOH veya Na_2CO_3 maddeleri (% 99,9 saflıkta) ile karıştırılmıştır. Karıştırılan numuneler ısıya dayanıklı kaplara dökülmüştür. Bu karışımlar ~ 800 ^{o}C' de yaklaşık 1 saat yüksek sıcaklık fırınında bekletilmiştir. Numuneler fırın içinde oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır.

Elde edilen gözenekli yapıdaki malzemeler fiziksel ve fiziko-mekaniksel özelliklerinin belirlenmesi amacı ile istenilen ebatlarda kesilmiştir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

7.12 Köpük Malzemelerin Eğilme Dayanımları

Elde edilen köpük malzemelerin eğilme dayanımı ölçümleri GABBRIELLI marka CR5 model mukavemet cihazı ile yapılmıştır. 10 cm uzunluğundaki köpük numune kenarlardan 1'er cm desteklerden taşacak şekilde yerleştirilir. Cihaz numune üzerine saniyede $1N/(mm)^2$ lik sabit hızla uygulanan yükü kg cinsinden okumaktadır. Ölçümler TS EN ISO 10545-4 standardına göre yapılmıştır. Elde edilen eğilme dayanımı (MPa) değerleri Çizelge 7.7'de verilmiştir.

Doğal zeolit ve NaOH, Na_2CO_3 bileşikleri kullanılarak düşük sıcaklıklarda üretilen köpük malzemelerden 10 cm uzunluğunda elde edilemediğinden, bu malzemelerin eğilme dayanımları belirlenememiştir. DBS-10 karışımından kapalı gözenekli köpük malzeme üretilemediğinden eğilme dayanımı deneyi yapılmamıştır. DGK-01 karışımından hazırlanan numuneden eğilme dayanımı ölçümü için gerekli olan 10 cm uzunluğunda malzeme elde edilemediğinden eğilme dayanımı ölçümü yapılamamıştır.

Çizelge 7.8 SiC içerikli köpük malzemelerin eğilme dayanımları

DBS	**Eğilme Dayanımı (MPa)**	**DGK**	**Eğilme Dayanımı (MPa)**	**DBK**	**Eğilme Dayanımı (MPa)**
01	5,384	**01**	-	**01**	6,469
02	2,454	**02**	6,022	**02**	4,094
03	3,226	**03**	4,318	**03**	3,708
04	1,618	**04**	3,143	**04**	2,944
05	1,258	**05**	2,295	**05**	1,872
06	2,868	**06**	3,900	**06**	5,832
07	4,802	**07**	5,473	**07**	4,121
08	3,462	**08**	5,617	**08**	5,328
09	2,357	**09**	3,000	**09**	2,837
10	-	**10**	1,389	**10**	1,032

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

7.13 Köpük Malzemelerin Basma Dayanımları

Doğal zeolit ve SiC karışımları ile elde edilen köpük malzemelerin basma dayanımları DSİ III. Bölge Müdürlüğü'nde (Eskişehir) gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde FORMTEST marka ALPHA-2-500 model basma dayanımı cihazı kullanılmıştır. Doğal malzemeler ve SiC karışımlarından elde edilen köpük malzemeler 5 cm- 5 cm - 5 cm boyutlarında kesilmiştir. Her bir numune için basma dayanımı testleri ikişer kez tekrarlanmıştır ve elde edilen sonuçların ortalamaları alınmıştır. Elde edilen basma dayanımı (MPa) değerleri Çizelge 7.8'de verilmiştir.

Doğal zeolit ve NaOH, Na_2CO_3 bileşikleri kullanılarak düşük sıcaklıklarda üretilen köpük malzemelerden 5 cm- 5 cm - 5 cm boyutlarında numuneler elde edilemediğinden, bu malzemelerin basma dayanımları belirlenememiştir.

Çizelge 7.9 SiC içerikli köpük malzemelerin basma dayanımları

DBS	**Basma Dayanımı (MPa)**	**DGK**	**Basma Dayanımı (MPa)**	**DBK**	**Basma Dayanımı (MPa)**
01	3,53	**01**	8,76	**01**	5,82
02	1,4	**02**	3,71	**02**	4,70
03	1,2	**03**	4,63	**03**	5,12
04	0,87	**04**	2,73	**04**	1,24
05	0,64	**05**	1,91	**05**	0,48
06	1,42	**06**	5,9	**06**	5,75
07	2,49	**07**	6,2	**07**	4,29
08	2,16	**08**	5,23	**08**	2,37
09	1,24	**09**	3,44	**09**	2,20
10	-	**10**	0,54	**10**	1,41

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

7.14 Köpük Malzemelerin Yığın Yoğunluklarının Belirlenmesi

Yüksek sıcaklıkta doğal ve modifiye zeolit numuneleri kullanılarak elde edilen köpük malzemenin yoğunlukları TS EN 678 standardına göre belirlenmiştir. Deney numuneleri testere ile belirli boyutlarda kesilmiştir. Yüzeylerin düzgünlüğü iki köşegen boyunca cetvel kullanılarak kontrol edilmiştir. Sapmalar aşındırılarak giderilmiştir. Elde edilen yoğunluk (kg/m^3) değerleri Çizelge 7.9'da verilmiştir.

Çizelge 7.10 SiC içerikli köpük malzemelerin yığın yoğunlukları

DBS	**Yığın Yoğunluk kg/m^3**	**DGK**	**Yığın Yoğunluk kg/m^3**	**DBK**	**Yığın Yoğunluk kg/m^3**
01	840	**01**	970	**01**	950
02	620	**02**	780	**02**	770
03	670	**03**	720	**03**	720
04	480	**04**	530	**04**	560
05	460	**05**	460	**05**	450
S06	690	**06**	610	**06**	890
07	810	**07**	840	**07**	820
08	710	**08**	730	**08**	710
09	500	**09**	600	**09**	560
10	-	**10**	290	**10**	260
-	-	**NaOH**	570	**NaOH**	450
-	-	**Na_2CO_3**	1150	**Na_2CO_3**	1180
-	-	**K^+-G-K+05**	340	**-**	-
-	-	**Na^+-G-K +05**	520	**-**	-

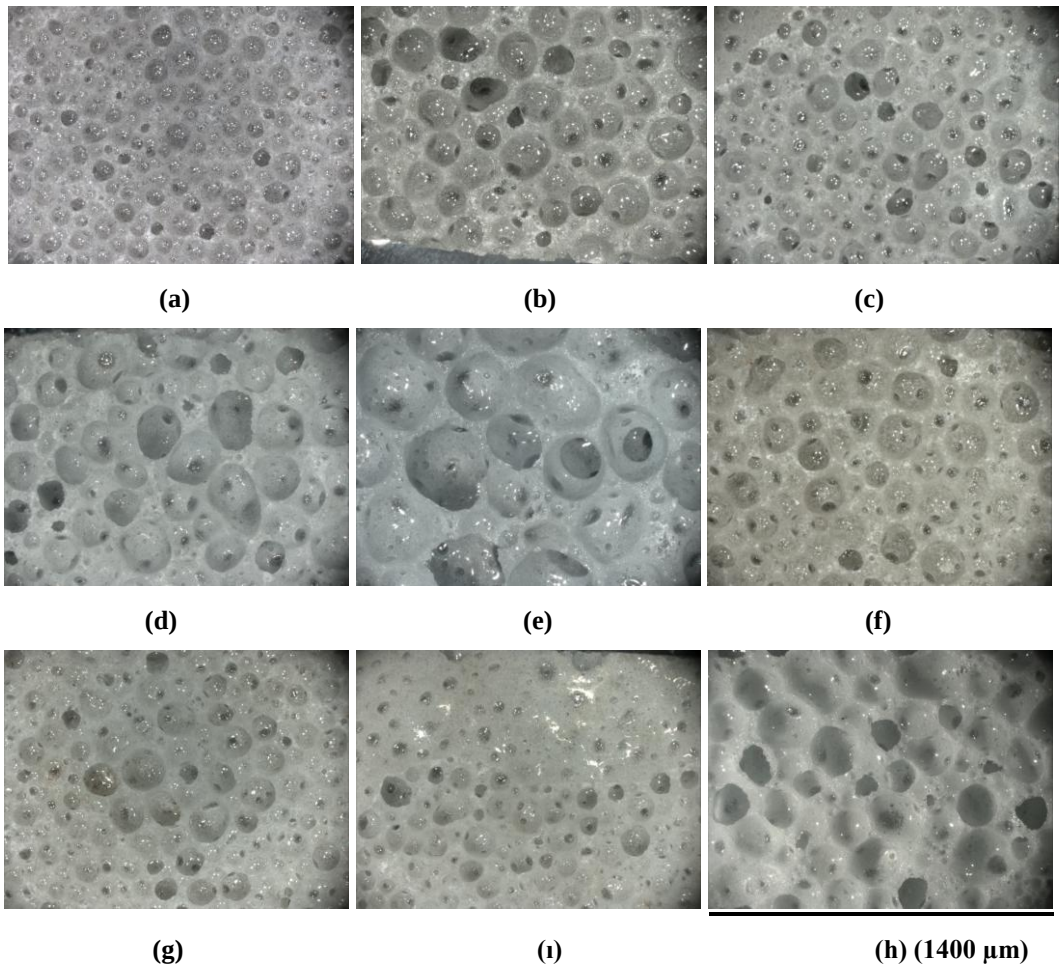
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

7.15 Köpük Malzemelerin Optik Mikroskop Görüntüleri

Silisyum karbür (SiC) ve NaOH veya Na_2CO_3 içerikli karışımlardan elde edilen gözenekli malzemelerin gözenekli yapısının ve ortalama gözenek çapının belirlenmesi amacı ile optik mikroskop görüntüleri elde edilmiştir.

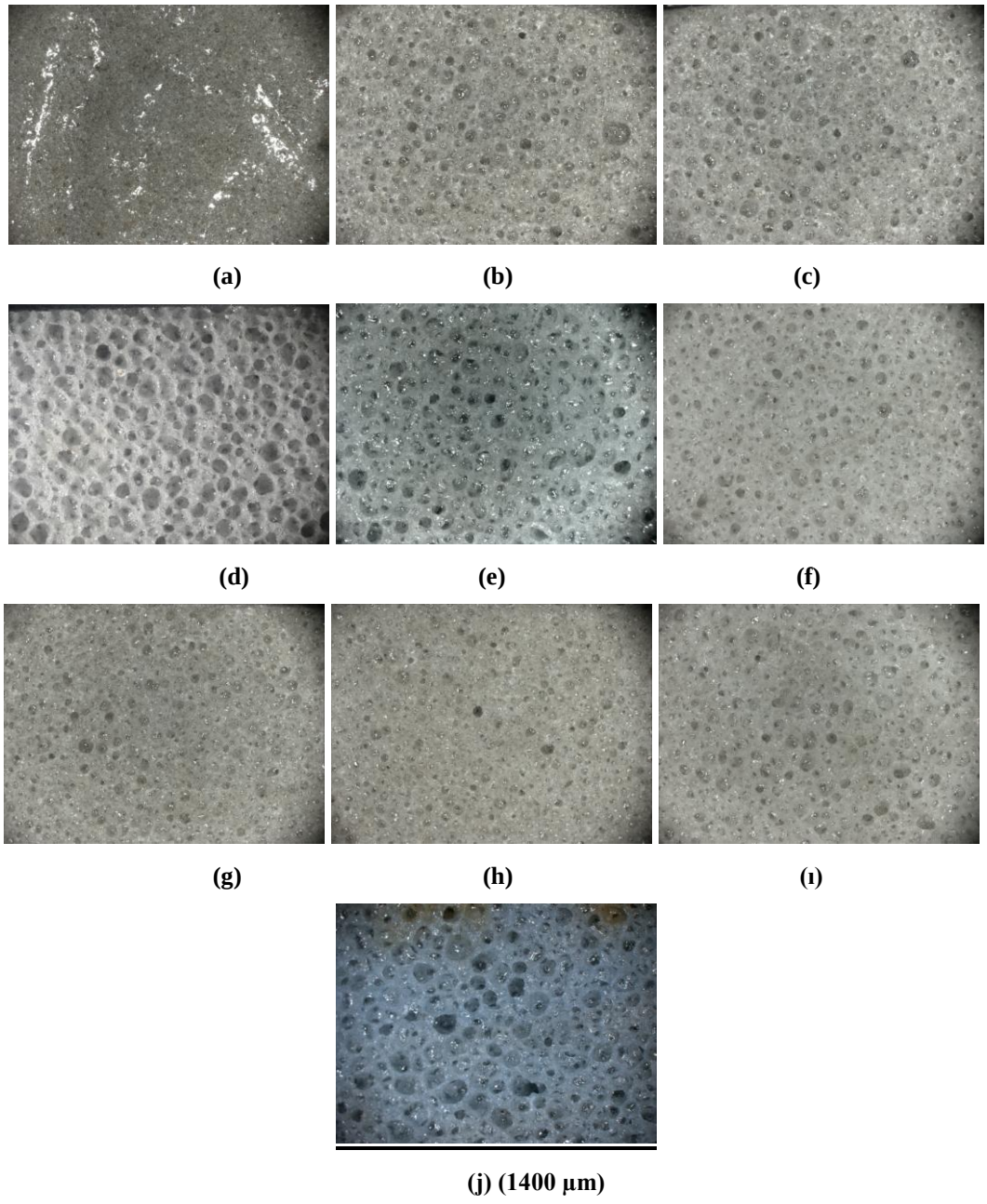
7.15.1 SiC içerikli köpük malzemelerin optik mikroskop görüntüleri

Yüksek sıcaklıklarda elde edilen köpük malzemenin kapalı gözenekliliği LEICA marka MZ16FA model optik mikroskop kullanılarak gözlemlenmiştir. Elde edilen görüntülere göre bütün numunelerin kapalı gözenekliliğe sahip olduğu belirlenmiştir.



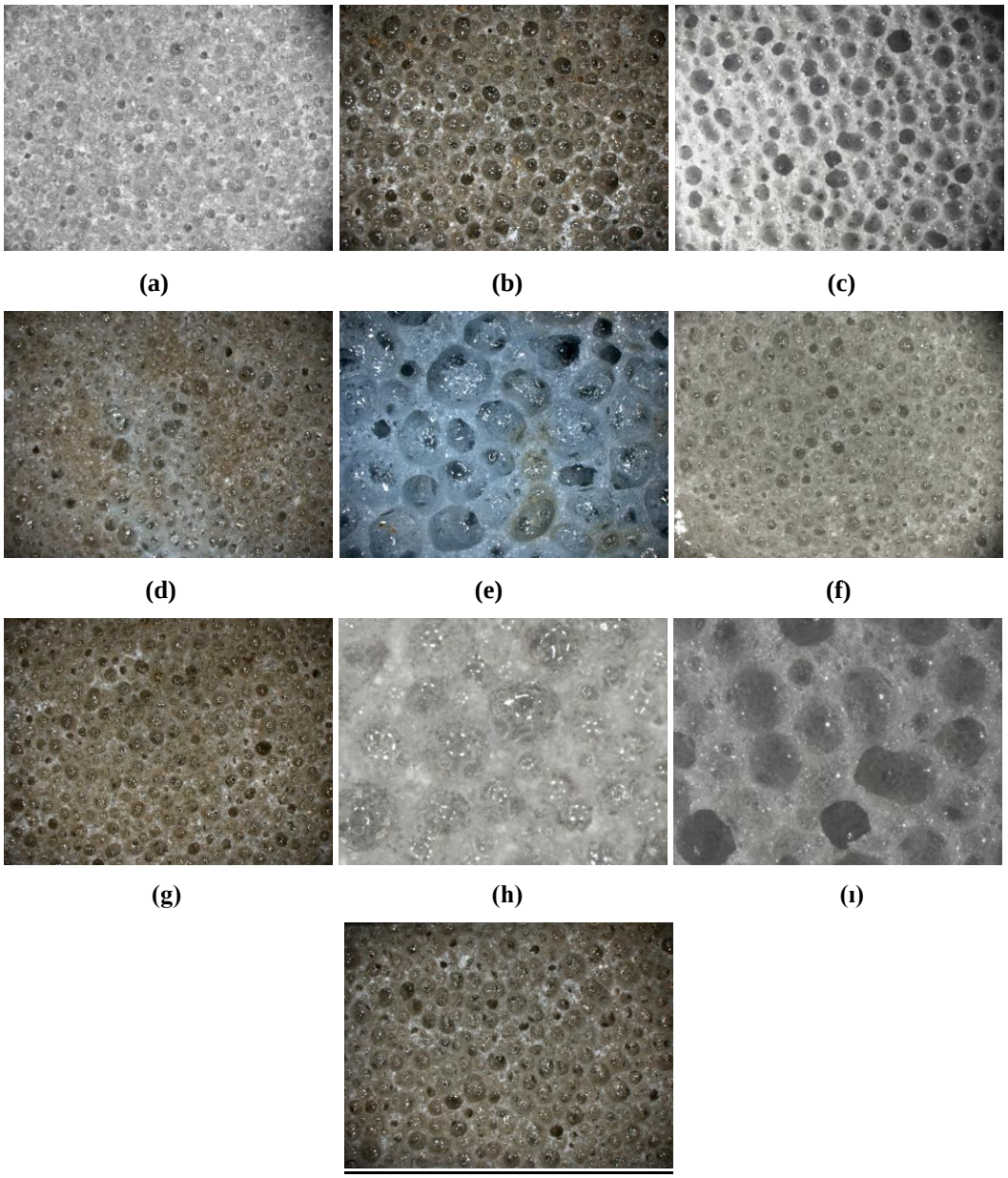
Şekil 7.13 Doğal Şabazit+01(a); 02 (b); 03(c); 04 (d);05(e); 06 (f);07(g);08 (h); 09 (ı);

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



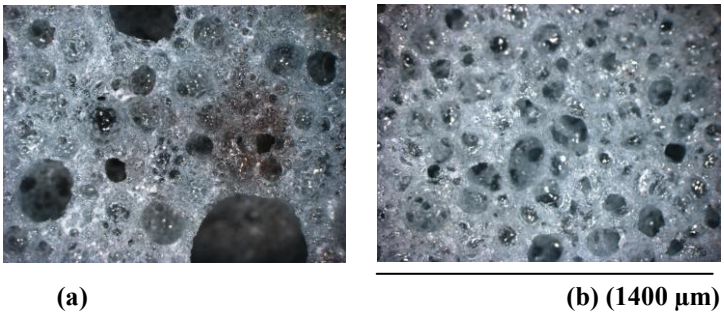
Şekil 7.14 Doğal Gördes Klinoptilolit+01(a); 02 (b); 03(c); 04 (d); 05(e); 06 (f); 07(g); 08 (h); 09 (ı); 10 (j);

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



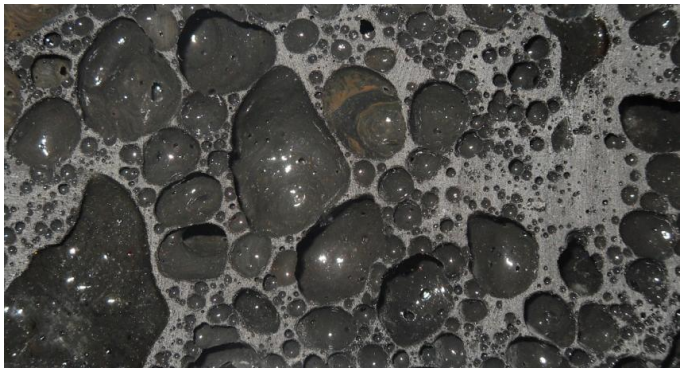
Şekil 7.15 Doğal Bigadiç Klinoptilolit+01(a); 02 (b); 03(c); 04 (d); 05(e); 06 (f); 07(g);08(h); 09(ı); 10 (j)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

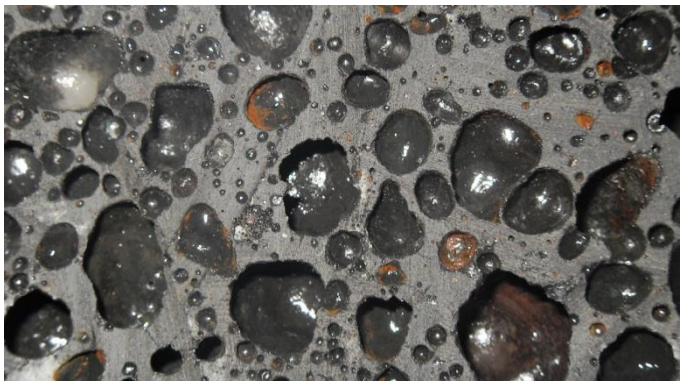


(a) **(b) (1400 µm)**

Şekil 7.16 K^+-Gördes klinoptilolit+ 05 (a), Na^+-Gördes klinoptilolit+ 05 karışımlarından elde edilen köpük malzemeler



Şekil 7.17 Ca^{2+}- Gördes klinoptilolit+ 05 karışımından elde edilen malzeme



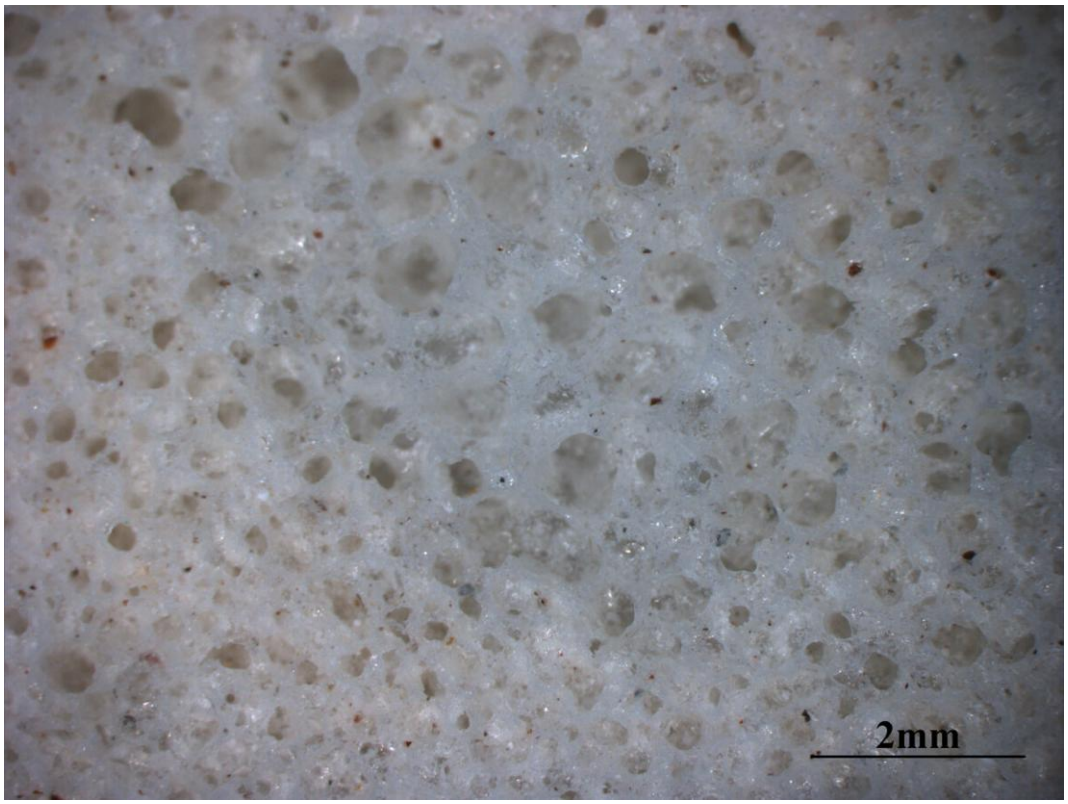
Şekil 7.18 Mg^{2+}- Gördes klinoptilolit+ 05 karışımından elde edilen malzeme

7.15.2 NaOH veya Na_2CO_3 içerikli köpük malzemelerin optik mikroskop görüntüleri

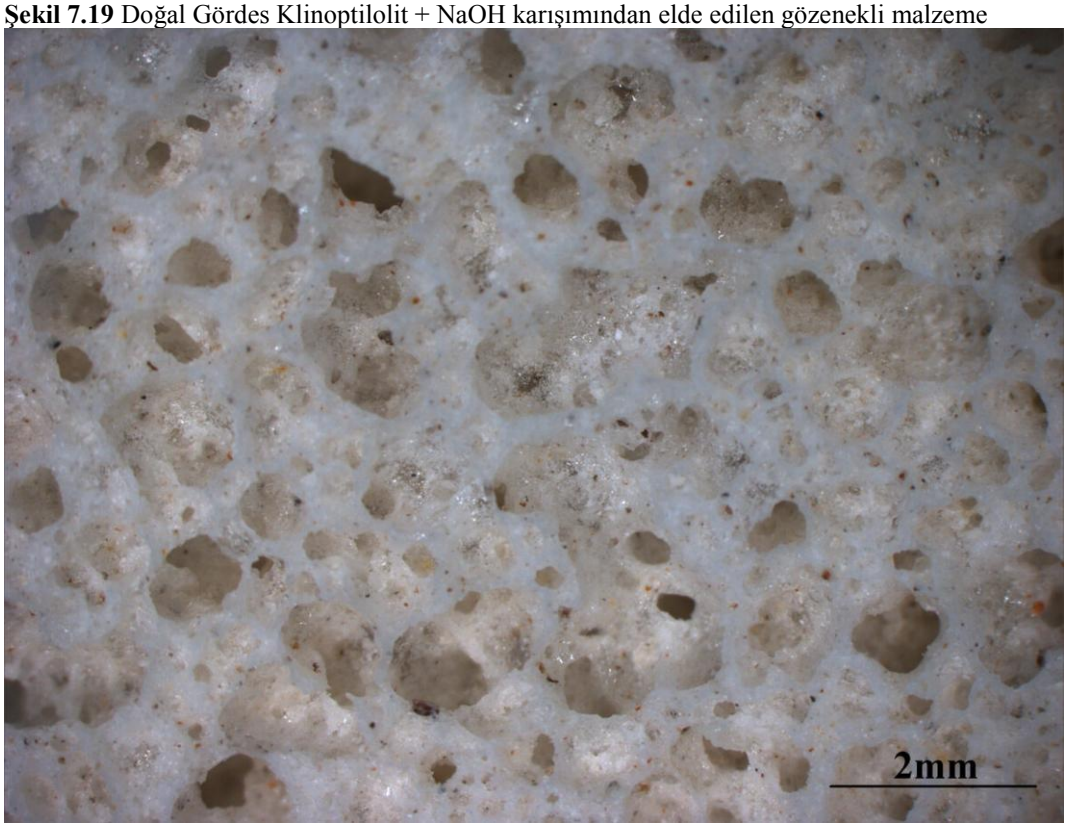
Doğal Gördes ve Bigadiç klinoptilolit ve NaOH veya Na_2CO_3 kullanılarak elde edilen gözenekli malzemelerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 7.19-20-21-22'de görülmektedir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Bu malzemeler düzgün ve şekilli bir gözenek dağılımına sahip olmadığı için ortalama gözenek boyutları ölçülememiştir.

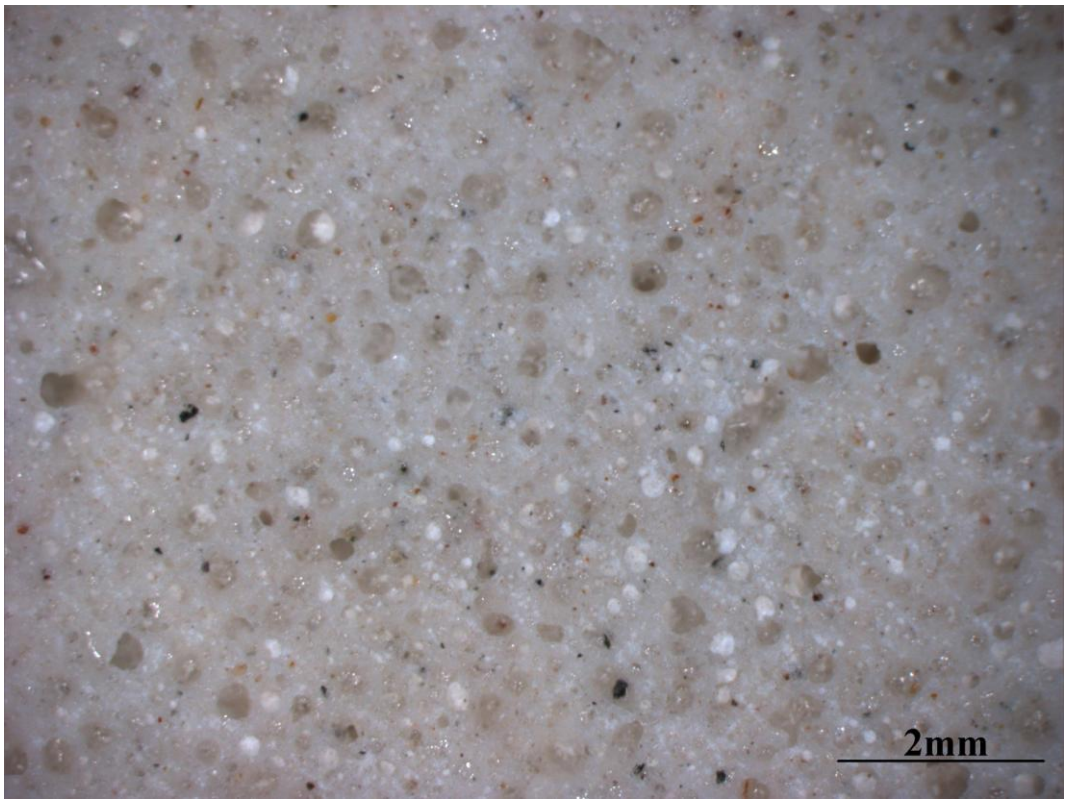


Şekil 7.19 Doğal Gördes Klinoptilolit + NaOH karışımından elde edilen gözenekli malzeme

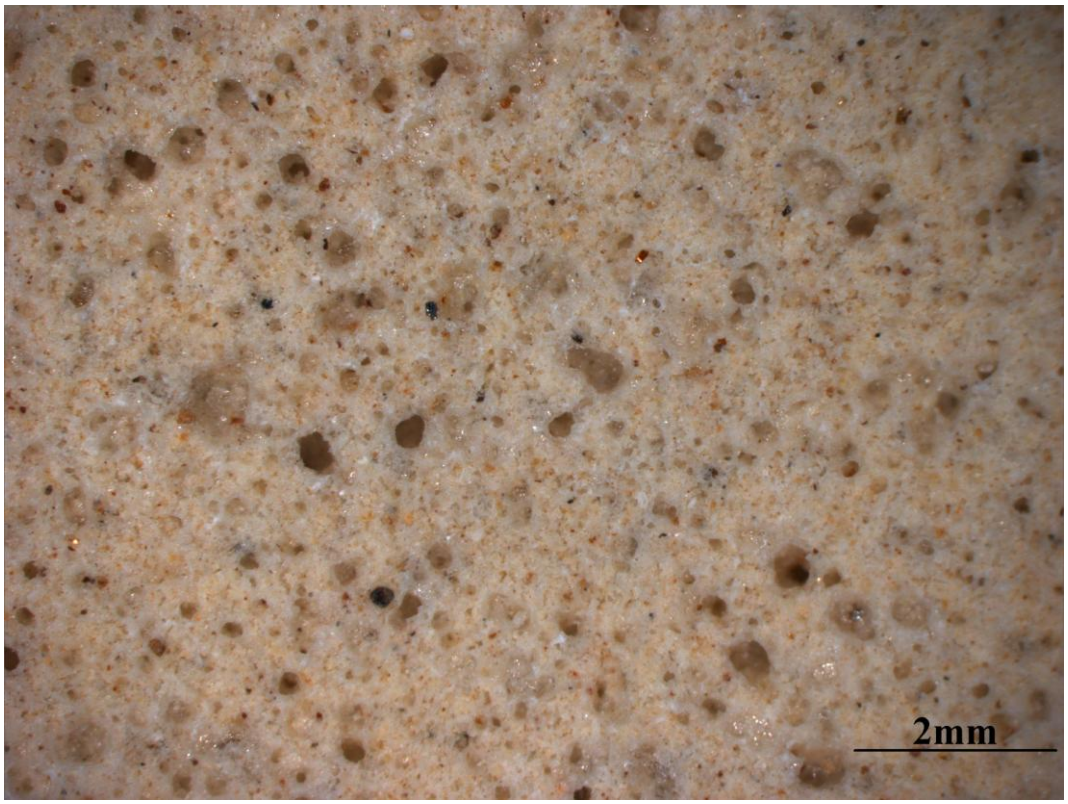


Şekil 7.20 Doğal Bigadiç Klinoptilolit + NaOH karışımından elde edilen gözenekli malzeme

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 7.21 Doğal Gördes Klinoptilolit + Na_2CO_3 karışımından elde edilen gözenekli malzeme

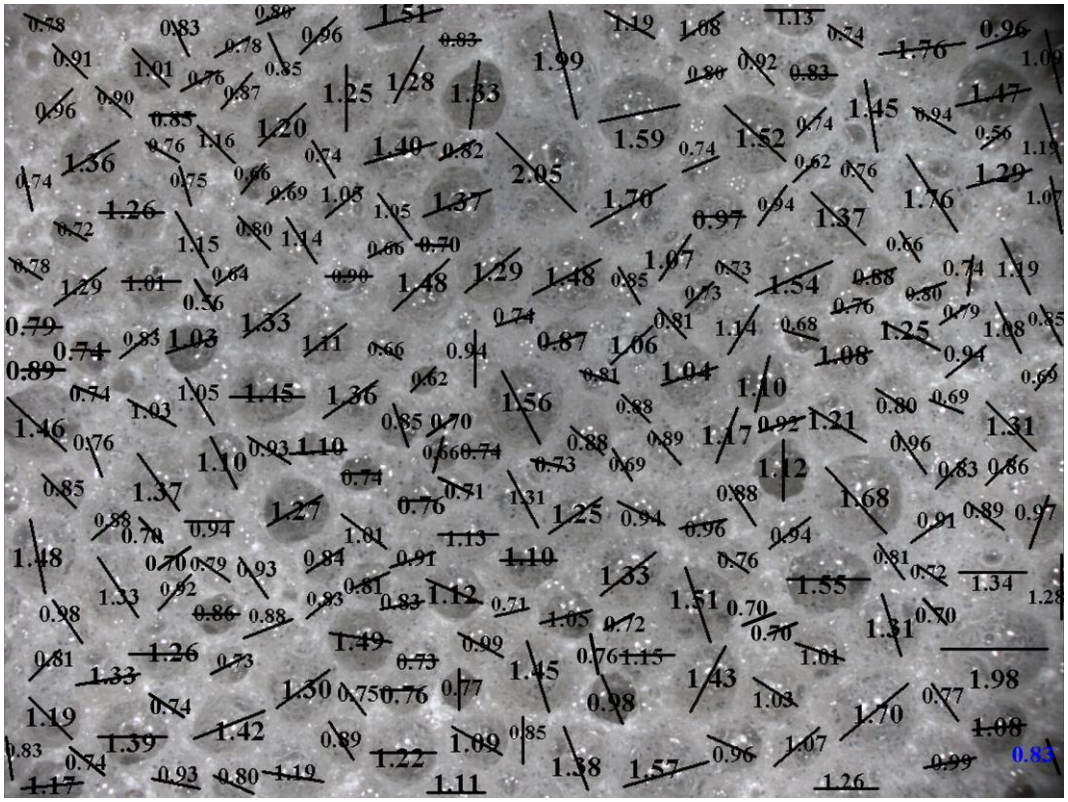


Şekil 7.22 Doğal Bigadiç Klinoptilolit + Na_2CO_3 karışımından elde edilen gözenekli malzeme

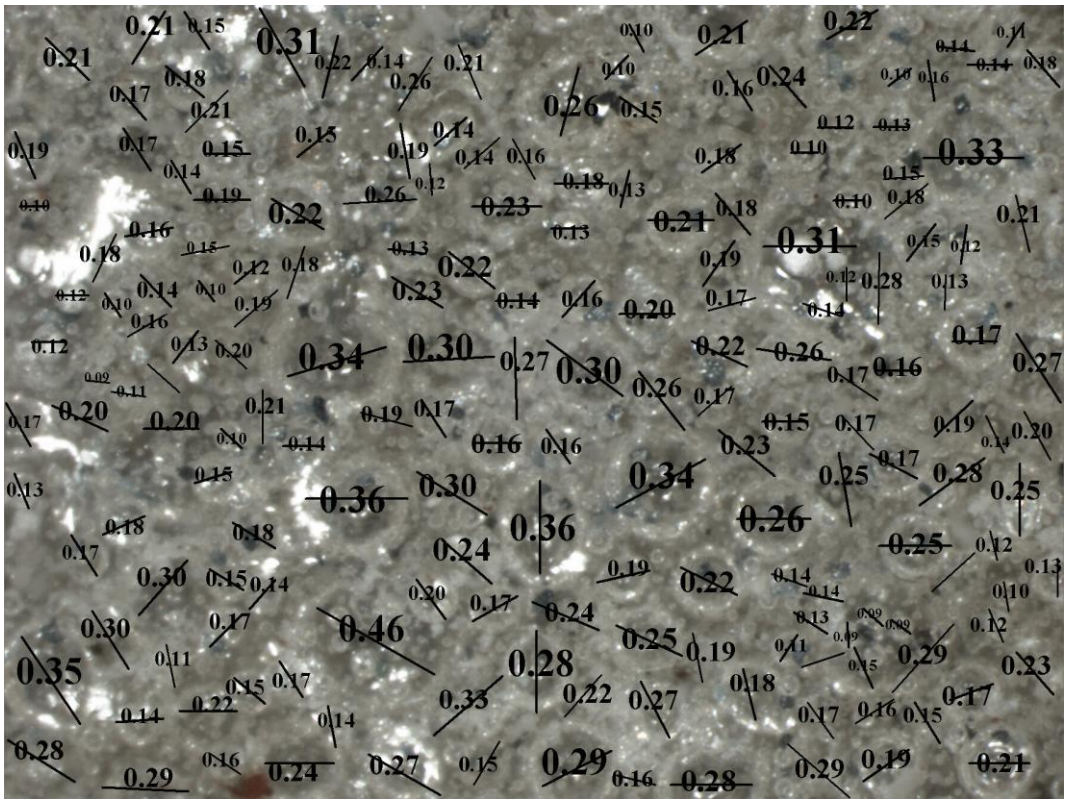
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

7.16 SiC İçerikli Köpük Malzemelerin Gözenek Boyut Dağılımları

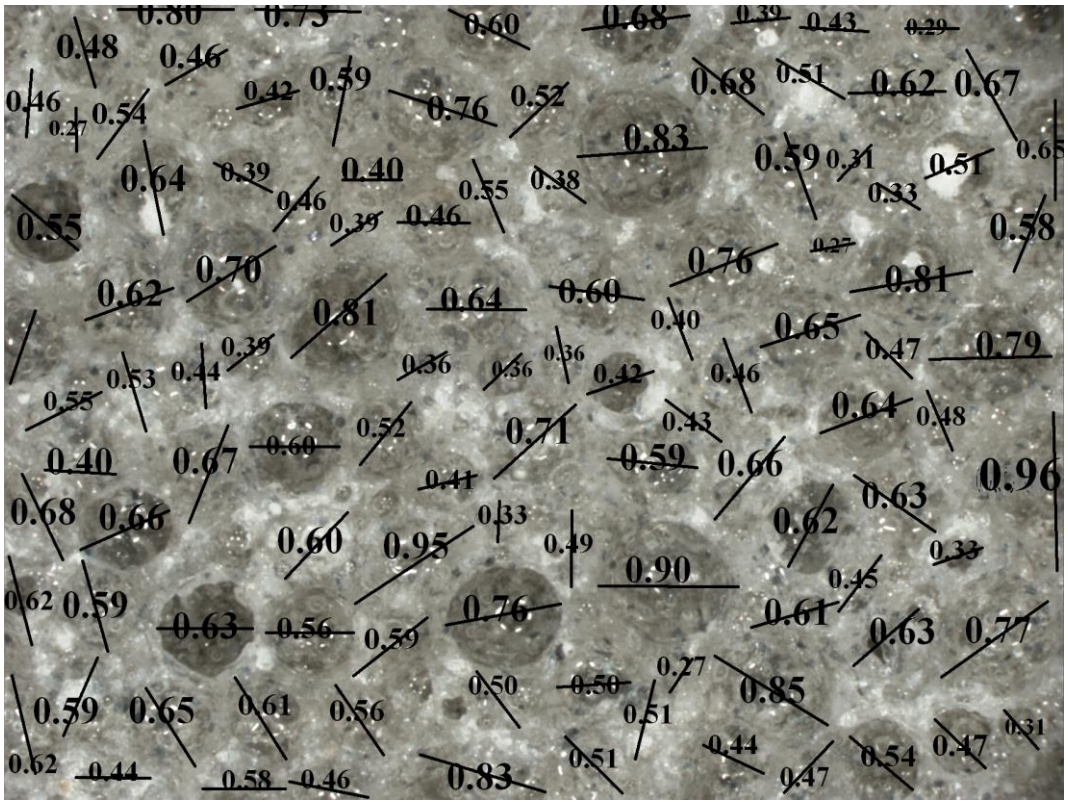
Köpük malzemelerin gözenek boyut dağılımları IrfanView - Image Viewer programı kullanılarak elde edilmiştir. LEICA marka MZ16FA model optik mikroskop kullanılarak elde edilen görüntülerde gözeneklerin şekillerinin düzgün bir görünüme sahip olmadığı belirlenmiştir. Bundan dolayı her bir gözeneğe ait en büyük çap alınarak ortalama gözenek çapları elde edilmiştir. 1 piksel 7,8μm'ye karşılık gelmektedir.



Şekil 7.23 Şabazit+01 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 1)

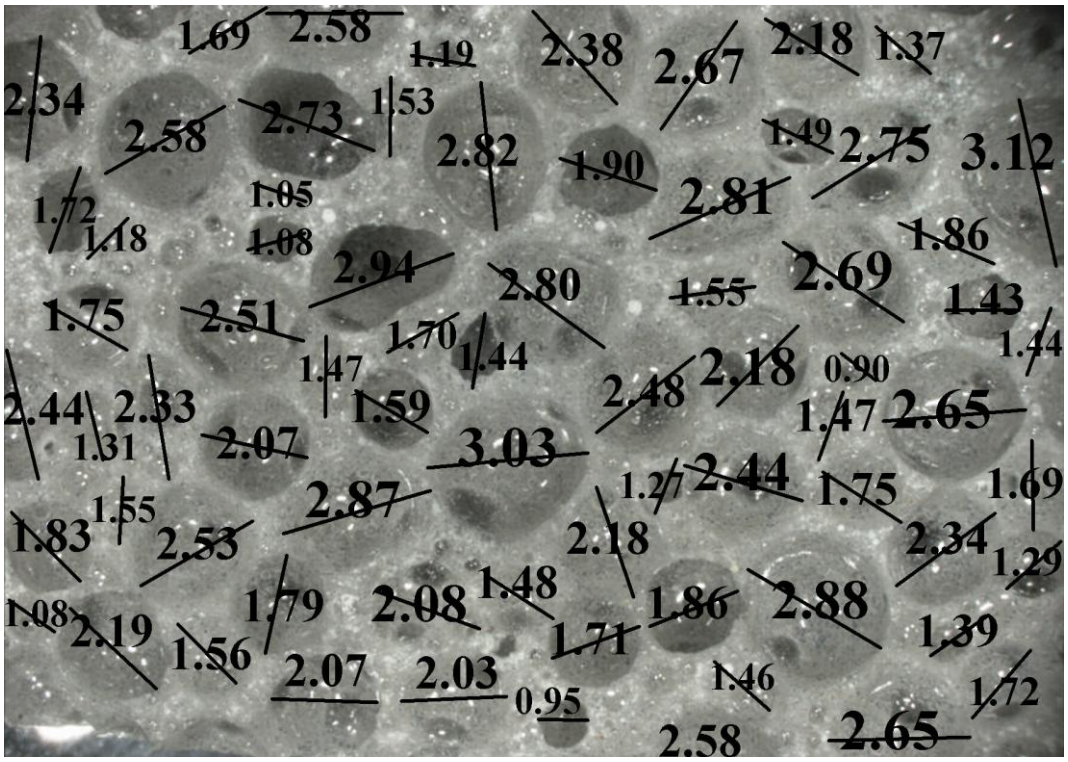


Şekil 7.24 Gördes Klinoptilolit+01 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 5,5)

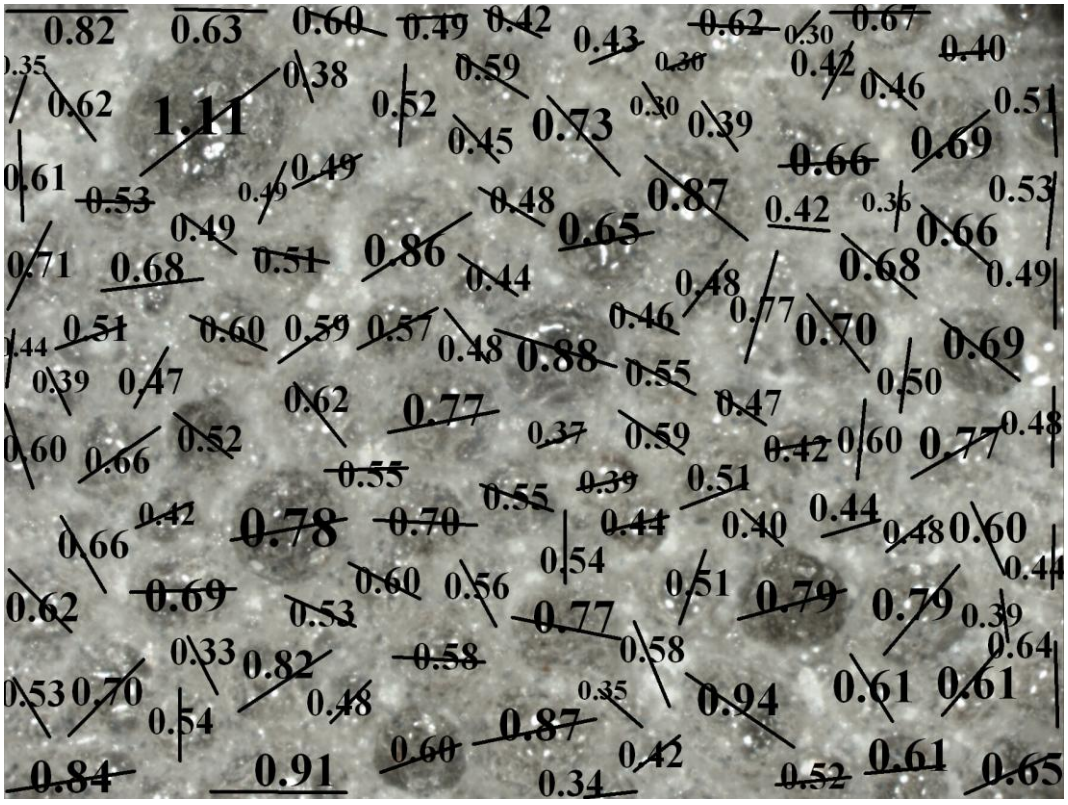


Şekil 7.25 Bigadiç Klinoptilolit+01 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 2,9)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

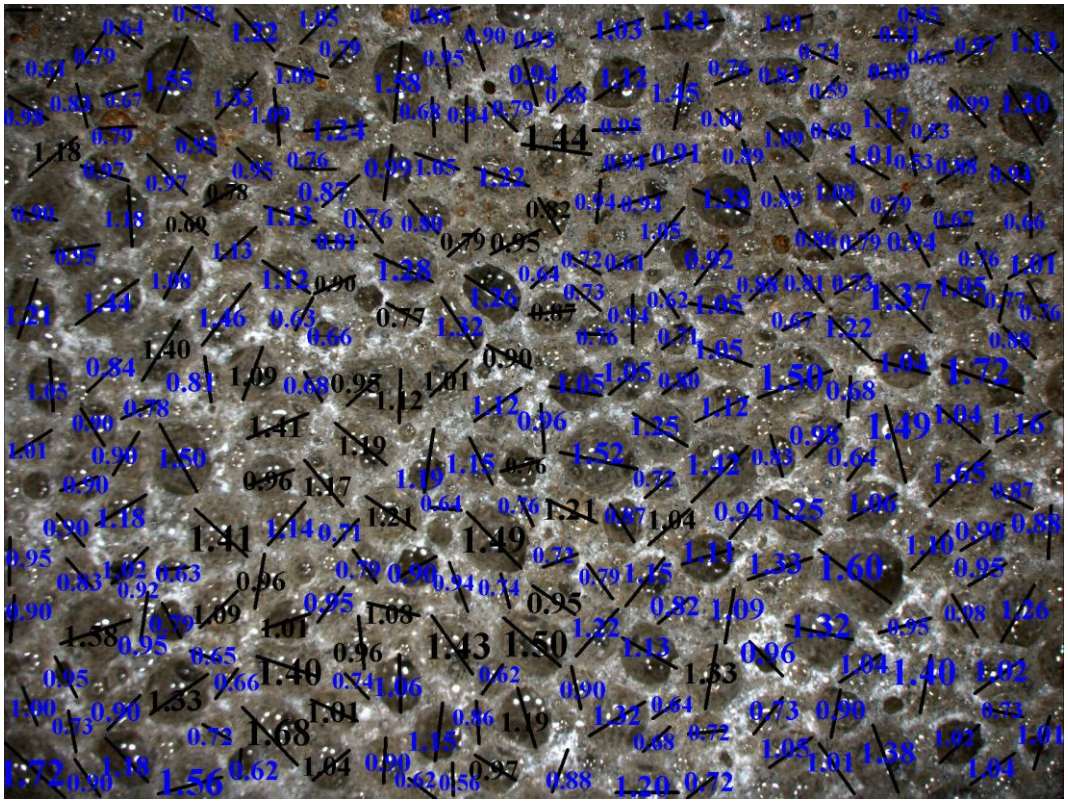


Şekil 7.26 Şabazit+02 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 1)

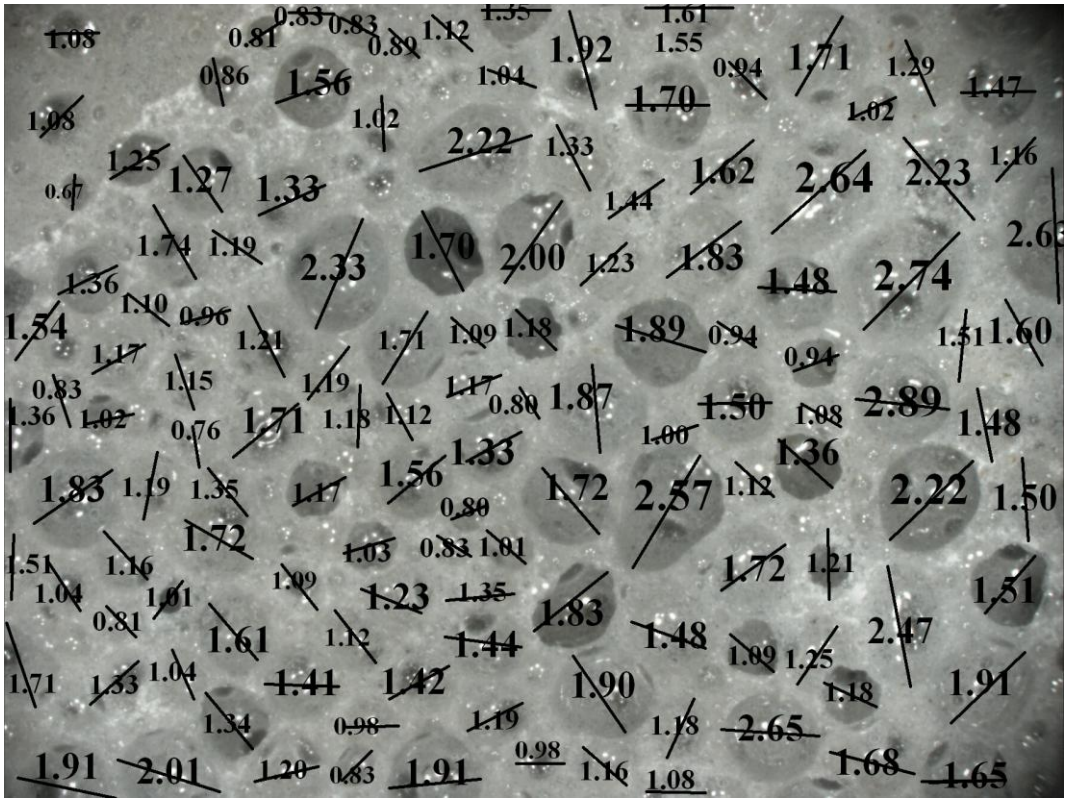


Şekil 7.27 Gördes Klinoptilolit+03 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 2,9)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

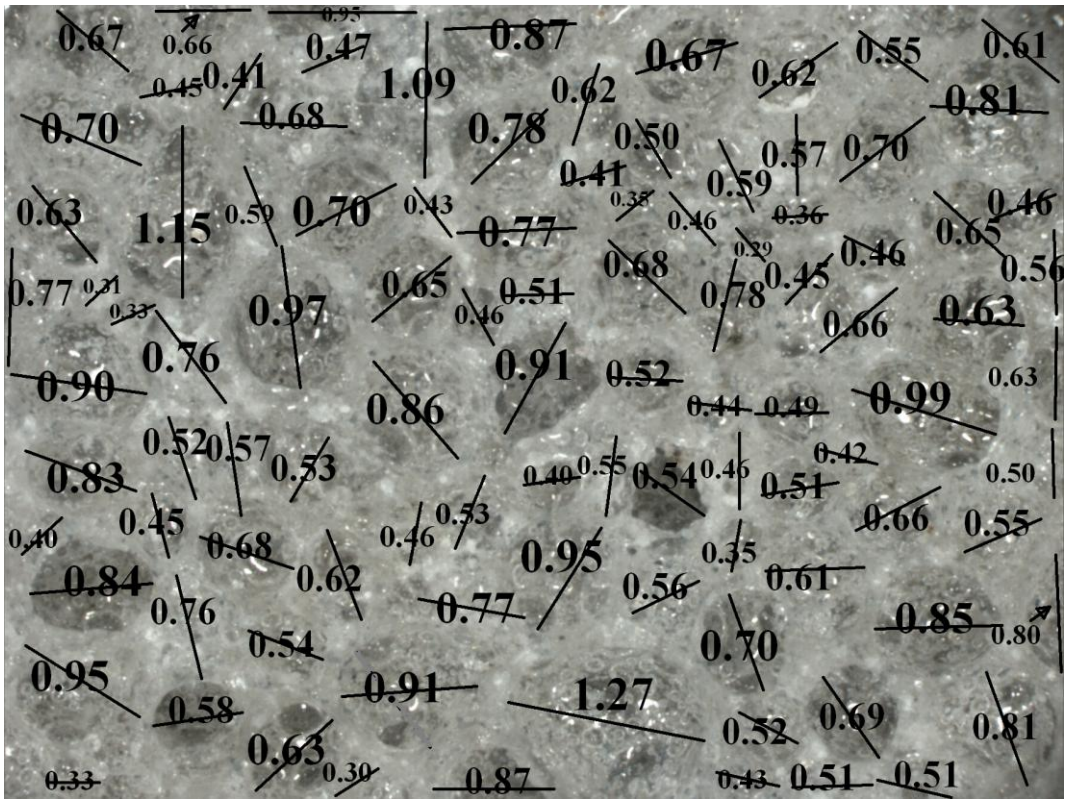


Şekil 7.28 Bigadiç Klinoptilolit+03 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 1)

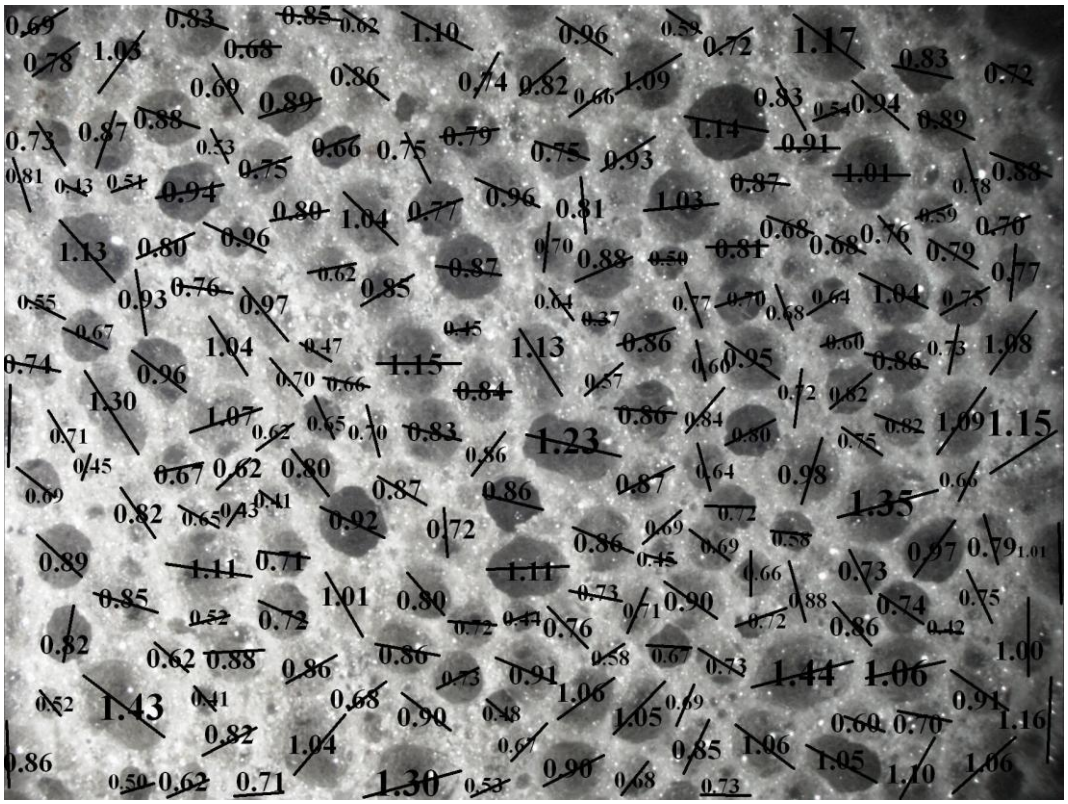


Şekil 7.29 Şabazit+03 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 1)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

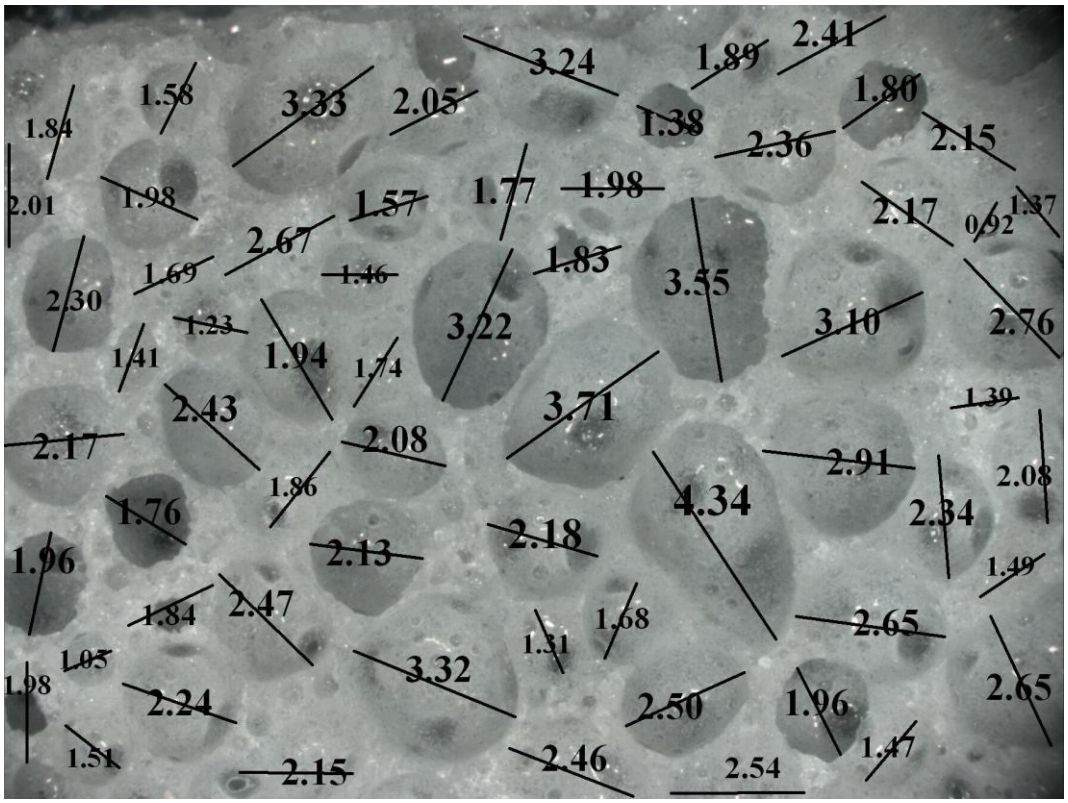


Şekil 7.30 Gördes Klinoptilolit+03 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 2,9)

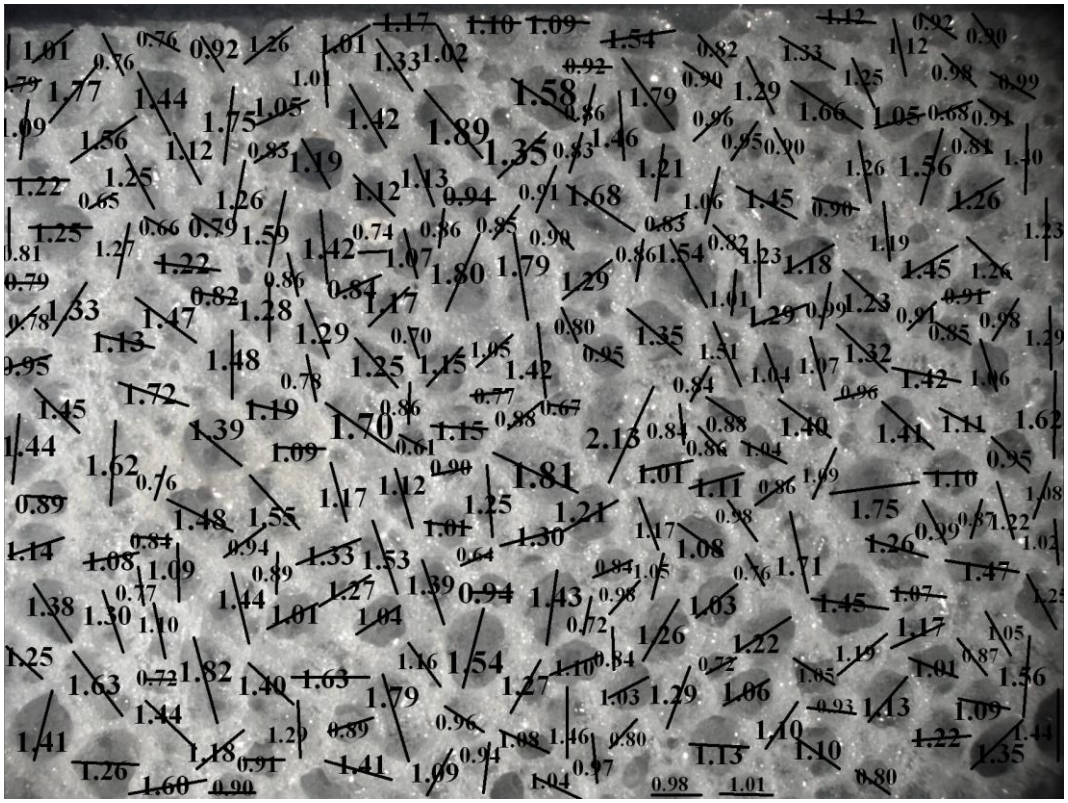


Şekil 7.31 Bigadiç Klinoptilolit+03 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 1)

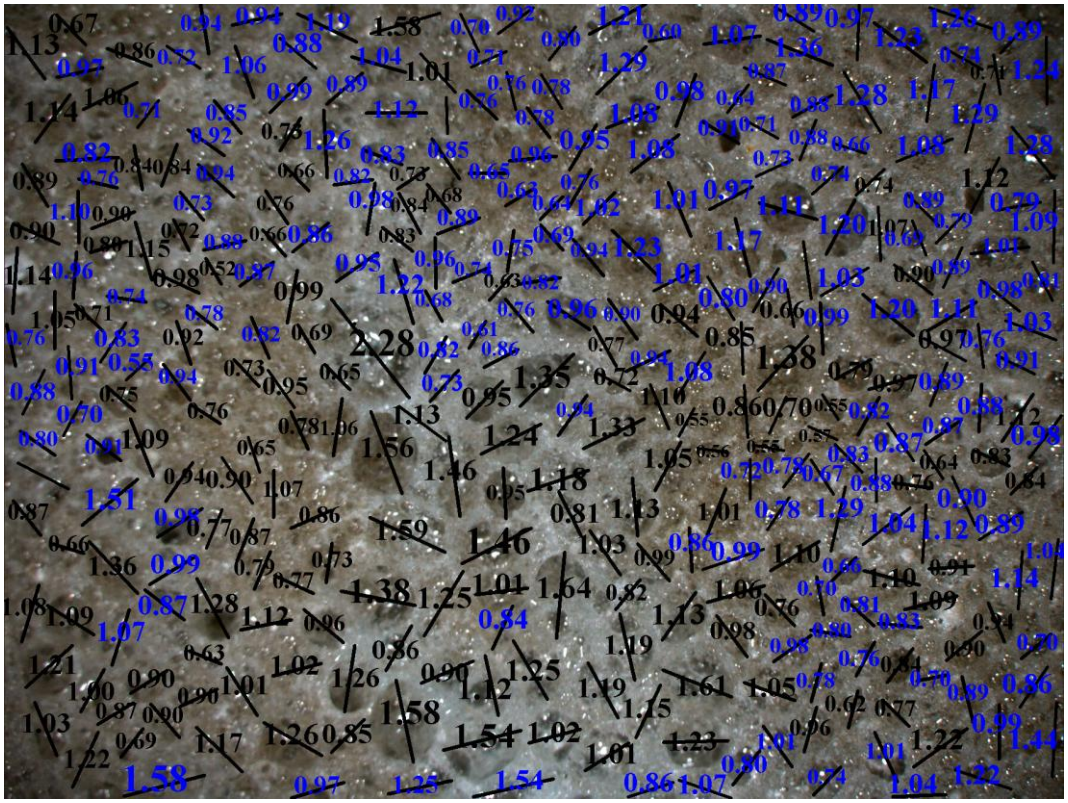
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



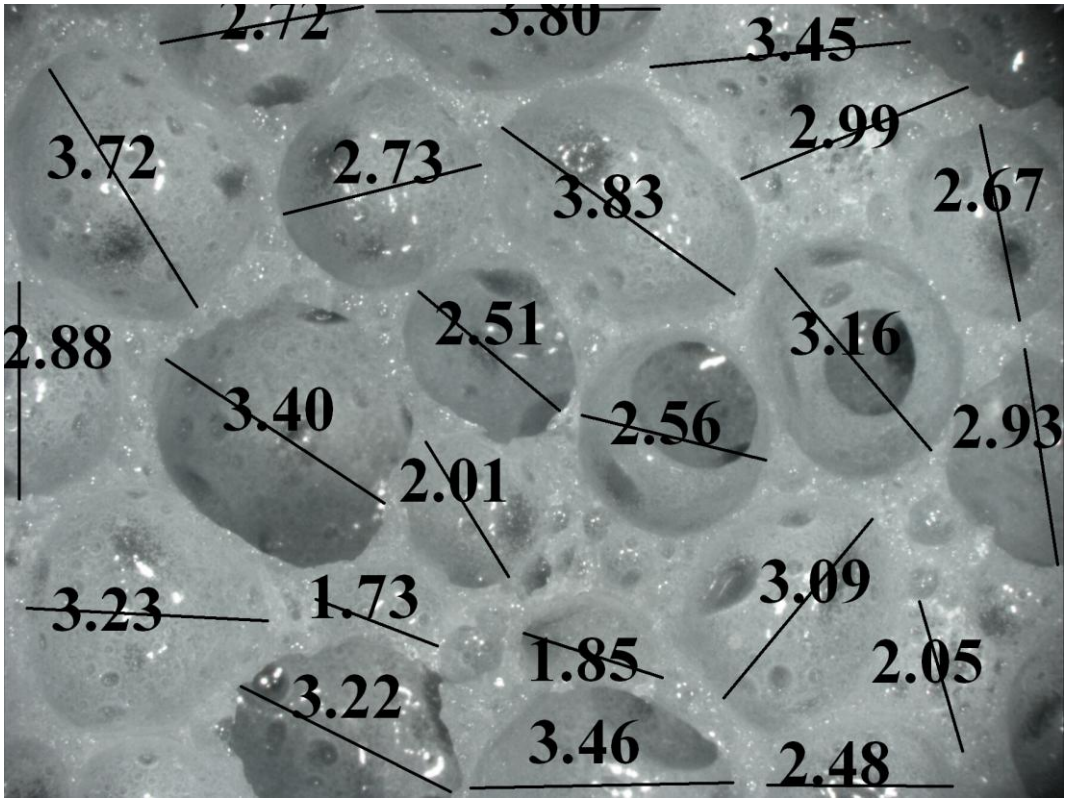
Şekil 7.32 Şabazit+04 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x1)



Şekil 7.33 Gördes Klinoptilolit+04 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 1)

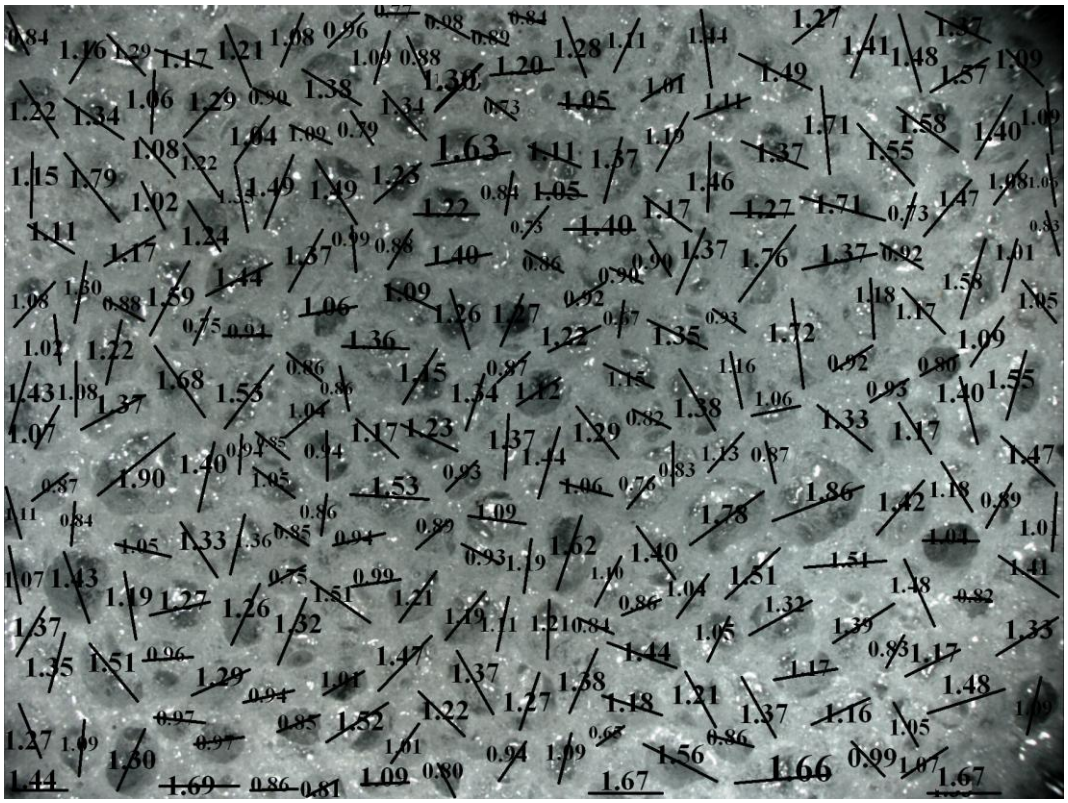


Şekil 7.34 Bigadiç Klinoptilolit+04 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 1)

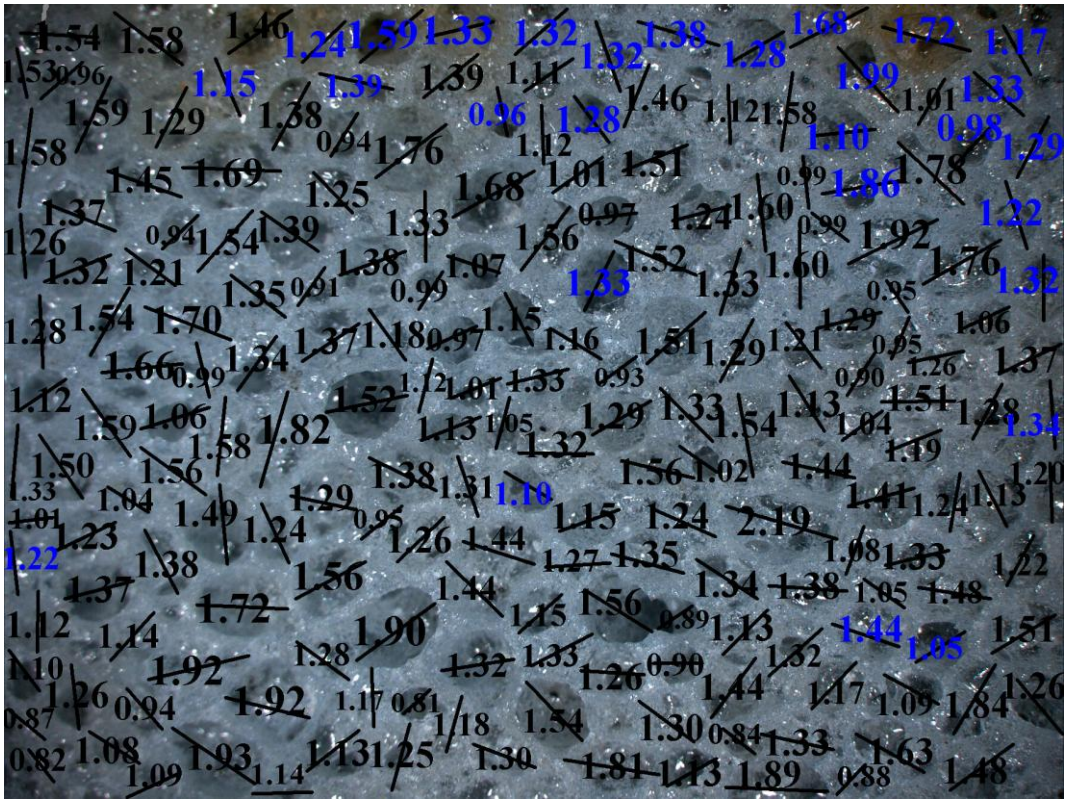


Şekil 7.35 Şabazit+05 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 1)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

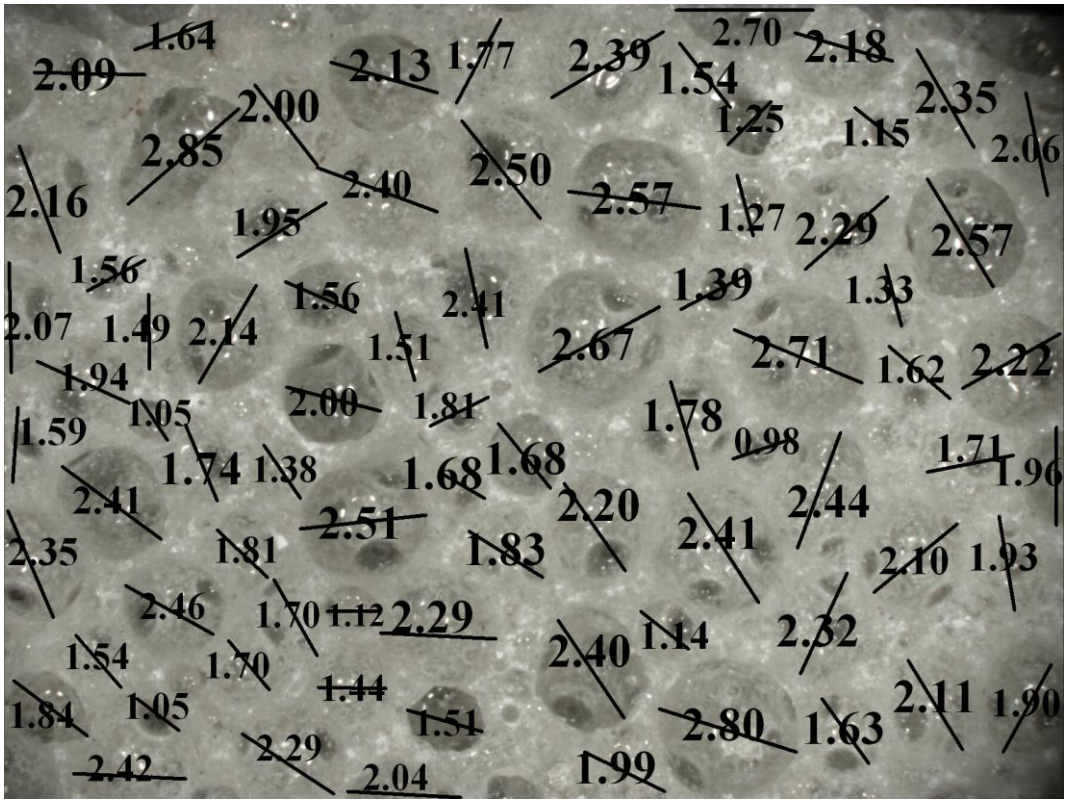


Şekil 7.36 Gördes Klinoptilolit+05 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 1)

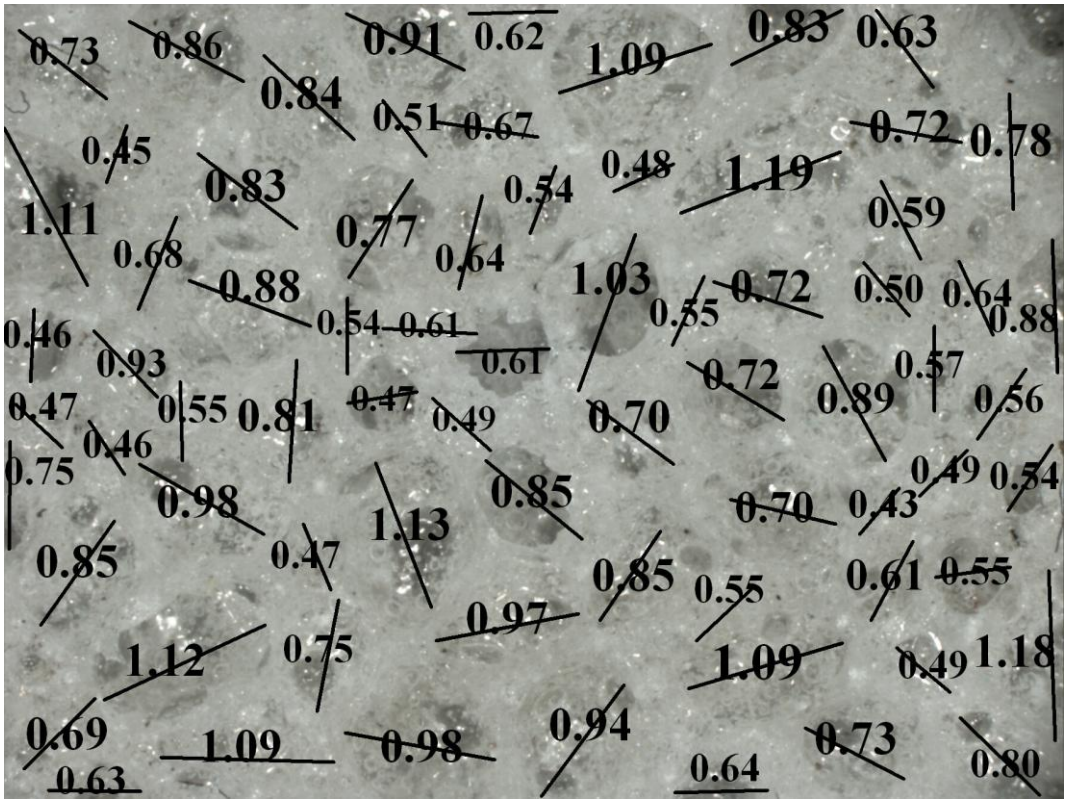


Şekil 7.37 Bigadiç Klinoptilolit+05 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 1)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

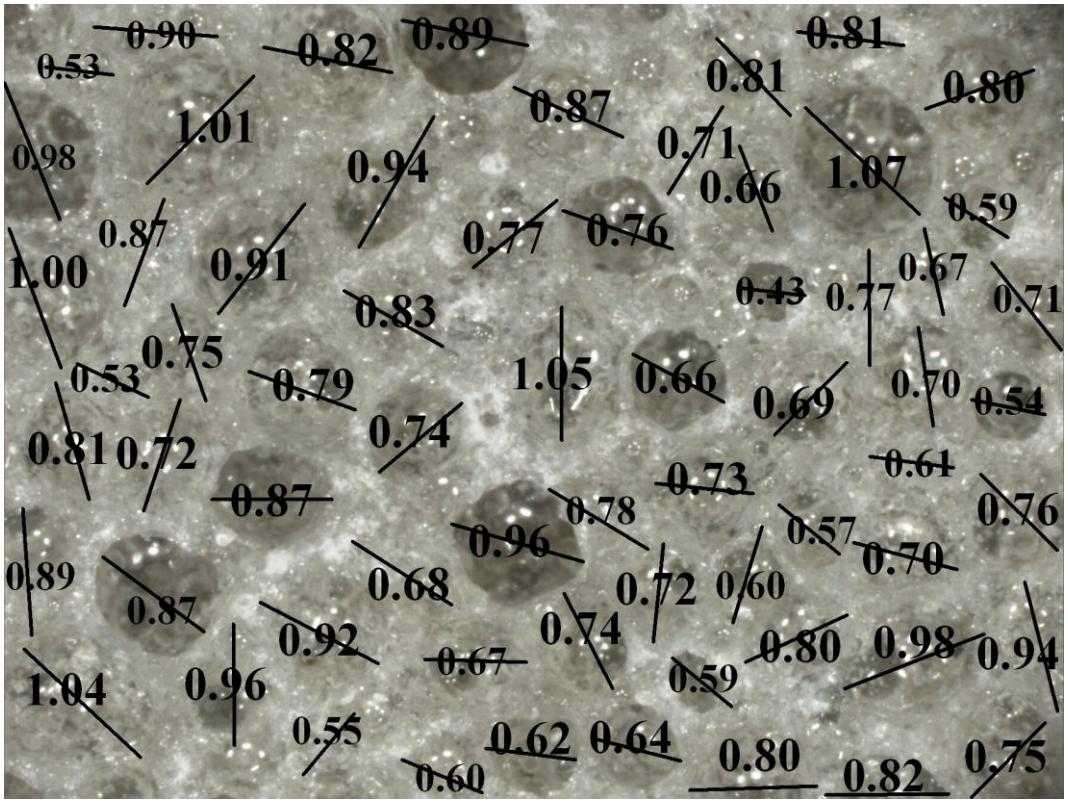


Şekil 7.38 Şabazit+06 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 1)

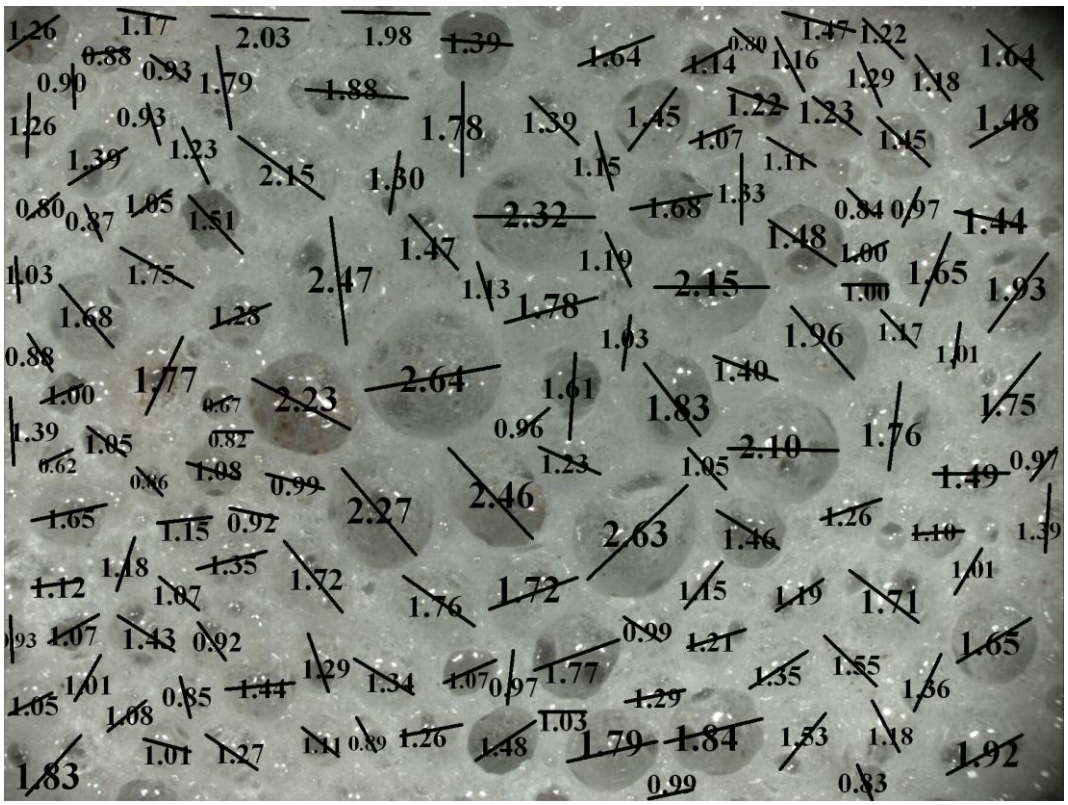


Şekil 7.39 Gördes Klinoptilolit+06 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 2,9)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

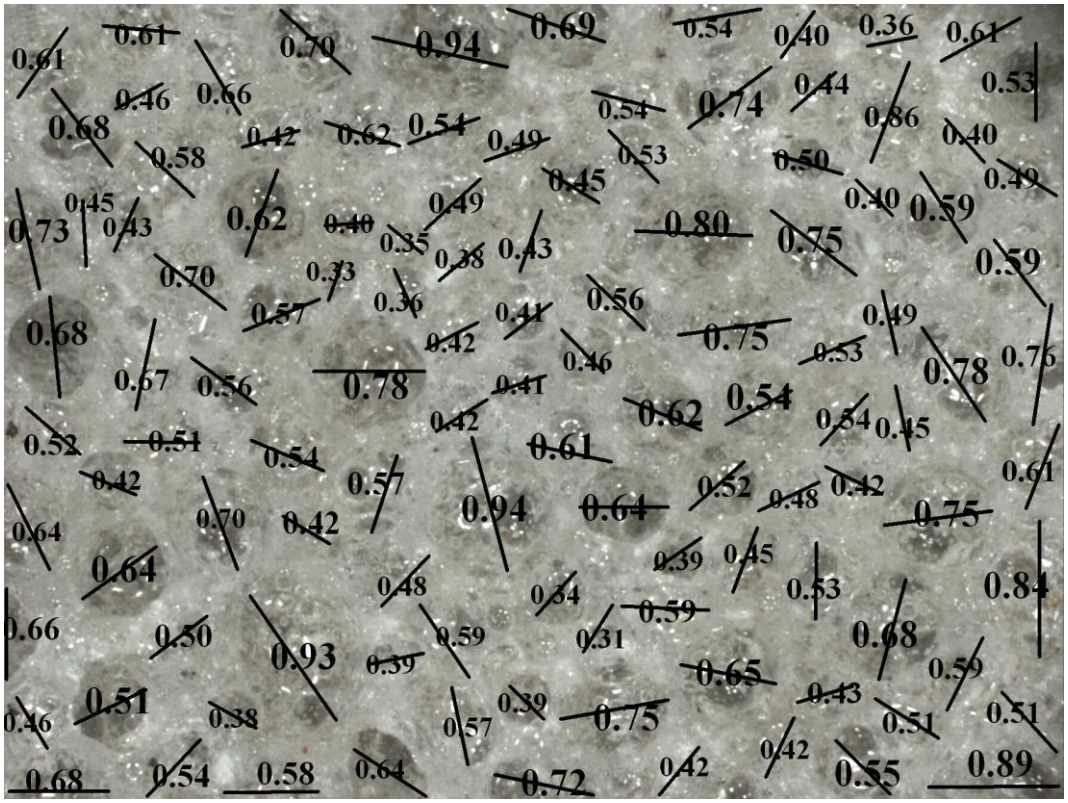


Şekil 7.40 Bigadiç Klinoptilolit+06 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: 2,9)

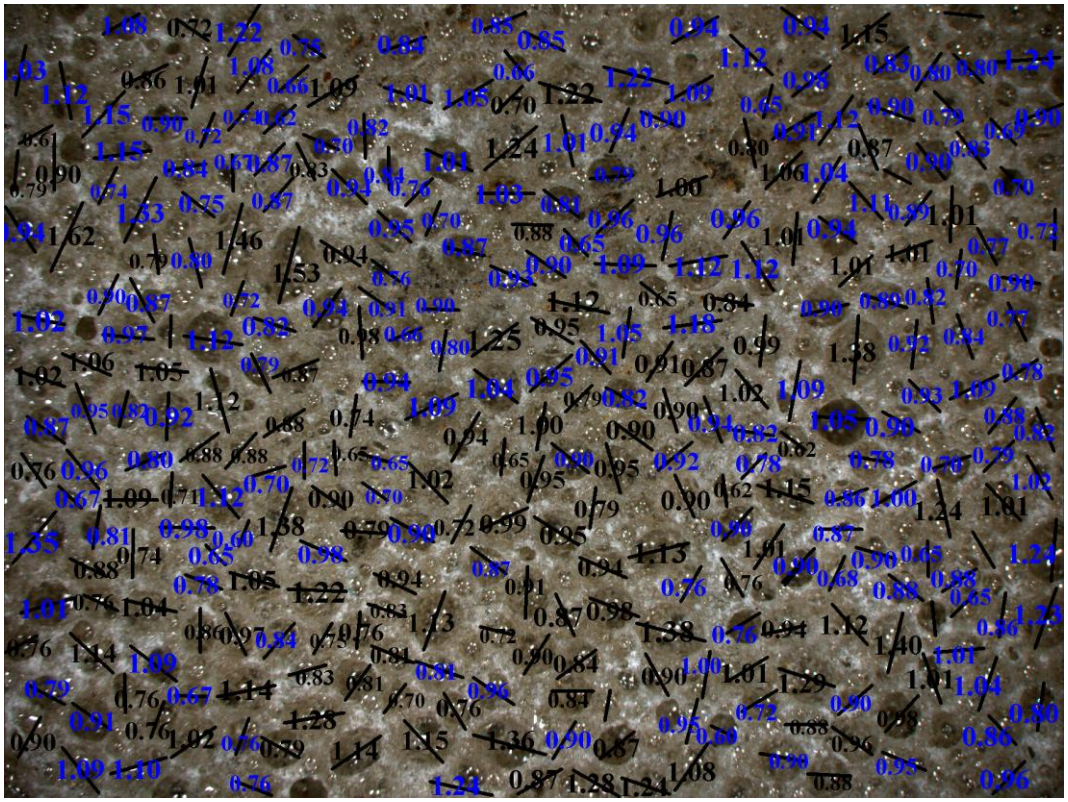


Şekil 7.41 Şabazit+07 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 1)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

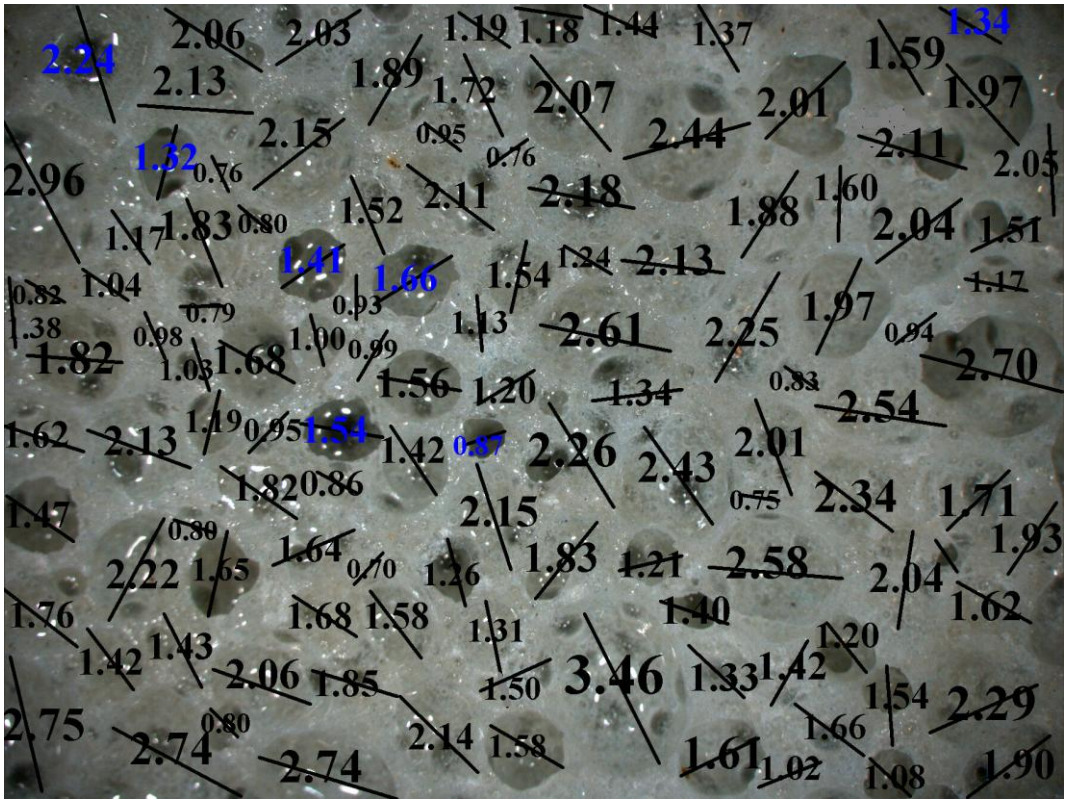


Şekil 7.42 Gördes Klinoptilolit+07 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 2,9)

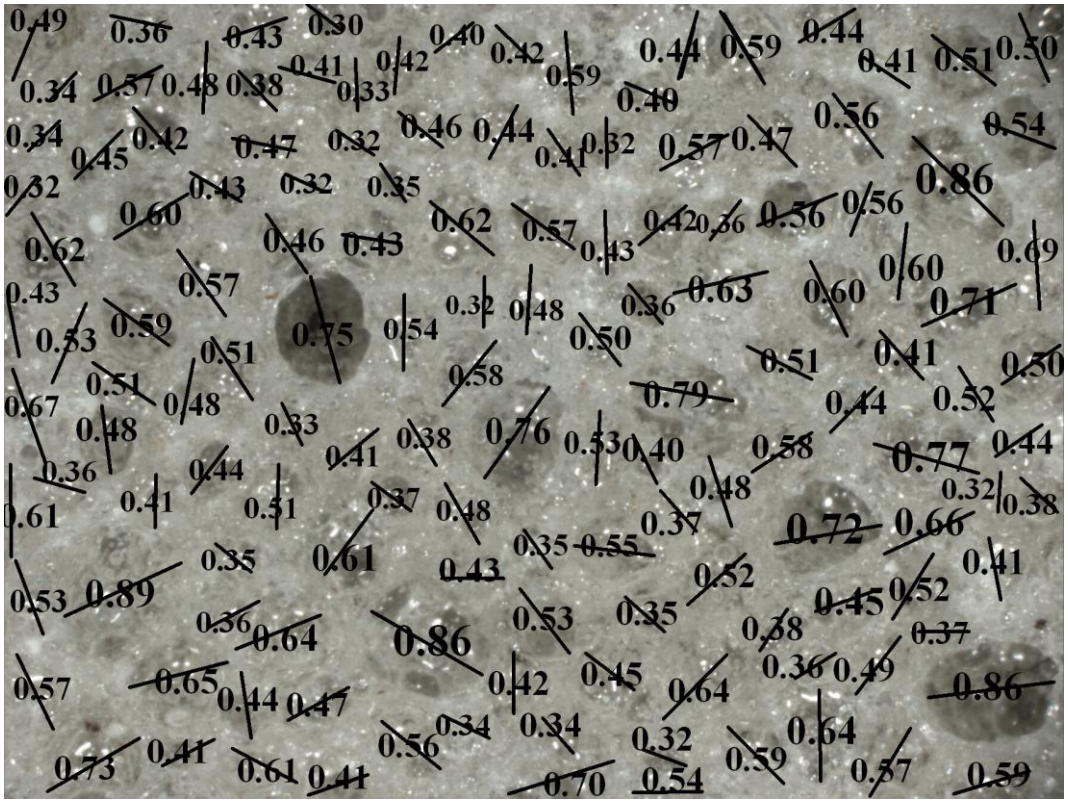


Şekil 7.43 Bigadiç Klinoptilolit+07 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 1)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

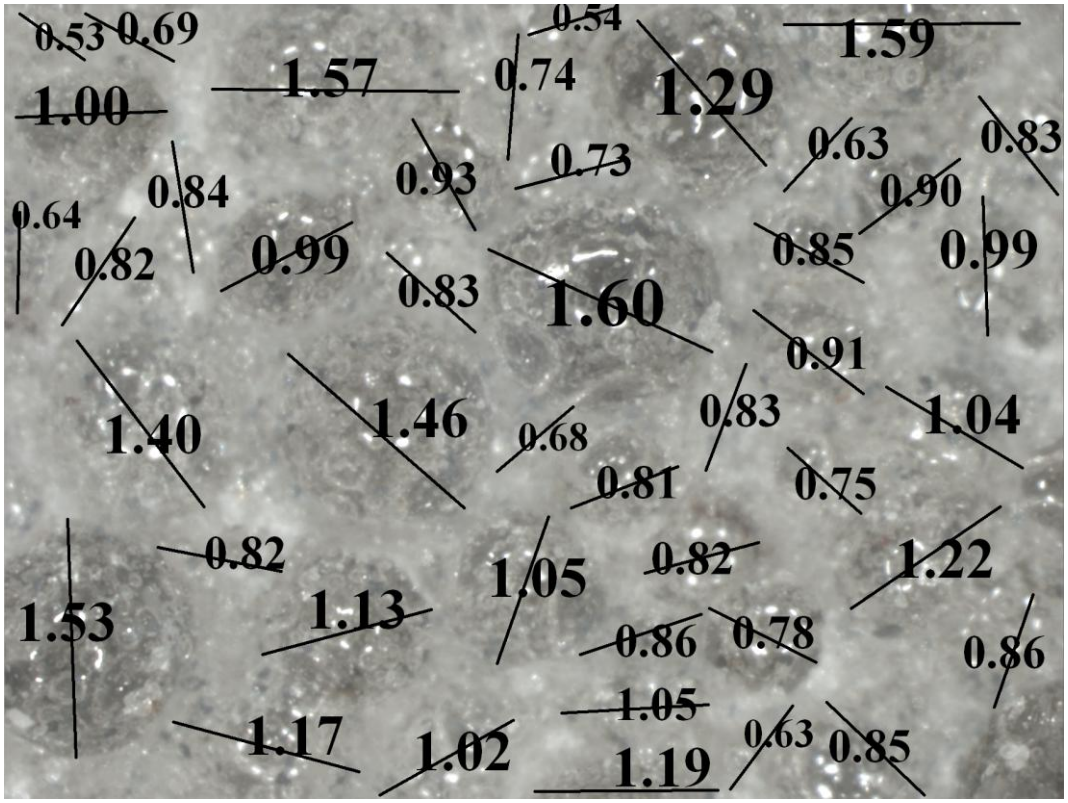


Şekil 7.44 Şabazit+08 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 1)

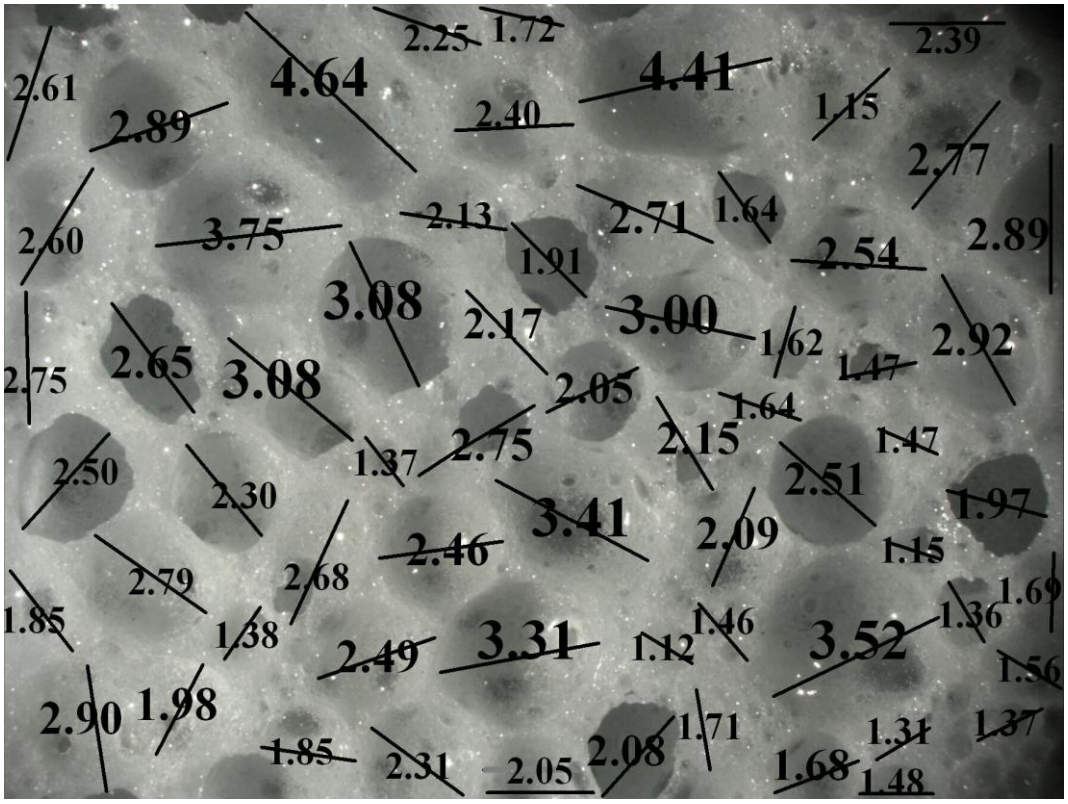


Şekil 7.45 Gördes Klinoptilolit+08 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 2,9)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

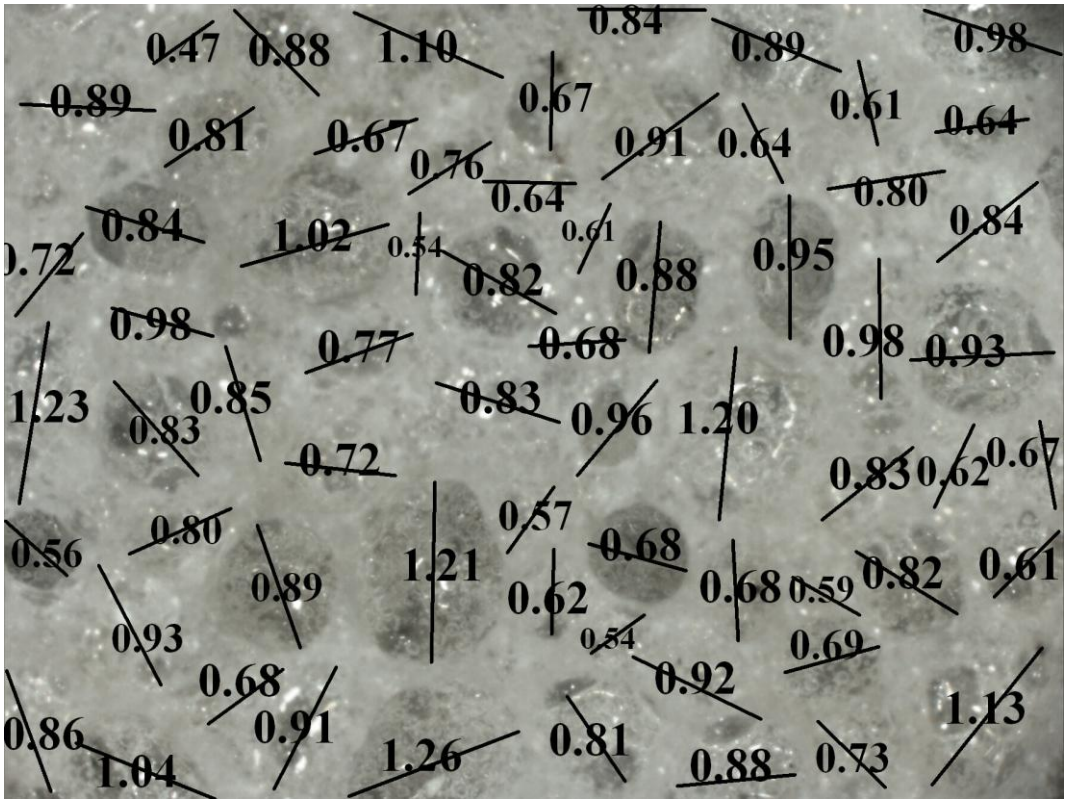


Şekil 7.46 Bigadiç Klinoptilolit+08 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 2,9)

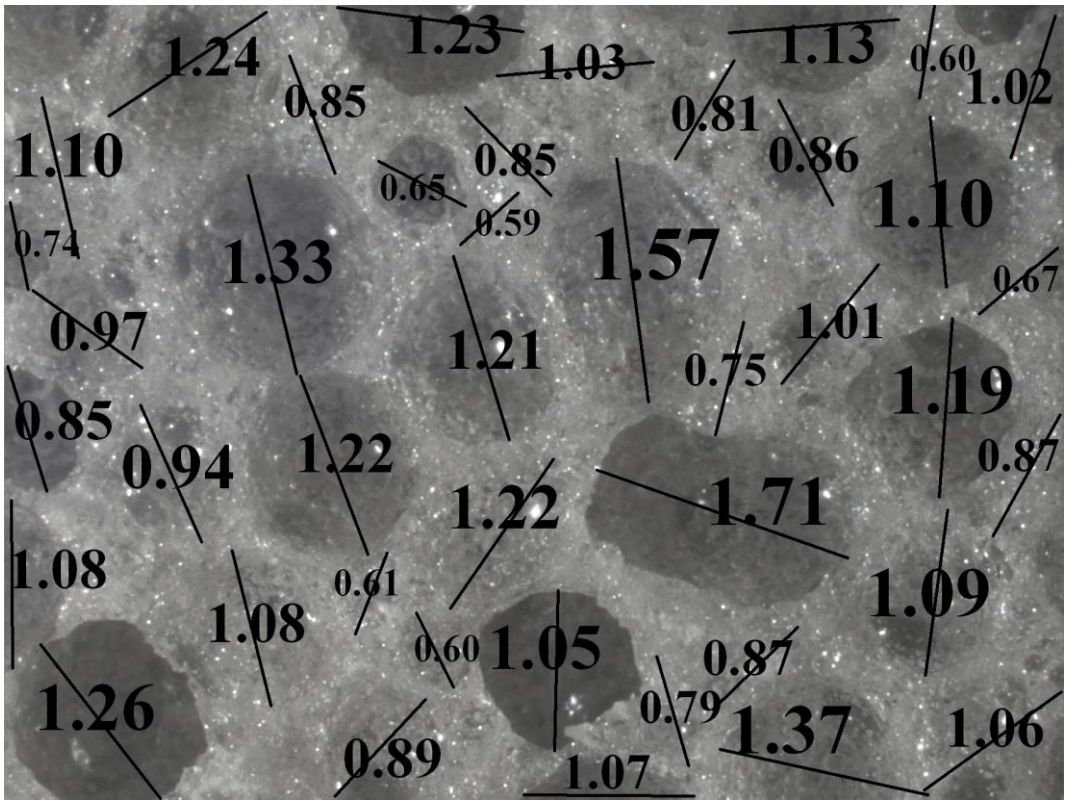


Şekil 7.47 Şabazit+09 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 1)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

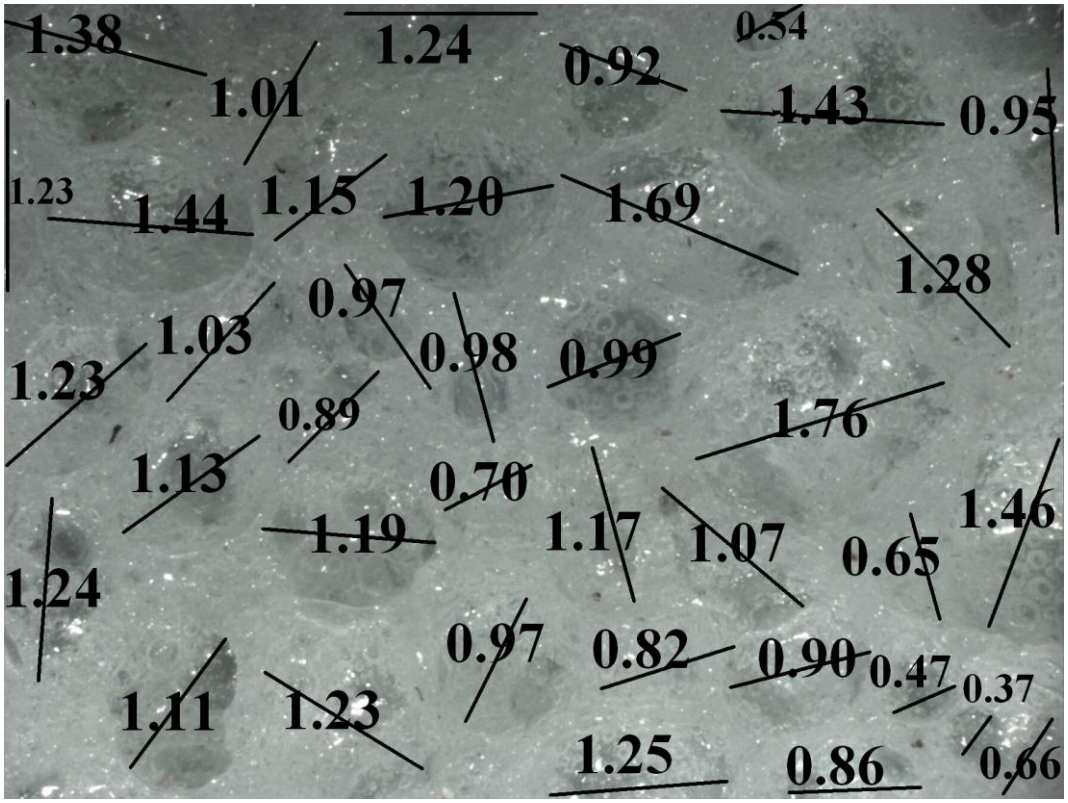


Şekil 7.48 Gördes Klinoptilolit+09 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 2,9)

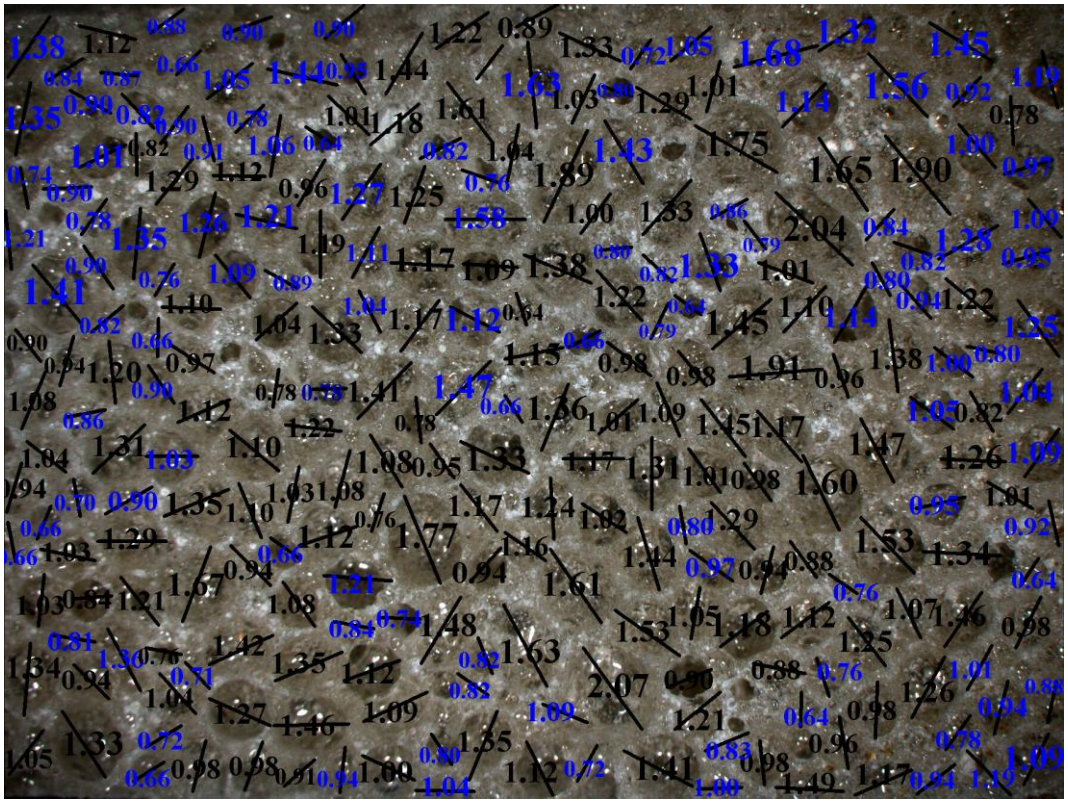


Şekil 7.49 Bigadiç Klinoptilolit+09 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 2,9)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 7.50 Gördes Klinoptilolit+10 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x 2,9)



Şekil 7.51 Bigadiç Klinoptilolit+10 gözenek çap dağılımı (Ölçü: mm) (Büyütme: x1)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Doğal zeolit ve SiC karışımlarından elde edilen köpük malzemelerin ortalama gözenek boyutları (mm) ve gözenek boyutu aralığı (mm) değerleri Çizelge 7.10'da verilmiştir.

Çizelge 7.11 Köpük malzemelerin ortalama gözenek boyutları ve gözenek boyut aralıkları

SiC kodları	DBS Ortalama gözenek çapı (mm)	Gözenek boyut aralığı (mm)	DGK Ortalama gözenek çapı (mm)	Gözenek boyut aralığı (mm)	DBK Ortalama gözenek çapı (mm)	Gözenek boyut aralığı (mm)
01	1,02	0,56<**R**<2,05	0,21	0.10< **R** < 0,46	0,56	0,27<**R**<0,90
02	2,03	0,90<**R**<3,12	0,58	0,35< **R** < 1,11	1,01	0,56<**R** <1,72
03	1,39	0,67<**R**<2,57	0,63	0,29< **R** < 1,27	0,83	0,37< **R** < 1,44
04	2,17	0,92<**R**<4,34	1,49	0,58< **R** < 1,81	0,99	0,55<**R**<2,28
05	2,39	1,73<**R**<3,80	1,30	0,63< **R** < 1,86	1,35	0,81<**R**<2,19
06	1,87	1,05<**R**<2,85	0,77	0,47< **R** < 1,11	0,79	0,43 <**R**< 1,07
07	1,39	0,67<**R**<2,63	0,59	0,31<**R** < 0,94	0,90	0,60 <**R**<1,53
08	1,69	0,70<**R**<3,46	0,49	0,32< **R** < 0,86	0,97	0,53<**R**<1,60
09	2,36	1,12<**R**<4,64	0,85	0,54<**R**<1,21	1,02	0,59<**R**<1,71
10	-	-	1,21	0,37<**R**<1,76	1,14	0,66 < **R**< 2,07

7.17 Köpük Malzemelerin Isıl İletkenlik Katsayıları Tayini

Pratikte, yalıtım malzemelerinin bazıları, özellikle silindirik kabuk şeklinde imal edilen boru yalıtım malzemeleri, silindirik şekilde denenerek ısı iletim katsayıları bulunur (Yiğit ve Can 2010).

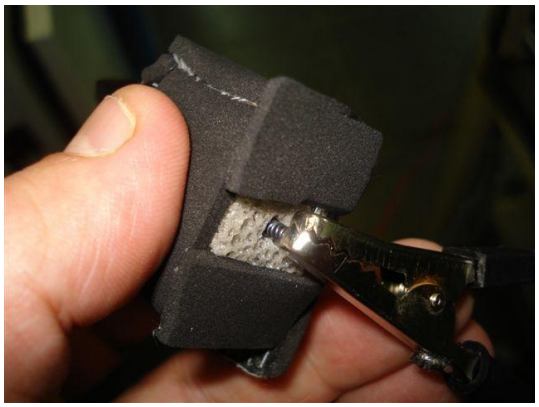
Silindirik bir malzemenin ısı iletim katsayısının tayini için uygun bir araç silindirik ölçme sistemidir (Yiğit ve Can 2010).

7.17.1 Silindirik ölçüm sistemi düzeneği

Numunelere ait ısıl iletkenlik katsayısı ölçümleri Eskişehir Arçelik ARGE laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Numune istenilen ebatlarda kesildikten sonra

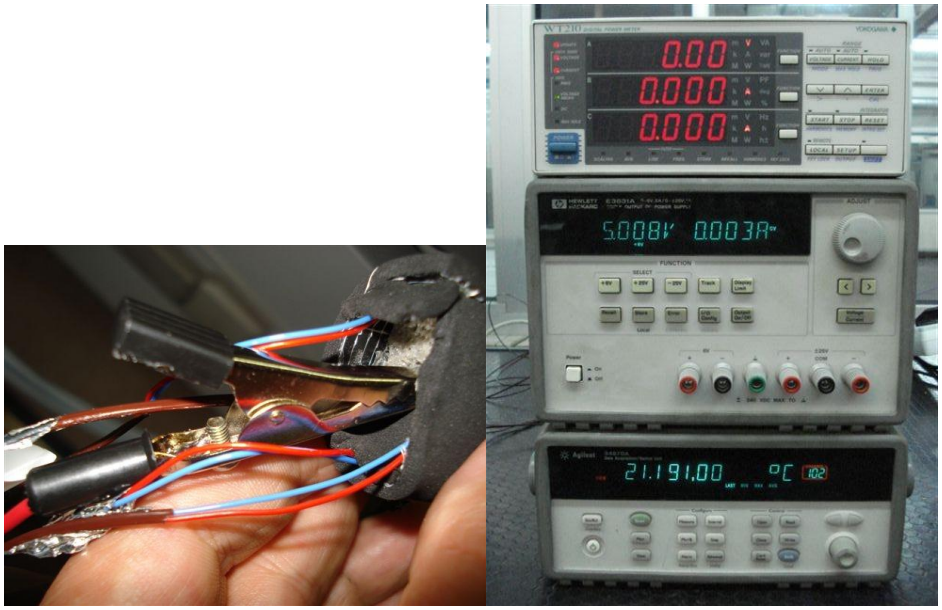
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

ısıtıcı telin içinden geçeceği kalınlıkta orta kısmından matkapla delinmiştir. Isıtıcı tel delikten geçirildikten sonra malzemenin ortamla yalıtımını sağlamak amacı ile çevresi yalıtım malzemesi ile kaplanmıştır (Şekil 7.52).



Şekil 7.52 Etrafı yalıtılmış köpük malzeme

Numune içine yerleştirilen nikel-krom alaşımlı ısıtıcı telin direnci Agilent 34401 6 ½ dijital multimetre kullanılarak ölçülmüştür. Isıtıcı Hewlett Packard E3631A DC gerilim kaynağı ile sabit bir DC gerilim ile beslenmiştir. Isıtıcı üzerinden geçen akım Yokogawa WT210 Güç kaynağı ile ölçülmüştür (Şekil 7.53).

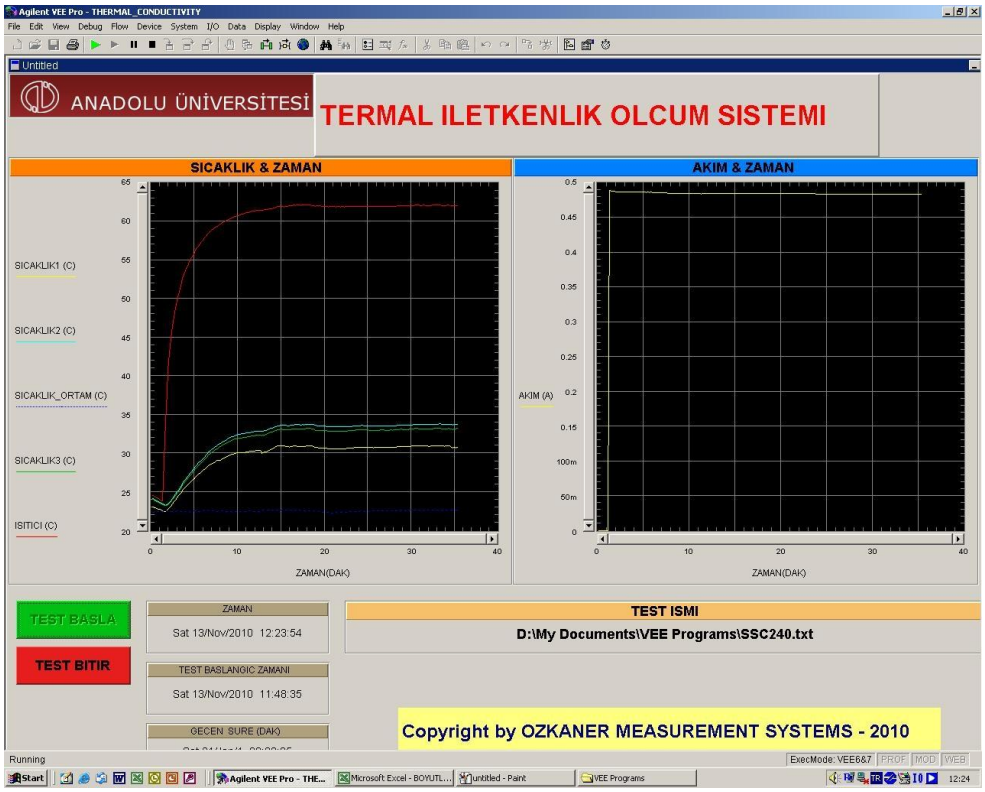


Şekil 7.53 Silindirik ölçüm sistemi düzeneği

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Numune üzerinden 3 farklı noktadan T tipi ısılçift (thermocouple) ile sıcaklık ölçümleri (sıcaklık 1, sıcaklık 2, sıcaklık 3) alınmıştır (Şekil 7.54). Hazırlanmış yazılım ile bir bilgisayar, ölçüm cihazları ile haberleşip, ölçülen sıcaklık, akım bilgilerini toplamakta ve zamana bağlı grafiksel olarak monitöre göndermektedir. Belirli bir süre sonra tüm sıcaklıklar sabitlenmektedir. Örneğin Şekil 7.54'deki ölçüm penceresinde 20 dakika sonra ısıtıcı sıcaklığı 62 ^{o}C de sabitlenirken, numune yüzeyindeki sıcaklılar 31-34 ^{o}C lerde sabitlenmektedir. Denge halindeki ΔT farkı, sıcaklık noktalarının ısıtıcıdan uzaklık mesafeleri ve ısıtıcının yaymış olduğu ısı ($P=I^2R$) kullanılarak, silindirik ölçüm yöntemine göre numunenin termal iletkenlik katsayısı hesaplanmaktadır (Eşitlik 3.2).

Köpük malzemelere ait ısıl iletkenlik katsayısı (W/ m K) değerleri Çizelge 7.11'de verilmiştir.



Şekil 7.54 Sıcaklık ve akım ölçüm penceresi

Bu yöntem ile gaz beton numunesine ait ısıl iletkenlik katsayısı değeri 0,125 W/mK olarak bulunmuştur.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Çizelge 7.12 Gözenekli malzemelerin ısıl iletkenlik katsayısı değerleri

DBS	W/ m K	DGK	W/ m K	DBK	W/ m K
01	0,312	**01**	0,215	**01**	0,393
02	0,019	**02**	0,318	**02**	0,315
03	0,092	**03**	0,194	**03**	0,292
04	0,022	**04**	0,047	**04**	0,063
05	0,029	**05**	0,043	**05**	0,042
06	0,068	**06**	0,083	**06**	0,254
07	0,194	**07**	0,285	**07**	0,338
08	0,095	**08**	0,254	**08**	0,037
09	0,051	**09**	0,019	**09**	0,031
10	-	**10**	0,052	**10**	0,025
-	-	**NaOH**	0,075	**NaOH**	0,064
-	-	**Na_2CO_3**	0,213	**Na_2CO_3**	0,295
-	-	**K^+-G-K+05**	0,039	-	-
-	-	**Na^+-G-K+05**	0,045	-	-

7.18 Köpük Malzemelerin Asit-Baz Dayanımları

Katı bir maddenin asit direncini ölçmek için önce madde iyice kurutulduktan sonra kütlesi ölçülür. Sonra % 10 HCl, % 10 HNO_3 ve % 10 H_2SO_4 bulunan çözelti içine atılarak 5 saat süre ile 75 ^oC' de ısıtılır. Madde tekrar kurutulduktan sonra tartılır ve asit direncine karşı dayanımı yüzde olarak aşağıdaki şekilde hesaplanır (Serbest 1999):

A_1 : Maddenin ilk kütlesi,

A_2 : Maddenin asit çözeltisine maruz kaldıktan sonraki kütlesi,

R_A : Asidik dirence dayanım (yüzde olarak),

$$R_A = (A_1 - A_2) / A_1 \times 100 \quad (7.4)$$

Katı bir maddenin baz ortama direncini ölçmek için önce madde iyice kurutulduktan sonra kütlesi ölçülür. Sonra % NaOH bulunan çözelti içine atılarak 5 saat süre ile ile 75 ^oC' de ısıtılır. Madde tekrar kurutulduktan sonra tartılır ve

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

baz direncine karşı dayanımı yüzde olarak aşağıdaki şekilde hesaplanır(Serbest 1999):

B_1 : Maddenin ilk kütlesi,

B_2 : Maddenin baz çözeltisine maruz kaldıktan sonraki kütlesi,

R_B : Bazik dirence dayanım (yüzde olarak),

$$R_B = (B_1 - B_2) / B_1 \times 100 \quad (7.5)$$

Elde edilen asit ve baz dayanımı sonuçları Çizelge 7.12'de verilmiştir.

Çizelge 7.13 Gözenekli malzemelerin asit ve baz dayanımı değerleri

DBS	**R_A**	**R_B**	**DGK**	**R_A**	**R_B**	**DBK**	**R_A**	**R_B**
01	0,13	0,32	**01**	0,23	0,47	**01**	0,64	0,31
02	0,22	0,09	**02**	0,06	0,12	**02**	0,11	0,33
03	0,19	0,18	**03**	0,18	0,22	**03**	0,16	0,23
04	0,23	0,16	**04**	0,09	0,28	**04**	0,26	0,21
05	0,19	0,11	**05**	0,29	0,33	**05**	0,29	0,18
06	0,12	0, 12	**06**	0,16	0,19	**06**	0,35	0,11
07	0,32	0,21	**07**	0,09	0,15	**07**	0,54	0,21
08	0,25	0,17	**08**	0,27	0,23	**08**	0,83	0,31
09	0,33	0,22	**09**	0,52	0,29	**09**	0,83	0,29
10	-	-	**10**	0,08	0,18	**10**	0,10	0,21
-	-	-	**NaOH**	0,10	0,08	**NaOH**	0,13	0,18
-	-	-	**Na_2CO_3**	0,32	0,41	**Na_2CO_3**	0,28	0,32
-	-	-	**K^+-G-K**	0,18	0,07	-	-	-
-	-	-	**Na^+-G-K**	0,16	0,11	-	-	-

7.19 Köpük Malzemelerin Su Emme Kapasiteleri

Köpük malzemelerin su emme kapasiteleri Fizik Bölümü Genel Fizik laboratuarında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle köpük malzemeler iyice kurutulduktan sonra kütlesi ölçülmüştür. Sonra saf su içinde 8 hafta süre ile

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

bırakılmıştır (Aabøe ve Øiseth, 2004). Elde edilen su emme kapasitesi değerleri Çizelge 7.13'de verilmiştir.

Çizelge 7.14 Gözenekli malzemelerinin % su emme kapasiteleri

DBS	**Su emme Kapasitasi %**	**DGK**	**Su emme kapasitasi %**	**DBK**	**Su emme kapasitasi %**
01	0,87	**01**	0,69	**01**	0,25
02	0,88	**02**	0,81	**02**	0,45
03	1.79	**03**	0,96	**03**	0,54
04	2,23	**04**	0,96	**04**	0,96
05	3,22	**05**	1,90	**05**	1,97
06	0,33	**06**	0,11	**06**	0,57
07	0,37	**07**	0,53	**07**	0,74
08	1,23	**08**	0,85	**08**	1,27
09	1,60	**09**	1,35	**09**	1,28
10	-	**10**	1,48	**10**	1,58
-	-	**NaOH**	24,84	**NaOH**	55,9
-	-	**Na_2CO_3**	2,61	**Na_2CO_3**	18,9
-	-	**K^+-G-K+05**	1,14	-	-
-	-	**Na^+-G-K+05**	0,93	-	-

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde, bazı yerel doğal zeolitlerin köpük malzeme üretiminde ham madde olarak kullanılabilirliliğinin belirlenmesi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu deneylerin sonucunda doğal zeolit kullanılarak elde edilen kapalı gözenekli malzemenin ısı yalıtımında yaygın olarak kullanılan ürünlere göre bazı üstün özellikleri olduğu görülmüştür.

Ankara-Bala, Manisa-Gördes ve Balıkesir- Bigadiç bölgelerinden elde edilen, sırasıyla doğal şabazit ve doğal klinoptilolit numunelerinin XRD analizleri yapılmıştır. Doğal şabazit numunesinin ana mineral olarak şabazit ve buna ek olarak klinoptilolit, höylandit, eriyonit içerdiği, doğal Gördes klinoptilolit numunesinin ana mineral olarak klinoptilolit ve buna ek olarak illit, kuartz içerdiği ve doğal Bigadiç klinoptilolit numunesinin ise ana mineral olarak klinoptilolit ve buna ek olarak höylandit, illit ve kuartz içerdiği belirlenmiştir (Şekil 7.1-2-3). SEM görüntülerinden de her bir numune için ana mineral içeriklerinin sırasıyla şabazit ve klinoptilolit olduğu Ek 1-2-3'de görülmektedir.

Kazantseva ve ark. (2004) tarafından doğal zeolitlerin köpürme karakteristiklerini belirlemek amacıyla yapılan sınıflandırmaya göre doğal şabazit numunesinin iyi derecede köpüren (1200 ^{o}C'de fırınlamadan sonra yoğunluğu 0,98 kg/m^3), doğal klinoptilolit numunelerinin ise orta derecede köpüren (1300 ^{o}C'de fırınlamadan sonra yoğunlukları doğal Gördes klinoptilolit için 1,30 kg/m^{3}ve doğal Bigadiç klinoptilolit için 1,15 kg/m^3) sınıfına girdiği görülmektedir (Çizelge 7.4). Ayrıca K^+-, Na^+-, C^{2+}-, Mg^{2+}- G-klinoptilolit numunelerinin 1300 ^{o}C'de fırınlanmadan sonra ölçülen yoğunlukları (sırasıyla 1,70; 1,65; 1,56; 1,61 kg/m^3) 1,5 kg/m^3'ün üzerindedir (Çizelge 7.4). Kazantseva ve ark. (2004) tarafından yapılan sınıflandırmada modifiye klinoptilolit numuneleri kendiliğinden köpürmeyen zeolitler sınıfına girmektedir.

Numunelerin kimyasal içerikleri XRF analizleri sonucunda elde edilmiştir. Kazantseva ve ark. (2004)'ın elde ettikleri sonuçlara göre; (CaO+MgO) > 3 wt. % olan zeolitik kayalar köpürür ve (CaO+MgO) < 2 wt. % olan zeolitik kayaçlar ise gözenek oluşumu olmadan sinterlenir. Bu sonuçlara göre üzerinde çalıştığımız doğal zeolit numuneleri köpürme özelliği göstermektedir (DBS: 5,38; DBK:3,963

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

ve DGK: 3,009) (Çizelge 7.4). K^+-G-K ve Na^+-G-K numunelerinin CaO+MgO % içerikleri toplamı 2'den küçüktür (K^+-G-K: 0,896 ve Na^+-G-K: 1,177). Bu sonuç, K^+-G-K ve Na^+-G-K numunelerinin 1300 ^oC'de gözenek oluşumu olmadan sinterlendiğini göstermektedir. Ca^{2+}-G-K ve Mg^{2+}-G-K numunelerinin CaO+MgO % içerikleri toplamı 3'den büyük olmasına rağmen 1300 ^oC'de gözenek oluşumu olmadan sinterleşmektedir (Çizelge 7.4).

Yapılan IR spektroskopisi çalışmaları, doğal zeolit içindeki orjinal H_2O moleküllerinin (zeolitik su) ısıl uygulama ile köpüren gazlı fazın kaynağı olamayacağını göstermiştir. Doğal zeolitlerin alkalin toprak formlarının dehidrasyonunun OH gruplarının oluşumuna sebep olduğu ve sinterlenmedeki zeolit dehidroksilasyonu sırasında ısının daha fazla arttırılması ile OH gruplarının tekrar mikrogözeneklerdeki H_2O moleküllerine dönüştüğü düşünülmektedir (Kazantseva ve ark. 2004).

Üzerinde çalıştığımız numunelerin toplam su içerikleri termogravimetrik analizler ile elde edilmiştir (Çizelge 7.5). Elde edilen sonuçlara göre doğal şabazit numunesinin en yüksek su içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir (Apaydın-Özçelik ve Yörükoğulları 2009). Kazantseva ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmalar ışığında doğal şabazit numunesinin su içeriğinin fazla olması köpürebilme özelliğinin diğer numunelerden daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Doğal numunelerinin yüksek sıcaklıkta köpürebilme özelliklerinin incelenmesi için yapılan ön çalışmalarda şabazit numunesinin 1250 ^oC'de ve klinoptilolit numunelerinin de 1300 ^oC'de gözenekli bir yapı oluşturdukları görülmektedir (Şekil 7.7).

Gözenekli bir malzemenin elde edilebilmesi için, bir mineralin köpürme olasılığının belirlenmesindeki temel şart zeolitik malzemenin yumuşama sıcaklığı ve zamanının gazın çıkma sıcaklığı ve zamanı ile denk gelmesine bağlıdır. Bu, ergimiş zeolit tarafından içeri alınan gazın tutulmasını sağlar. Isıtmaya devam edildiğinde kabarcıkların çapları artar (Kazantseva ve ark. 1995b). Numunelerin sinterlenme, yumuşama ve ergime sıcaklıklarını belirlemek amacıyla ısıl mikroskop analizleri yapılmıştır (Çizelge 7.6). Elde edilen sonuçlara göre DBS numunesinin yumuşama sıcaklığı DGK ve DBK numunelerine göre düşüktür.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Böylece DBS numunesi kullanılarak daha düşük sıcaklıklarda köpük malzeme üretilmiştir.

Isı mikroskobu analizlerinden modifiye numunelere ait yumuşama sıcaklıkları belirlenememiştir. Bu numuneler sinterlenme yüzdelerinde herhangi bir artış meydana gelmeden ergimişlerdir. Bu sonuç modifiye numunelerin 1300 ^{o}C'de kendiliğinden köpürebilme özelliğine sahip olmadıklarını bir kez daha göstermektedir (Yörükoğulları ve Apaydın Özçelik 2010).

Doğal ve modifiye zeolitler, farklı parçacık boyutuna sahip SiC'ler, NaOH ve Na_2CO_3 bileşikleri kullanılarak köpük malzemeler üretilmiştir. NaOH ve Na_2CO_3 karışımları ile elde edilen malzemeler hariç diğer köpük malzemelerin kapalı gözenekliliği optik mikroskop kullanılarak incelenmiştir (Şekil 7.13-14-15). NaOH ve Na_2CO_3 kullanılarak düşük sıcaklıklarda (~ 800 ^{o}C'de) elde edilen gözenekli malzemeler düzün gözenek şekillerine sahip olmadığından gözenek boyutları belirlenememiştir (Şekil 7.19-20-21-22). SiC'lerin parçacık boyutları 01 kodlu olandan 05 kodlu olana ve 06 kodlu olandan 10 kodlu olana doğru azalmaktadır [SiC'ler için d50(μm) değerleri : 01- 76,44; 05-20,08; 06-67,62; 10-22,33]. Buna karşın DBS, DGK ve DBK zeolit numuneleri ve bu SiC'ler kullanılarak elde edilen köpük malzemelerin (1200 ^{o}C ve 1300 ^{o}C'de) ortalama gözenek boyutları 01 kodlu SiC ile hazırlanan köpük malzemede küçük ve 05 kodlu SiC ile hazırlanan malzemede büyüktür (DBS-10 karışımından kapalı gözenekli bir malzeme elde edilememiştir). Aynı şekilde ortalama gözenek boyutları 06 kodlu SiC ile hazırlanan malzemede küçük 10 kodlu SiC ile hazırlanan malzemede büyüktür (Çizelge 7.10). SiC'ün parçacık boyutunun artması ile köpük malzemenin gözenek boyutunun azalması ileriki çalışılmalarda araştırılması gereken bir sonuçtur.

Köpük malzemelerin bükme ve basma dayanımları Çizelge 7.7-8 de verilmiştir. DGK-01 numunesi en büyük, DBK-5 numunesi de en küçük basma dayanımına sahiptir. DBK-01 numunesi en büyük ve DBK-10 numunesi ise en küçük eğilme dayanımına sahiptir.

Doğal ve modifiye zeolit numuneleri kullanılarak elde edilen köpük malzemelerin yığın yoğunlukları Çizelge 7.9'da verilmiştir. DBK-10 numunesinin

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

0,26 kg/m^3 ile en düşük ve DBK-Na_2CO_3 numunesinin de 1,18 kg/m^3 ile en yüksek yığın yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir.

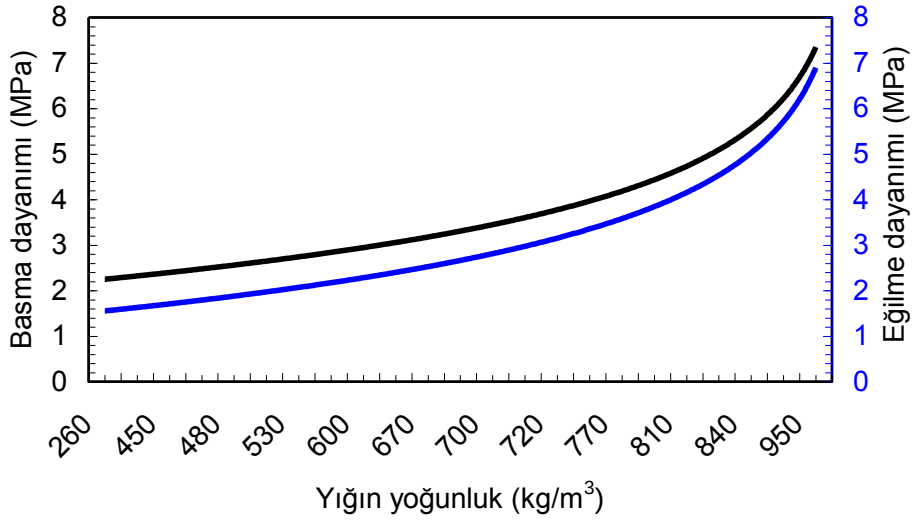
SiC ile hazırlanan köpük malzemelerin su emme kapasitelerinin % 2'nin altında olduğu, buna karşın NaOH ve Na_2CO_3 karışımları ile hazırlanan numunelerin su emme kapasitelerinin ise % 2'nin oldukça üstünde olduğu belirlenmiştir (Çizelge 7.13). Isı yalıtımında kullanılan malzemelerin su emme kapasitelerinin düşük olması istenilen bir özelliktir. Yapısında suyu veya nemi tutan köpük malzemeler zamanla ısı yalıtımı özelliklerini kaybetmektedirler.

Köpük malzemelere ait asit-baz dirençleri değerleri "1" in altındadır. Bu, malzemelerin kolaylıkla asidik ve bazik ortamlardan etkilenmediği anlamına gelmektedir ve yapı malzemeleri için oldukça önemlidir.

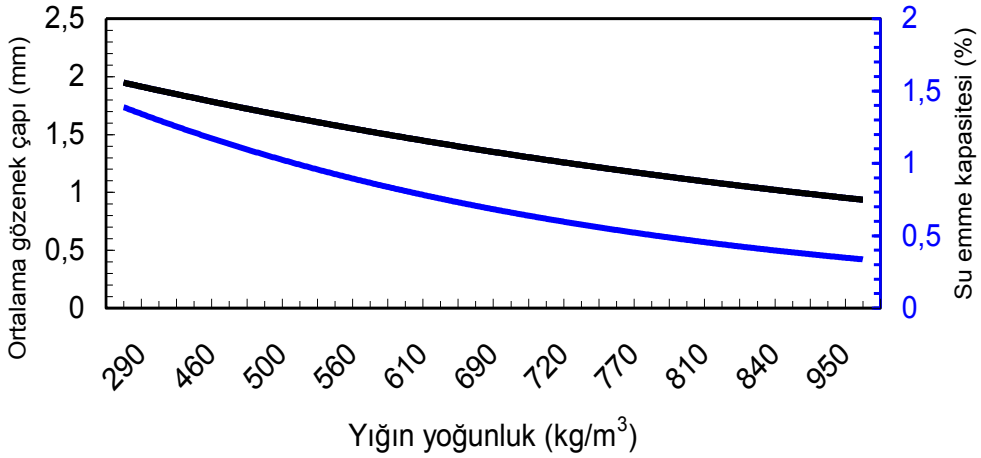
Isı yalıtım malzemesinde istenilen en önemli ve belirleyici özelliklerden biri de ısı iletim katsayısının değeridir. IS0 ve CEN standardına göre ısı iletim katsayısı 0,065 W/mK değerinden küçük olan malzemeler ısı yalıtım malzemesi olarak tanımlanır ve ısı yalıtım malzemelerinin seçiminde en belirleyici özelliktir (Kulaksızoğlu 2006). Özellikle SiC içerikli köpük malzemelerin büyük çoğunluğunun ısı iletim katsayılarının 0,065 W/mK değerinden çok daha düşük olduğu Çizelge 7.11'de görülmektedir. Böylece zeolit ve SiC karışımları ile hazırlanan köpük malzemelerin yapı endüstrisinde kullanılması ile ısının verimli kullanılmasına çok büyük katkılar sağlayacağı açıktır.

SiC içerikli köpük malzemelerin basma dayanımı ve eğilme dayanımlarının yığın yoğunluk ile değişimi Şekil 8.1'de görülmektedir. Buna göre köpük malzemelerin yığın yoğunluklarının artması ile hem eğilme hem de basma dayanımları artmaktadır. Şekil 8.2'deki grafik ortalama gözenek çaplarının artması ile yığın yoğunluklarının azaldığını ve su emme kapasitelerinin arttığını göstermektedir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 8.1 SiC içerikli köpük malzemelerin basma dayanımı ve eğilme dayanımlarının yığ yoğunluk ile değişimi

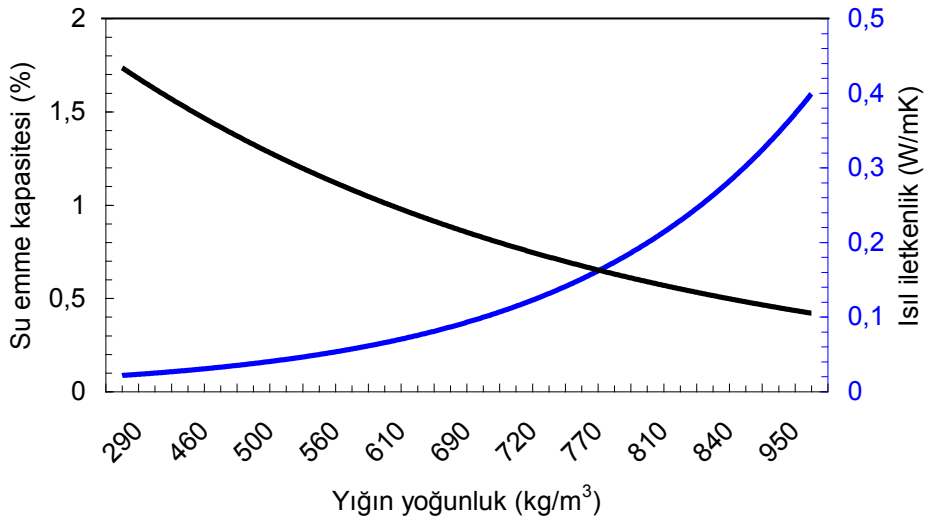


Şekil 8.2 SiC içerikli köpük malzemelerin ortalama gözenek çaplarının ve su emme kapasitelerini yığın yoğunluk ile değişimi

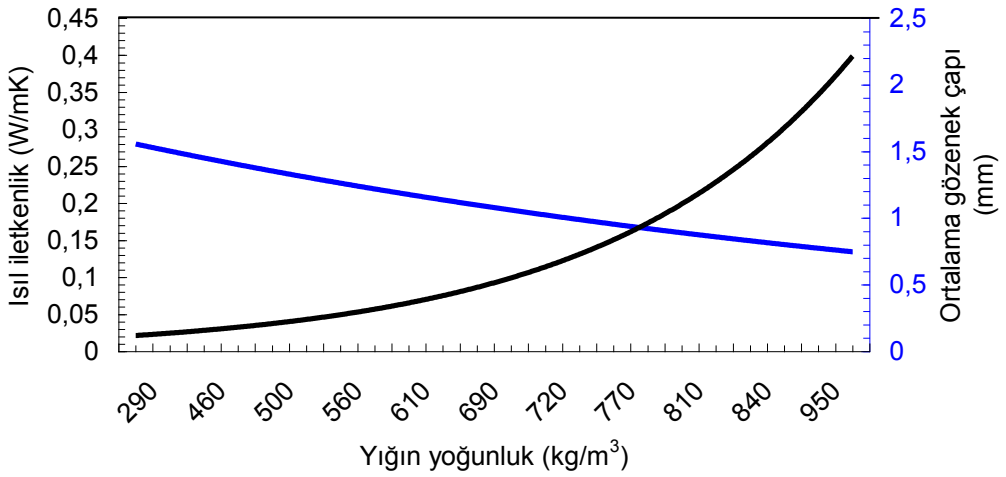
SiC içerikli köpük malzemelerin yığın yoğunluklarının artması ile ısı iletim katsayılarının arttığı ve su emme kapasitelerinin azaldığı Şekil 8.3'deki grafikden görülmektedir. Gazların katılara göre ısıl iletim katsayıları düşüktür (Şekil 3.2). Gözenekli köpük malzeme içinde birim hacimdeki kapalı gözenek hacminin artması ile malzemenin ısıl iletkenlik katsayısının düşmesi gerekliliği açıktır. Şekil 8.4'deki grafik SiC içerikli köpük malzemelerin yığın yoğunluklarının artması ile ortalama gözenek çaplarının azaldığını ve ısıl iletim

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

katsayısı değerlerinin arttığını göstermektedir. Birim hacimdeki ortalama gözenek çapı arttıkça köpük malzemenin hem yoğunluğu hemde ısıl iletkenlik katsayısı değeri düşmektedir.



Şekil 8.3 SiC içerikli köpük malzemelerin su emme kapasitelerinin ve ısıl iletkenliklerinin yığın yoğunluk ile değişimi



Şekil 8.4 SiC içerikli köpük malzemelerin ısıl iletkenliklerinin ve ortalama gözenek çaplarının yığın yoğunluk ile değişimi

Bu sonuçlar ışığında kullanılacak alana özel malzemeler üretilebilmektedir. Örneğin 690 kg/m^3 yığın yoğunluğundaki zeolit içerikli köpük malzeme 0,068 W/mK ısıl iletkenlik katsayısına, 1,87 mm ortalama gözenek

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

çapına, % 0,33 su emme kapasitesine, 2,87 MPa eğilme dayanımına ve 1,42 MPa basma dayanımına sahiptir. Çizelge 8.1'den görüleceği gibi 225 kg/m^3 yoğunluğundaki cam köpüğü 0,046 W/mK ısıl iletkenliğe, 60-120 kPa basma dayanımına sahiptir. Cam köpüğü ısıl iletkenlik ve yoğunluk bakımından zeolit içerikli köpük malzemeye göre üstün özellikler gösterirken basma dayanımı açısından oldukça düşük değere sahiptir. 400 kg/m^3 yoğunluğa sahip gaz betonun ısıl iletkenlik katsayısı 0,139-0,174 W/mK ve basma dayanımı 2,5 MPa iken 460 kg/m^3 yoğunluğa sahip zeolit içerikli köpük malzemelerin ısıl iletkenlik katsayısı 0,043 W/mK, basma dayanımı 1,91 MPa olarak bulunmuştur. Zeolit içerikli köpük malzemenin ısıl iletkenlik katsayısı bakımından gaz betona göre üstün özellikte olduğu açıktır. Ayrıca zeolit içerikli köpük malzemelerin kapalı gözenekli bir yapısının olması su emme özelliklerinin oldukça düşük (~ % 1'in altında) olmasını sağlamaktadır. Gaz beton açık gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu gözeneklerin fazlalığı aynı zamanda nemli ortamlarda gözeneklerdeki havanın su ya da su buharı ile yer değiştirmesine neden olur. Bu da havaya göre ısı iletkenliği yaklaşık 20 kat büyük olan su miktarına bağlı olarak malzemenin ısıl iletkenliğini arttırır. Dolayısıyla gazbeton yoğunluğuna bağlı olarak en düşük ısıl iletkenlik değerine kuru halde ulaşırken nem içeriğinin artmasıyla birlikte ısıl iletkenliği de artmaya başlar. Isıl iletkenlik değerinde ki bu artış beraberinde yapının ısıtma ve soğutma için olan enerji ihtiyacının da artmasına neden olur (Pehlivanlı 2009).

Çizelge 8.1 Bazı yapı malzemelerinin özelliklerinin karşılaştırılması (Aabøe ve Øiseth 2004; Altınışık 2006; Serbest 1999; http://www.izomet; http://www.akg-gazbeton.com; http://www.izocam.com.tr **)**

	Isı iletim katsayısı (W/mK)	**Yoğunluk kg/m^3**	**Kullanım sıcaklığı aralığı (^{o}C)**	**Basma dayanımı (kPa)**
Poliüretan Köpük	0,02 (10 ^{o}C için)	50	-260/+110	100-400
Fenol Köpüğü	0,021 (10 ^{o}C için)	30-35	-180/+120	150-200
Cam köpüğü	0,046 (10 ^{o}C için)	225	-260/+430	60-120
Cam yünü	0,039	10-130	+555	0,15-0,65
Taş yünü	0,033 (50 ^{o}C için)	33-100	0/+800	>70
Perlit	0,022	80-1128	-200/+1000	-
Gaz Beton	0,139-0,174	400	+1200	2,5 MPa
Polietilen köpük	0,033 (10 ^{o}C için)	30-40	-45/+80	-

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Binalarda kullanılan ticari ısı yalıtım malzemeleri plastik köpükler ve mineral yünleridir. Plastik köpükler petrol kaynaklarından elde edildiği için sağlığa zararlı olabildikleri gibi yanıcı özelliğe de sahiptirler. Bundan dolayı daha güvenilir yalıtım malzemelerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Doğal zeolit kullanılarak elde edilen köpük malzemelerin yapı endüstrisinde kullanılması ile ekonomik, çevresel ve insan sağlığı açısından ortaya çıkan problemlerin önüne geçilmesinde önemli katkılar sağlayacağı açıktır.

Doğal zeolit kullanılarak üretilen köpük malzemelerin geliştirilmesinde şu gibi araştırmalar önerilebilir;

- Zeolitik kayaçların yüzde mineral içeriklerine göre istenilen özelliklerde köpük malzeme üretilmesi,
- Zeolitik kayaçların farklı köpürtücü malzemeler kullanılarak köpürebilme yeteneklerinin faz diyagramları ile incelenmesi,
- Doğal zeolitlerin farklı molaritedeki (0,1M-0,2M-0,5M….v.b.) K-, Na-, Ca- ve Mg-klorür çözeltileri ile modifiye edilmesi ile bu numunelerin oksit içeriklerine bağlı olarak köpürebilme karakteristiklerinin incelenmesi,
- Ergimiş zeolitin viskozite özelliklerine bağlı olarak istenilen gözenek çapında köpük malzeme üretilmesi çalışmaları,
- Köpük malzeme üretiminde kullanılan çeşitli köpürtücü malzemelerin parçacık boyutunun gözenekliliğe etkisinin incelenmesi, v.b.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

KAYNAKLAR

Aabøe, R. and Øiseth, E., (2004) " *Foamed glass- an alternative lightweight and insulating material*," Norwegian Public Roads Authorities, NPRA, Norway.

Akdeniz, Y. and Ülkü, S., (2008), "Thermal stability of Ag-exchanged clinoptilolite rich mineral," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **94,** 703-710.

Aksoy, M. A., Keçeciler, A., Onural, A. Ş., (2001), "Konutlarda ısı yalıtımı yönetmeliklerinde ekonomik uygulamalar", TMMOB Makine Mühendisleri Odası Yalıtım Kongresi, Eskişehir, Türkiye.

Alberti, A., (1972**),** "On the crystal structure of the zeolite heulandite," *Tshchermaks mineral petrogr Mitt*, 18, 129-146.

Alberti, A., (1975), " The crystal structure of two clinoptilolites," *Tshchermaks mineral petrogr Mitt*, **22**, 25-37.

Alberti, A., Vezzalini, G., Passaglia, E., Zanazzi, P.F., E., (1982), "Positions of cations and water molecules in hydrayed chabazite. Natural and Na-, Ca-, Sr- and K- exchanged chabazite," *Zeolites.* **2**, 303-309.

Alietti, A., Gottardi, G., and Poppi, L., (1974), "The heat behavior of the cation exchanged zeolites with heulandite structure," *Tschermaks Mineralogishe und Petrographishe Mitteilungen*, **21**, 291-298.

Alietti, A., "Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites," *American Mineralogist,* **57**, 1448– 1462. 1972.

Al-Khaiat, H., Haque, M.N., (1998), "Effect of initial curing on early strength and physical properties of lightweight concrete", *Cement And Concrete Research*, **28**, 859-866.

Altınışık, K., (2006), *Isı yalıtımı*, Nobel Yayın No: 954, 2006.

Ames L.L, (1960), "The cation sieve properties of clinoptilolite," *Am. Mineral.*, **45**, 689-700.

Andrievski, R.A., (2009), "Synthesis, structure and properties of nanosized silicon carbide," *Rev.Adv.Mater.Sci.*, **22**,1-20.

Anonim (1972), *Use of local minerals in the treatment of radioactive wastes,* Technical Report, Vienna: International Atomic Energy Agency, 136.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Anonim (1977), *An introduction to lightweight aggregates*, Industrial Minerals, **114**, 29-33

Anonim (1992), *Binalarda ısı kayıplarının azaltılması,* Binalarda Enerji Tasarrufu Serisi (3), Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü

Anonim (2010), http://www.izocam.com.tr

Anonim (2010), http://www.izomedizolasyon.com

Anonim (2010), http://www.izoyalitimci.com

Anonim (2010), www.bulak.net

Anonim (2011) , http://www.akg-gazbeton.com

Anonim (2010), http://www.akg-gazbeton.com

Anonim (2009), http://www.zeo-technologies.com

Anonim (2010), http://tr.wikipedia.org/wiki/Sodyum_hidroksit

Anonim (2010), http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_carbonate

Anonim (2010), www.zeo-technologies.com

Anonim (2009), http://nobel.scas.bcit.ca/resource/glossary/s-z.h

Anonim (2010), http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/Tilings/CHA.pdf

Anonim (2010), http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/Tilings/HEU.pdf

Apaydın Özçelik, H., Yörükoğulları, E., (2009) "Determination of thermal properties of some natural zeolites from Turkey", (14. ICC), Italy.

Armbruster, T., Gunter, M.E., (2001) "Crystal structures of natural zeolites," (Bish, D.L., and Ming, D.W.,) *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Natural Zeolites; Occurrence, Properties, Use, Mineralogical Society of America, Washington D.C., v. 45,1-67.

Atkins, P., Jones, L., (1997), *Chemistry: molecules, matter, and change*, United States of America.

Ayberk, M., (1995), "Perlitin yapı gereci olarak kullanımı ve yapı maliyetine etkisi," *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, (Ed: Köse ve Kızıl) İzmir, Türkiye 21-22 Nisan.

Barer, R.M., Davies, J.A., Rees, L.V.C., (1969), "Thermodynamics and thermochemistry of cation exchange in chabazite," *J. Inorg., Nucl. Chem.*, **31**. 219-232.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Bass, N.N., Moberley, R., Rhodes, J.M., shih, C., Church, S.E., (1973) "Volcanic rocks cored in the Central pacific," *Leg 17, Deep Sea Drilling Project. Initianal Rep DSDP*, **17**, 429-503.

Bates, R.L., (1969), "Pumice and Pumicite," *Geology of the industrial rocks and minerals*, Dower Publications, New York, 39-50.

Benbow, J., (1987), "Mineral in fire protection construction support market," *Ind. Miner*., September, 61-73.

Bish, D.L., Ming, D.W., (2001) "*Reviews in Mineralogy & Geochemistry; Natural zeolites: occurrence, properties, applications*," Washington, Volume: 45.

Bogdanov, B., Georgiev, D., Angelova, K., Yaneva, K., (2009), "Natural zeolites: clinoptilolite review," *International Science Conference*, Stara Zagora, Bulgaria, 4^{th}-5^{th} June.

Boles, J.R., (1972), "Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites," *Am. Miner*., **57**, 1463-1493.

Boles, J.R., **(**1977) "Mineralogy and geology of natural zeolites," (Ed **:** Mumpton, F.A.), *Washington, D.C.: Mineralogical Society of America*, 225.

Breck, D.W., (1974), "*Zeolite molecular sieves*,": John Wiley and Sons, New York, 771.

Breck, D.W., (1976), "*Zeolite molecular sieves*," Wiley, New York, 472-477.

Budnikov, P.P., (1964), *The technology of ceramics and refractories*, The M.I.T. Press, 316.

Bush, A.L., (1974), "National self-sufficiency in lightweight aggregate resources," *Minutes-25th Ann. Meet Perlite Inst*, Colorado Springs, Colorado, April 18-23, 974.

Calligaris, M., Nardin, G., (1982) "Cation site location in hydrated chabazite. Crystal structure of barium- and cadmium-exchanged chabazites," Zeolites, **2**, 200-204.

Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L., (1983), "Cation site location in hydrated chabazite. Crystal structure of potassium- and silver-exchanged chabazite," Zeolites, **3**, 205-208.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L., (1982) “Cation site location in a natural chabazite;” Acta Cryst., B38; 602-605.

Cambier, F., Leriche, A., (1996), “Vitrification,” (Ed: Cahn, R.W., Haasen, P., Kramer, E.J., Weinheim, V.C.H.,) *Processing of Ceramics*, **17B**, 123-144.

Christie, T., Brathwaite, B. and Thopson, B., (2002), “Mineral Commodity report 23-zeolite,” *New Zealand Mining*, **31**, 16-24.

Colella, C., de’ De’Gennaro, M. and Aiello, R., **(**2001) “Use of zeolitic rocks in the building industry,” (Ed: Bish, D.L., Ming, D.W.), “*Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, Reviews in Mineralogy & Geochemistry* ”, Washington, **45**, 551-587.

Coombs D.S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella C., Galli, E., Grice., J.D., Liebau, F., Mandarino, J.A., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmanns, E., Vezzalini, G., (1997), “Recommended nomenclature for zeolite minerals Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names, **35**, 1571-1606.

Çengel, Y.A. ve Boles, M.A., (2008), *Termodinamik, Mühendislik yaklaşımıyla*, (Ed: Pınarbaşı, A.,), İzmir Güven Kitapevi Yayıncılık, İzmir.

De’Gennaro R., Dondi, M., Colella, A. and Langella A., (2001), ”Use of high zeolite bearing as raw material for the preparation of lightweight aggregates,” *VII. European conference on advanced materials and process,* 1-7.

De**’**Gennaro, R., Cappelletti, P., Cerri, G., de’Gennaro, M., Dondi, M. and Langella A., (2004), ” Zeolitic tuffs as raw materials for lightweight aggregates,” *Applied Clay Science,* **25**, 71-81.

De’Gennaro R., Cappelletti, P., Cerri, G., De’Gennaro, M., Dondi, M. And Langella A., (2005), ” Neapolitan yellow tuff as raw material for lightweight aggregates in lightweight structural concrete production,” *Applied Clay Science,* **28**, 309-319.

De’Gennaro, R., Langella, A., D’Amore, M., Dondi, M., Colella, A., Cappelletti, P., de’Gennaro, M., (2008), “ Use of zeolite-rich rocks and waste materials

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

for the production of srtuctural lightweight concretes," *Applied Clay Science*, **41**, 61-72.

Dent L.S., and Smith, J.V., (1958), "Crystal structure of chabazite, a molecular sieve," *Nature (Lond)* **181**, 1794-1796.

Dower, J.E., (1987), **"** Industrial minerals, lightweight or spherical or both," *Ind. Miner*. **February**, 66-69.

Dwyer, J., (1984), "Zeolite structure, composition and catalysis," *Chemistry and Industry*, **7**, 258-268.

Dyer, A., (1988), "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves," *Printed and bound in Great Britain by Bath Pres*, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 149.

DPT Raporu, (1996), "Lületaşı-tabakalı sepiyolit-atapulgit (paligorskit), grafit, mika, barit, talk, alunit, zeolit," *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu,* **Cilt 1.**

Escalona Ledea, I., (1991), "Hormigon ligero de silicato a partir de tobas zeolitizadas", In Rodriquez-Fuentes, (Ed: JA Gonzales), Proc Zeolites'91: 3rd Int'l Conf, Ocuurence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Part 2, 214-215, Lahavana, Cuba.

Esenli, F., (1992), *Gördes çevresindeki neojen serileri ve zeolitleşmenin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal, incelenmesi*, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Eyde, T.H., (1987), "Zeolites," Industrial Minerals, Mining Engineering, **39**, 422-423 .

Fu, Y., Ding, J., Beaudoinn, J.J., (1995), "*Zeolite-based lightweight concrete products and binding materials,*" US Patent No: 5,494-513.

Fursenko, B.A., Kazantseva, L.K., and Belitsky, I.A., (2000), *In Proceeding of the International Simposium on Natural Zeolites,* (Ed Colella,: C. and Mumpton, F.A.,) Napoli, 337-349.

Gaioso Blanco, R. A., De Jong Caula, E., Gil Izquierdo, C., (1991), "Uso de aridos ligeros naturales zeolitizados en morteros y hormigones de alta resistencia", In Rodriquez-Fuentes, (Ed: JA Gonzales), Proc Zeolites'91:

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

3rd Int'l Conf, Ocuurence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Part 2, 214-215, Lahavana, Cuba.

Gottardi, G. and Galli, E., (1985)," Minerals and Rocks: Natural Zeolites," *Springer- Verlag*, Berlin Heidelberg New York, Tokyo.

Gündüz, L.,Şapçı, N. ve Bekar, M., (2006), "Genleşmiş kilin hafif agrega olarak kullanılabilirliği," *Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi*, **1(2)**, 43–49

Harris, G.L., (1995), "Properties of silicon carbide", INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom.

Heller-Kallai, L., Miloslavski, I., Aizenshtat, Z., Halicz, L., (1988) "Chemical and mass spectroscopic analysis of volatiles derived from clays, *Am. Mineral*., **73**, 376-382.

Ishimaru, H., Ozata, K., (1975), "Ceramic foam," *Japan. Kokai* 75,028,510,

Loughbrough, R., (1991), "Minerals in lightweight insulation: filling the market," *Ind. Miner*. **October**, 21-35.

Kamanlı, M. ve Balık, F. S., (2003), *Beton Teknolojisi*, Atlas Yayınları, İstanbul

Kara, G., Turan, S., (2004), "Yüksek fırın curufunun seramik sektöründe katma değeri yüksek ürünlerin eldesinde değerlendirilmesi," *Mühendis ve Makina*, **45**, 48-60.

Karakaya, M.Ç., (2006), *Kil minerallerinin özellikleri ve tanımlama yöntemleri*, Ankara, 439.

Kasai, J., Urano, T., Takeda, W, Machinaga, O., (19739, "Inorganic foaming agents by calcination of natural silica-high zeolites," *Japan. Kokai 73*, **123.**

Kazantseva, L.K., Belitsky, I.A., Fursenko, B.A., and Dement'ev, S.N., (1995a), "Sibirfom with a brecciated structure," *Glass and Ceramics*, **52**, 328-330.

Kazantseva, K., Belitskii, I. A., Fursenko, B. A., and Dement'ev, S. N., (1995b), "Physicomechanical properties of sibirfom, a porous building material zeolite-containing rock," *Glass Ceram*., **52**, 257-260.

Kazantseva, K., Belitskii, I. A. and Fursenko, B. A., (1997), "Zeolite containing rocks as raw material for siberfoam production," (Ed: Kirov, G., Filizova, L., Petrov, O), *Natural Zeolites, Sofia'95*, Pensoft Publishers, Sofia, Bulgaria, 33-42.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Kazantsevaa, L.K., Paukchtisb, E.A., and Valuevaa, G.P., (2004), "Foaming ability of zeolitic rocks as a function of their composition," *Journal of Ceramic Processing Research*., **5**, 321-326.

Kazantseva, L.K., and Paukchtis, E.A., (2000a), *In Proceeding of the International Symposium on Natural Zeolites*, (Ed: Colella, C., and Mumpton, F.A.,), Napoli, 351-361.

Kazantseva, L.K., Paukchtis, E.A., Zavadskii, V.F., and Ovcharenko, G.I., (2000b), *Stroitelstvo,* **3-4**, 49-56.

Kitsopoulos P.K., (2001), "The relationship between the thermal behavior of clinoptilolite and its chemical composition," *Clays and Clay Minerals*, **49**, 236-243.

Klinefelter, T.A., (1960), "*Ligtweight aggregates*," (Ed:Gillson, J.L., et al.,) Industrial Mineals and Rocks (Nonmetallic other than Fuels), 3rd ed. AIME, New York, 487-495.

Kogel, J.E., (2006), "Industrial minerals and rocks; commodities, markets, and uses," *Metallurgy and Exploration*, , Littleton, Colo, Society for Mining (ABD), 1548.

Koyama, K., and Takeuchi, Y., (1977), "Clinoptilolite: the distributon of potassium atoms and its role in thermal stability," *Z. Kristallogr,* **145**, 216-239.

Köktürk, U., (1995), "Zeolit madenciliği ve çevre sağlığına etkileri", Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.

Kulaksızoğlu, Z., (2006), "Isı Yalıtım Sektör Araştırması" İstatistik Şubesi, http://www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-42.pdf

Kumashira, Y., (2000), *Electric refractory materials*, Marcel Dekker, 769.

Manevich, V.E. and Subbotin, K.Yu., (2008), " Mechanism of foam-glass formation," *Glass and Ceramics,* **65**, 5-6.

Me´ar, F., Yot, P., Viennois, R. and Ribes, M., (2007), "Mechanical behaviour and thermal and electrical properties of foam glass," *Ceramics International,* **33**, 543–550.

Meier, W.M., (1968), "*Zeolites structures. Molecular Sieves*," Society of Chemical Industry, London, 10-27.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Meier, W.M., Olson, D.H., Baerlocher, C., (1996), *Atlas of zeolite structure types*. 4th revised edn. Zeolites 17:1-230 (http://www.iza-strucrure.org/databases.

Mueller, A., Sokolova, S.N. and Vereshagin, V.I., (2008), "Characteristics of lightweight aggregates from primary and recycled raw materials," *Construction and Building Materials*, **22**, 703-712.

Mumpton, F.A., (1978), "Natural zeolites: A new industrial mineral commodity," (Ed: Sand, L.B., Mumpton, F.A.) *Natural zeolites: occurrence, properties, use*, Pergamon Press, Elmsford, New York, 3-27.

Nakatsuka, A., Okada, H., Fujiwara, K., Nakayama, N. and Mizota, T, (2007), "Crystallographic configurations of water molecules and exchangeable cations in a hydrated natural CHA-zeolite (chabazite)," Microp. And Mesop. Mater., **102**, 188-195.

Nowacki, H. , Koyama, H., Mladeck, M.H., (1958), "Über die kristallstrukture des Zeolites Chabasit," *Experientia (Basel)*, **14**, 396.

Orhun, Ö., "Zeolitlerde İyon Değişimi", Anadolu Üniversitesi Yayınları No. 989, Eskişehir.

Özgen, S., (1999), "Seramik endüstrisinde silisyum karbür fırın refrakter malzemeleri," *Metalurji*, **121**, 23.

Pehlivanlı, Z., (2009), "Gazbeton malzemesinin ısıl iletkenliğinin nem ve sıcaklıkla değisiminin incelenmesi," *Int.J.Eng.Research & Development*, **1**, 76-80.

Petrova N., Mizota T. and Fujiwara K., (2001), "Hydration Heats of Zeolites for Evaluation of Heat Exchangers," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **64**, 157-166.

Purbrick, J., (1991), "Lightweight aggregates-manufacture and applications," *Exploration, Mining and Uses of Ceramic Raw Materials. Proc. 23rd Ann. Symp. South African Ceram. Soc.*, 45-49.

Riley, C.M., (1969), " Relation of chemical properties to the bloating of clays," *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 121-128.

Sand, L.B. and Mumpton, F., (1976), Natural Zeolites; occurrence, properties, use," *International Conference on the Occurrence, Properties and Use of Natural Zeolites*, Pergamon Press, Tuscon, Arizona, June.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Serbest, D., (1999), *Doğal zeolitlerin hafif yapı endüstrisinde kullanımı,* Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Schuth, F., Sing, K.S.W., Weitkamp, J., (2002), " Handbook of porous solids," John Wiley & Sons Inc, 3191.

Shakhashiri, B.Z., (2010), www.scifun.org.

Sheppard, R. A., (1991), "Zeolitic diagenesis of tuffs in the Miocene Chalk Hills Formation," Western River Plain, Idaho. US Geol. Surv. Bull., **27**, 1963.

Shepard, A.O., and Starkey, H.C., (1964), "Effect of cation exchange on the thermal behavior of heulandite and clinoptilolite," US Geological Survey Professional Paper, **475D**, 89-92.

Shi, C., Krivenko, P.V. and Roy, D., (2006), "Alkali-activated cements and concretes," London: Taylor & Francis, 376.

Siriwardane, R,V., Shen, M. and Fisher E,P., (2003), "Adsorption of CO_2, N_2, and O_2 on Natural Zeolites," *Energy & Fuels* , **17**, 571-576.

Smith, J.V., (1963), "Structural classification of zeolites," *Mineral Soc. Am. Spec. Paper*, **1**, 281-290.

Sodium hydroxide, (2002), CAS N°: 1310-73-2, UNEP Publications, Paris, 26-28 March.

Sodium carbonate, (2002), CAS N°: 497-19-8, UNEP Publications, Boston, USA, 22-25 October.

Subaşı, S., Kap, T., (2009), "Genleştirilmiş kil agregalı hafif betonun yapı davranışı ve kaba yapı maliyetine etkisi", *e-Journal of New World Sciences Academy Technological Applied Sciences*, **4**, 48-54.

Subaşı, S., (2009), "Genleştirilmiş kil agregası ile taşıyıcıhafif beton üretimi," *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der*., **24,** 559-567.

Suvacı, E., (2009), Energy Transport, Ders notları.

Sümer, G., (1988), *Seramik sanayi el kitabı*, Anadolu Ünviversitesi Yayınları, No: 308.

Sümer, G., (2005), *Seramik hammaddeleri*, Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Bölümü, Eskişehir, 373, 86-87.

Stajanovic, D., (1972), "Zeolite-containing volcanic tuffs and sedimentary rocks in Serbia," In Proc. Serb. Geol. Soc. for 1968, 1969, and 1970, 9-20.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Şahin, M.B., (2007), "Orta Anadolu'da belirlenen önemli bir şabazit oluşumu ve minerolojik özellikleri," MTA Dergisi, **135**, 31-44.

Şimşek, O., (2004), "Beton ve Beton Teknolojisi," Haziran.

Taşçıoğlu, S., (1992), *Bor ve silisyum kimyası,* Marmara Üniversitesi, İstanbul, 181.

Topçu, İ. B. (2006) , *Beton Teknolojisi.*

Torii, K., (1978), Utilization of natural zeolites in Japan. (Ed: Sand, L.B., Mumpton, F.A.) *Natural zeolites: occurrence, properties, use,* Pergamon Press, Elmsford, New York, 441-450.

TS EN ISO 10545-4**,** (2000), Seramik Karolar, Bölüm 4: Eğilme ve Kırılma Dayanımı Tayini.

TS EN 678**, (**1995), Gaz ve Köpük Beton-Kuru Yoğunluk Tayini.

Tschernich, R.W., (1992), *Zeolites of the world*, AZ: Geoscience Press.

Turton, R., (2005), Katıların Fiziği, (Ed: Yoğurtçu, Y. K.), Aktif Yayınevi, İstanbul, 436.

Ulusoy, G.ve Albayrak, M., (2009), "Foça (İzmir) - Bigadiç (Balıkesir) ve Gördes (Manisa) yöresi zeolitlerinin mineralojik ve teknolojik özellikleri," MTA Dergisi, **139**, 61-74.

Yiğit, A. ve Can M., (2010), "Isı iletim katsayısının tayini," *Uludağ üniversitesi makine mühendisliği bölümü ısı tekniği labaratuvarı deney föyü*.

Yörükoğulları, E., (1985), *Güneş Enerjisinin Doğal Zeolite Depolanması,* Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Yörükoğulları, E., Orhun, Ö., and Kılıçkaya,S., (1989), "A research on the usability of natural zeolites in the construction industry," *8th International Zeolite Conferance*, Amsterdam, Netherland, 159-160.

Yörükoğulları, E.; Orhun,Ö., (1997), "Increasing the Effective Energy Storage Capacity of Natural Zeolites from Balıkesir, Turkey", Natural Zeolites Sofia'95 (Edt: G. Kirov, Filizova and O. Petrov), Pensoft, Sofia, 161-164.

Yörükoğulları, E., (1997), "Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları", Anadolu Üniversitesi Yayınları; No. 988, Eskişehir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Yörükoğulları, E., Orhun, Ö., Koca, H., Koçkar, M., Parlaktuna, M., Karakoç, H., (2009), *Geleneksel Enerji Kaynakları*, (Ed: Orhun, Ö.), Anadolu Üniversitesi Yayını No: 1952, Eskişehir.

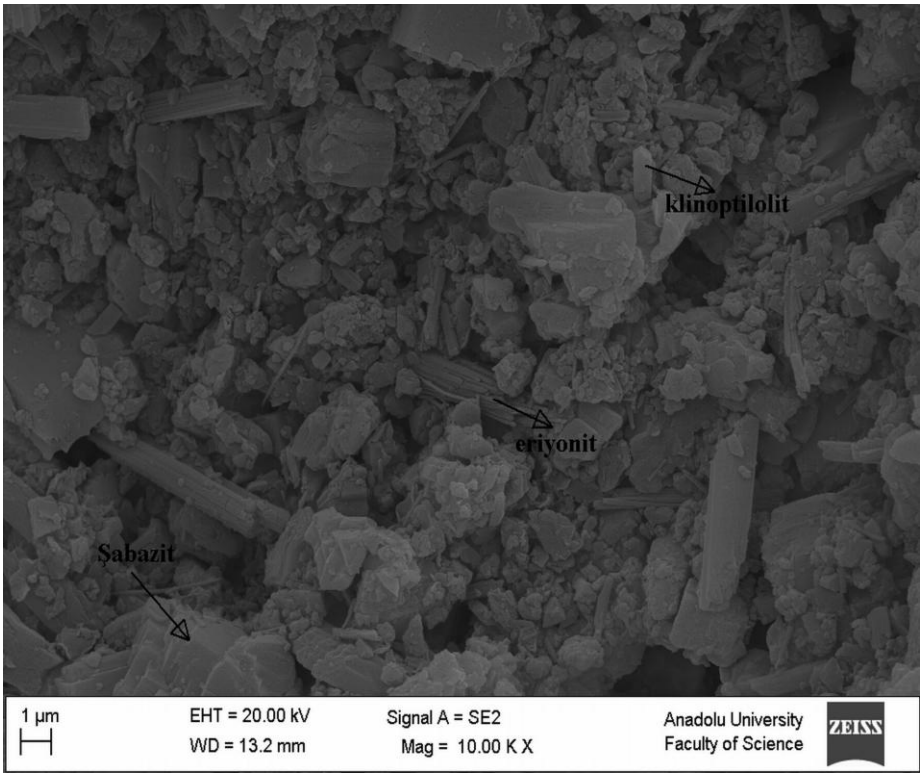
Yörükoğulları, E., Apaydın Özçelik, H., (2010), "Investigation of the properties of natural and modified clinoptilolite at high-temperature", *8th International Conference of the Occurence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites*, Sofia, Bulgaria, 10-18 July.

Zema, M., Tarantino, S.C., Montagna, G., **(**2008), "Hydration/dehydration and cation migration processes at high temperature in zeolite chabazite," *Chem. Mater.*, **20**, 5876-5887.

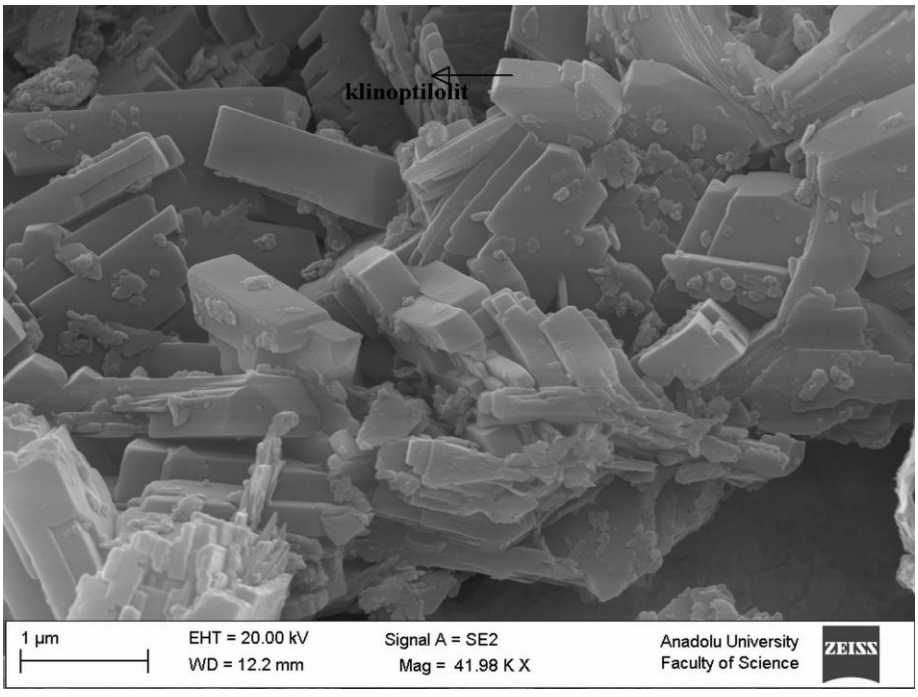
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

8. EKLER

Ek.1 Doğal Bala şabazit numunesinin SEM görüntüsü

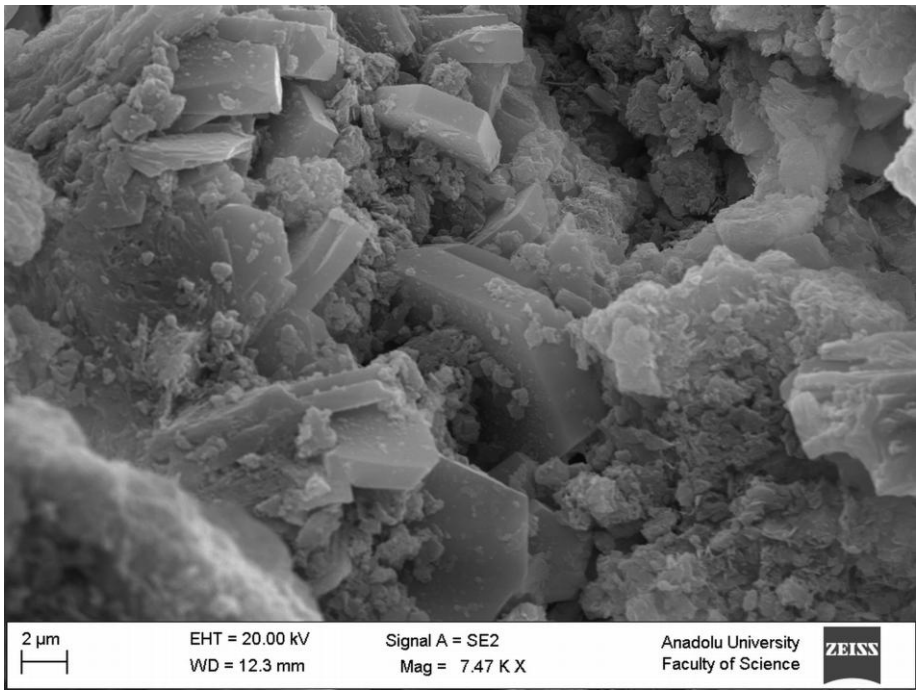


Ek.2 Doğal Gördes klinoptilolit numunesinin SEM görüntüsü

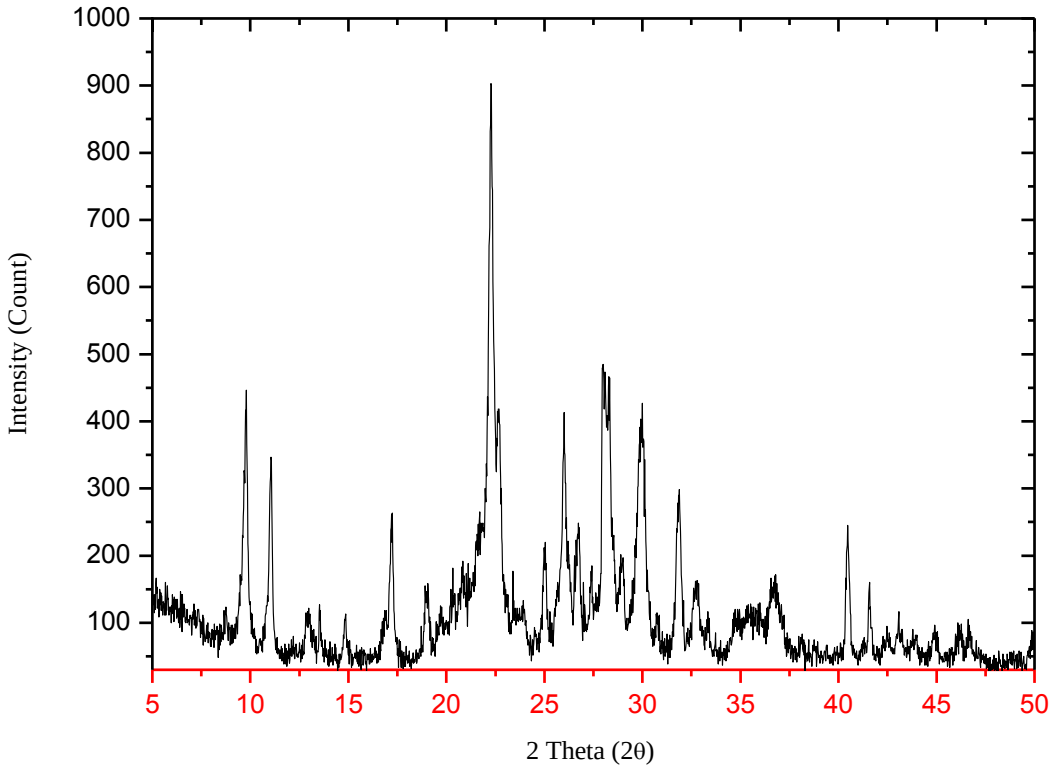


ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Ek.3 Doğal Bigadiç klinoptilolit numunesinin SEM görüntüsü

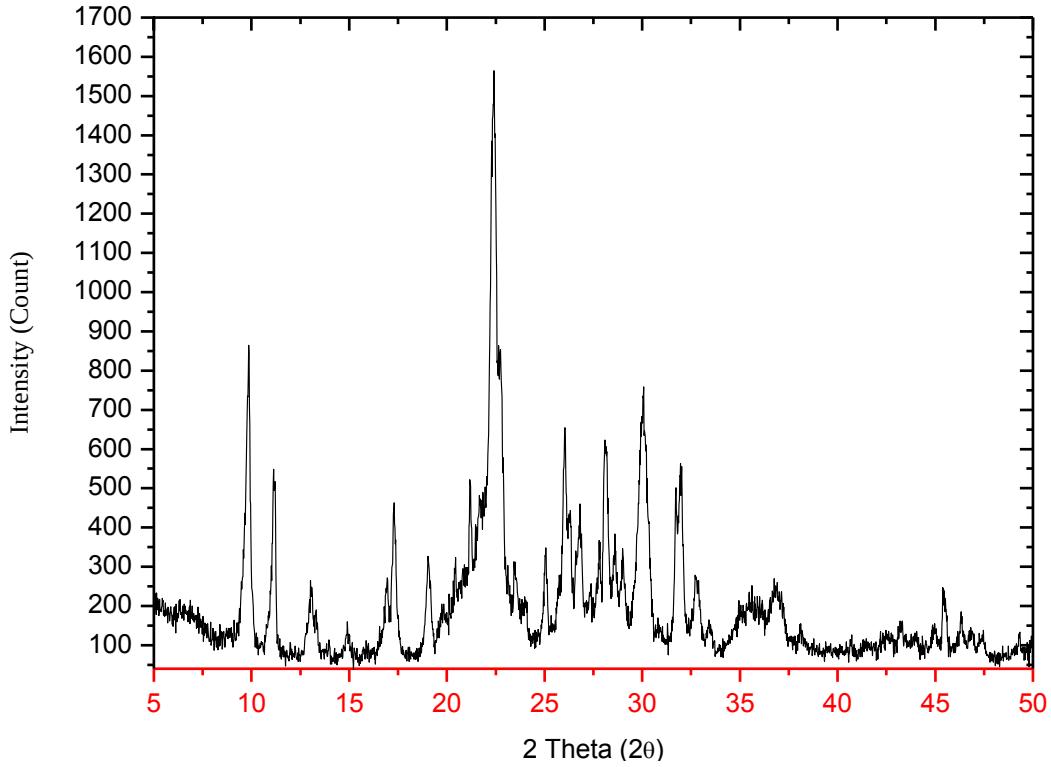


Ek.4 K^+-Klinoptilolit formunun XRD grafiği

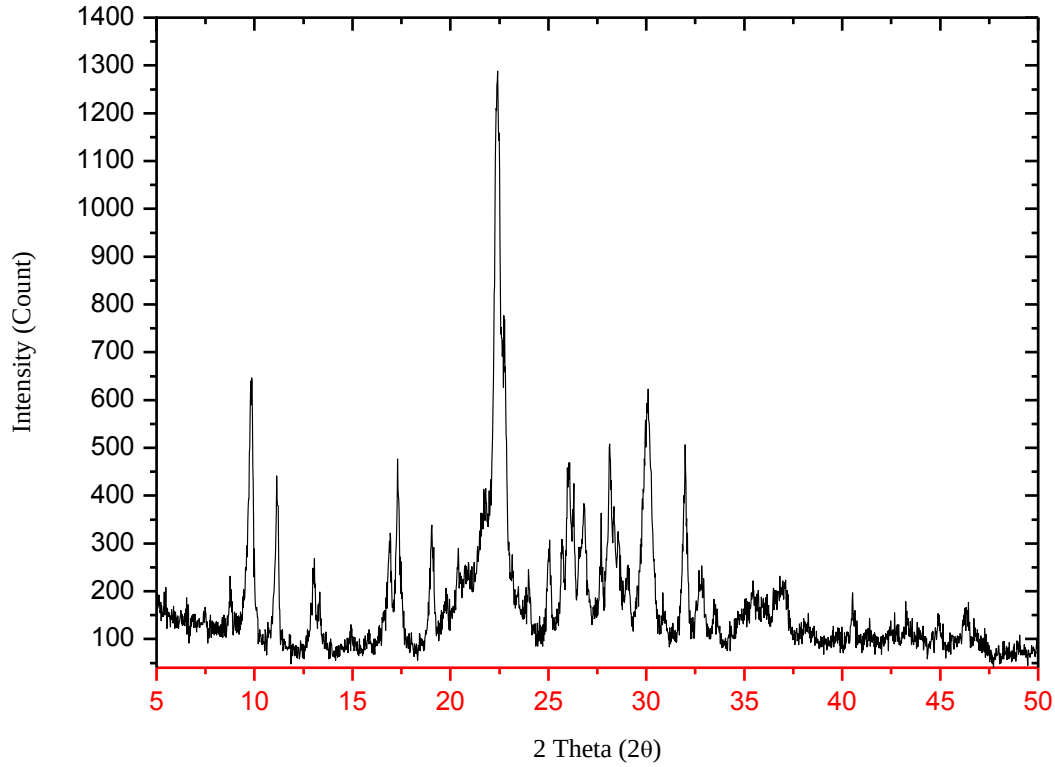


ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Ek.5 Na^{+}-Klinoptilolit formunun XRD grafiği

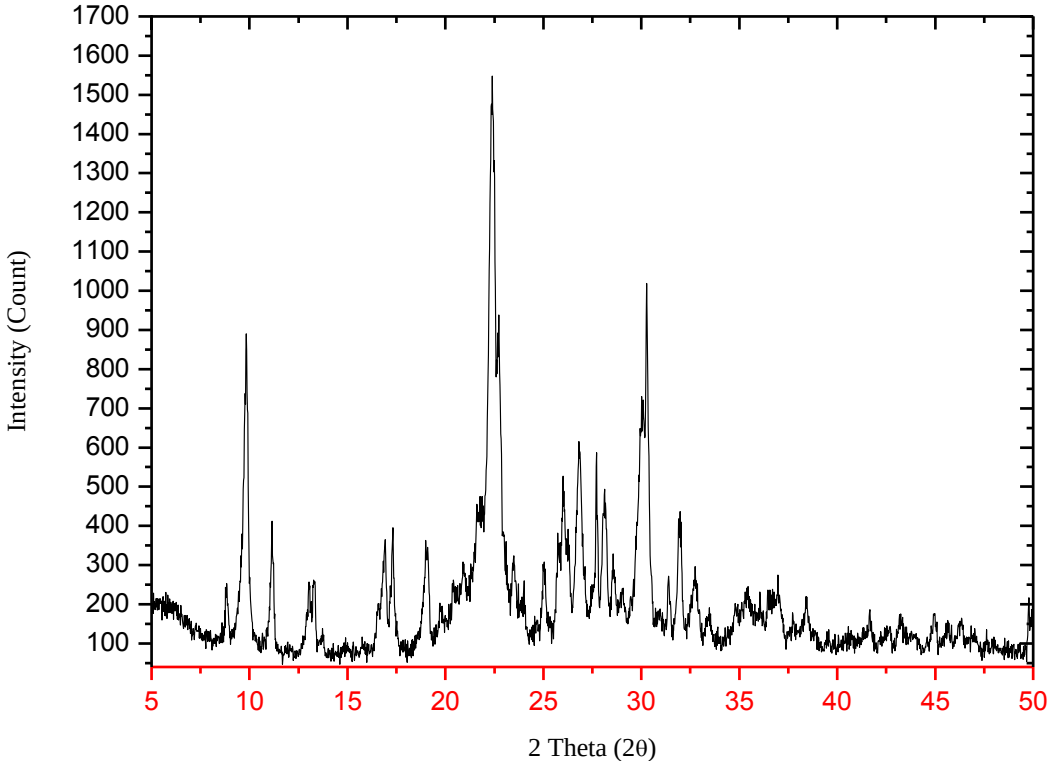


Ek.6 Ca^{2+}-Klinoptilolit formunun XRD grafiği



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Ek.7 Mg^{2+}-Klinoptilolit formunun XRD grafiği



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ