

**FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERLE
GÜNEŞ ENERJİSİNİN DEPOLANMASI**

Okan ASLAN

Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Ağustos-2014

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu
tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1109F150**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Okan Aslan'ın “Faz Değiştiren Malzemelerle Güneş Enerjisinin Depolanması” başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 11/07/2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

<u>Adı-Soyadı</u>		<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
Üye (II. Danışman):	Doç. Dr. Sedef DİKMEN
Üye :	Doç. Dr. Meryem SAKIZCI
Üye :	Doç. Dr. Tülay HURMA
Üye :	Yard. Doç. Dr. Salih KÖSE

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

Enstitü Müdürü



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERLE GÜNEŞ ENERJİSİNİN DEPOLANMASI

Okan ASLAN

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

2014, 59 sayfa

Günümüzde yaşam standartlarının yükselmesi ile her alanda temiz ve ucuz enerjinin etkin ve verimli bir şekilde kullanımı son derece önem kazanmıştır. Yapılan bu tez çalışmasında, pomza ve zeolit gibi doğal malzemelere enerji depolayabilen yağ asidi, parafin ve parafin esaslı sentetik faz değıştiren malzemelerin belirli sıcaklıklarda “vakum emdirme yöntemi” ile emdirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın birinci aşamasında, farklı boyutlardaki granül pomza ve zeolit üzerine vakum altında ve farklı sıcaklıklarda faz değıştiren malzemeler emdirilmiştir. Pomza ve zeolitin faz değıştiren malzemeyi tutma kapasitesi belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise, güneş enerjisini ve binalardaki atık ısıyı depolayabilme özellikleri ile ilgili olarak, elde edilen mikrokapsüllerin ısı depolama kapasiteleri belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan yöntem vakumlu emdirme yöntemi, erimiş halde bulunabilen yağ asidi ve parafin içeren faz değıştiren malzemelerin, pomza ve zeolit granülleri üzerine yüklenmesidir. Bu yöntemde faz değıştiren malzemeler vakum etkisiyle doğal malzemeler üzerine yüklenir ve böylece oda sıcaklığında bile eriyebilen parafin ve yağ asidinin dağılması önlenir.

Anahtar Kelimeler: Faz Değıştiren Malzemeler (FDM), Isıl Enerji Depolama, Mikrokapsül, Pomza, Zeolit.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SOLAR ENERGY STORAGE WITH PHASE CHANGE MATERIALS

Okan ASLAN

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

2014, 59 pages

Today, with rising of living standards, effective and efficient use of clean and cheap energy in all areas has become extremely important. In this thesis study, it is intended that fatty acid, paraffin and paraffin-based synthetic phase-change materials which can store energy to impregnate with “Vacuum Impregnation Method” to natural materials such as pumice and zeolite at certain temperatures. The phase change materials are impregnated on different sizes granules of pumice and zeolite, under vacuum and at different temperatures. phase change materials holding capacities of pumice and zeolite were determined. In the second stage of study, in relation to their ability to store solar energy and waste heat of buildings, the heat storage capacity of the resulting microcapsules was determined. Vacuum Impregnation Method which used in the study is that, phase change materials which contain fatty acid and paraffin in molten, loaded onto the pumice and zeolite granules. In this method, phase-change material are loaded onto natural materials by the effect of vacuum, thus dissolution of paraffin and fatty acids which are meltable even at room temperature, is prevented.

Keywords: Phase change materials (PCM), Thermal Energy Storage, Microcapsule, Pumice, Zeolite.

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarımı yönlendiren ve destekleyen, Sayın Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na,

Tezim ile ilgili projenin yürütölmesini sağlayan, tez yazımı sırasında beni yönlendiren ve destek olan, Sayın Doç. Dr. Sedef DİKMEN'e, Isıl Analizlerimi gerçekleştiren Sayın Doç. Dr. Meryem SAKIZCI'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca tez çalışmalarım sırasında beni destekleyen ve en büyük fedakarlığı gösteren annem Sultan ASLAN ve babam Hasan ASLAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Okan ASLAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER DİZİNİ.....	ix
KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. DOĞAL ZEOLİTLER	4
2.1. Zeolitlerin Tanımı.....	5
2.2. Zeolitlerin Temel Yapıları	6
2.3. Zeolitlerin Oluşumu.....	7
2.4. Zeolitlerin Moleküler Elek Özelliği.....	8
2.5. Zeolitlerin Adsorpsiyon Özelliği.....	9
2.6. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları.....	10
2.6.1. Kirlilik kontrolü.....	10
2.6.2. Enerji sektörü.....	11
2.6.3. Tarım ve hayvancılık sektörü.....	12
2.6.4. İnşaat sektörü.....	12
2.6.5. Sebze ve meyvelerin depolanmasında zeolit kullanımı.....	13
2.7. Türkiye’deki Doğal Zeolit Rezervleri ve Üretimi.....	13
2.8. Yaygın Olarak Kullanılan Doğal Zeolit Türü: Klinoptilolit.....	14

3. POMZA	15
3.1. Pomzanın Tanımı.....	15
3.2. Pomzanın Oluşumu.....	15
3.3. Pomza Taşı Oluşumlarının Sınıflandırılması.....	16
3.4. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	17
3.5. Türkiye’de Bulunan Pomza Yatakları.....	19
3.6. Pomzanın Kullanım Alanları.....	20
3.6.1. İnşaat sektörü.....	20
3.6.2. Tarım sektörü.....	20
3.6.3. Kimya endüstrisi.....	21
3.6.4. Hafif beton olarak pomza	21
3.6.5. Diğer sektörler.....	21
4. FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELER (FDM)	23
4.1. Giriş.....	23
4.2. Faz Değiştiren Malzeme.....	26
4.3. Faz Değiştiren Malzemelerin Isıl Enerji Depolama Uygulamaları... ..	29
4.4. Faz Değiştiren Malzeme Seçiminde Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar.....	31
4.5. Faz Değiştiren Mikrokapsüller	31
4.6. Konu ile İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar.....	33
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	37
5.1. Doğal Zeolitin Karakterizasyon İşlemleri.....	37
5.1.1. XRF (X-Işını Floresans) ve EDS (Enerji Dağılımlı Spektrometre) ile numunenin kimyasal analizi.....	37
5.1.2. XRD (X-Işını Kırınımı) ile mineralojik analiz.....	38
5.1.3. Termal analiz (DTA veTG).....	39
5.1.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi.....	40

5.1.5. Özgül yüzey alanı ve ölçümü.....	41
5.2. Pomzanın Karakterizasyon İşlemleri.....	41
5.2.1. XRF (X-Işını Floresans) ve EDS (Enerji Dağılımlı Spektrometre) ile numunenin kimyasal analizi.....	42
5.2.2. XRD (X-Işını Kırınımı) ile mineralojik analiz.....	43
5.2.3. Termal analiz (DTA ve TG).....	43
5.2.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi.....	44
5.2.5. Parçacık boyut dağılımı ve diğer fiziksel özellikleri.....	45
5.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Malzeme ve Yöntem.....	46
5.3.1. Kimyasal malzeme ve özellikleri.....	46
5.3.2. Yöntem.....	46
5.4. Deneysel Sonuçlar.....	47
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. SiO_4 (ya da AlO_4) dörtyüzlüsü.....	7
2.2. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları.....	7
2.3. Moleküler eleğin farklı boyuttaki molekülleri tutmasının şematik olarak gösterimi.....	9
2.4. Zeolitlerde 8 ve 10 halkadan oluşan kanal boyutları (a) 10 halkalı klinoptilolit, (b) 8 halkalı Zeolit A.....	14
3.1. Pomzaya ait SEM görüntüsü.....	18
3.2. (a) Asidik pomzanın genel görünümü (b) Bazik pomzanın genel görünümü.....	19
4.1. Duyulur ve gizli ısı depolama.....	24
4.2. Faz değıştiren malzemenin ısı depolaması ve ısı salınımı.....	25
4.3. Gizli ısı depolamada kullanılan FDM'lerin sınıflandırılması.....	27
4.4. Faz değıştiren Malzemeler.....	28
5.1. Doğal zeolitin EDS analizi.....	39
5.2. Doğal zeolitin SEM görüntüsü.....	41
5.3. Pomzanın EDS analizi.....	43
5.4. Pomzanın SEM görüntüsü.....	44
5.5 Pomza numunesinin parçacık boyutuna karşı hacim olarak çizdirilmiş parçacık boyut dağılımı	45
5.6. Vakum emdirme kurulumunun şematik gösterimi.....	47

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı doğal zeolitler ve özellikleri.....	10
3.1. Pomza'nın kimyasal bileşimi.....	18
3.2. Asidik ve bazik pomzaların kimyasal bileşimi.....	19
5.1. Doğal zeolitin XRF ile kimyasal analizi.....	37
5.2. Doğal zeolitin birim hücredeki atom miktarı.....	38
5.3. Pomzanın XRF ile kimyasal analizi.....	42
5.4. 1 mm-790 µm aralığında parçacık boyutlu pomza üzerine mikronelin katkılanması	49
5.5. 2mm - 1 mm aralığında parçacık boyutlu pomza üzerine mikronelin katkılanması	49
5.6. 4 mm-2 mm aralığında parçacık boyutlu pomza üzerine mikronelin katkılanması	50
5.7. 1 mm-790 µm aralığında parçacık boyutlu zeolit üzerine mikronelin katkılanması.....	50
5.8. 2mm - 1 mm aralığında parçacık boyutlu zeolit üzerine mikronelin katkılanması.....	51
5.9. 4 mm-2 mm aralığında parçacık boyutlu zeolit üzerine mikronelin katkılanması.....	51

SİMGELER DİZİNİ

W :	Watt
s :	saniye
µm :	mikrometre

KISALTMALAR DİZİNİ

FDM :	Faz Değiştiren Malzeme
XRF :	X-Işını Floresans
XRD :	X-Işını Kırınımı
EDS :	Enerji Dağılımlı Spektrometre
DTA :	Diferansiyel Termal Analiz
TG :	Termogravimetri
SEM :	Taramalı Elektron Mikroskopu

1. GİRİŞ

İnsanlık tarihi boyunca endüstriyel ve teknolojik alandaki gelişmeler enerji tüketiminin sürekli olarak artmasına neden olmuştur. Günümüzde enerji tüketimi, yaşam standartlarının düzeyi ve ülkelerin endüstriyel anlamda gelişmesiyle doğrudan ilişkilidir. Sürekli olarak artan enerji talebine karşılık fosil kökenli enerji kaynaklarının azalması ve fosil yakıtların oluşturduğu çevre problemlerinin artması nedeniyle yenilenebilir enerji kaynakları ve özellikle güneş enerjisinin önemi gittikçe önem kazanmaktadır. Fosil kökenli enerji kaynaklarının azalmasının yanı sıra enerji tüketim maliyeti ve yakıt fiyatlarının artması yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları ile bu kaynaklar ile ilgili yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarını hızlandırmıştır.

Günümüzde yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları ve özellikle güneş enerjisinin en büyük problemi bu enerjinin depolama gerektirmesidir. Güneş enerjisinin depolanmasına ilişkin araştırmalar özellikle 1970’li yıllardan beri önem kazanmış ve bu önem gün geçtikçe daha da artarak sürmektedir. Güneş enerjisinin depolanmasının amacı bir bakıma şu şekilde özetlenebilir:

- Fosil kaynakların tüketimini mümkün ölçüde azaltmak,
- Fosil kaynakların gelecekte tükenmesini önlemektir.

1970’li yıllarda yaşanan Dünya enerji krizi ile beraber tüm dünyada enerji tasarrufu ve enerji verimliliği çalışmaları hız kazanmıştır. Enerjinin yaklaşık %35-40’ının binalarda kullanıldığı ve bu oranın da %85’inin ısıtma amaçlı kullanıldığı günümüzde, enerji tüketimini sınırlamak, binalarda özellikle ısıtma amaçlı enerji ihtiyacını azaltmak ve yenilenebilir enerjilerin kullanımını artırmak üzerine çalışmalar sürdürülmektedir (Konuklu 2008). Enerjinin depolanması, enerjinin bol olduğu dönemlerde toplanıp saklanması, enerjinin olmadığı dönemlerde tekrar kullanmaktır. Enerji depolamada değişik yöntem ve malzemeler kullanılmaktadır. Son yıllarda güneş enerjisinin ve atık ısının depolanmasında faz değiştiren malzemelerin kullanılması gittikçe yaygınlaşmaktadır (Mazman ve ark. 2009).

Binalarda ısı yalıtımı ile ilgili yasal mevzuatın sürekli olarak daha sıkı hale gelmesi “Az Enerji Tüketen Yapılar” (Low Energy Building) yaklaşımının giderek daha popüler olması, araştırmacıları ucuz, etkin ve daha düşük ısı iletim katsayısına sahip alternatif yalıtım malzemelerini araştırmaya yöneltmiştir.

Geleneksel yalıtım malzemeleri ile yeni beklentileri karşılamak ya maliyetli ya da alan kısıtlamaları nedeniyle imkânsızdır (Özkan ve Tuncer 2001). Bu yüzden 1990'lı yıllardan itibaren ısı yalıtımı için daha etkin ve daha ucuz yöntemler üzerine çalışmalar önem kazanmıştır.

Enerji üretimi ve kullanımında yabancı kaynaklara bağımlılık ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri enerji verimliliği ve tasarrufu konularını gündeme getirmiştir. Özellikle, Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerde durum gelişme hızı nedeniyle çok daha ciddidir. Bu problemler enerji sistemlerinin etkinliğinin ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artırılması ile çözülebilir.

Isıl enerji depolama yöntemleri ısıl yöntem ve kimyasal yöntem olmak üzere iki başlık altında incelenir:

Isıl yöntem duyulur ısı ve gizli ısıdan oluşurken, kimyasal yöntem tepkime ısısı, kimyasal ısı pompası ve termokimyasal ısı pompasından oluşur. Gizli ısı, maddenin faz değişimi sırasında çevreden aldığı veya verdiği ısıdır. Gizli ısı depolama yöntemleri için gerekli depo hacmi, duyulur ısıya göre daha küçüktür.

Faz Değiştiren Maddeler-FDM, (Phase Change Materials-PCM) ısıl enerjiyi gizli ısı şeklinde depolayan maddelerdir. Bina uygulamalarında FDM'lerin kullanımı tuz hidratlarının bir binada kullanılması ile 1970 yılında başlamıştır. Uygulamalarda kullanılan FDM'lerin ideal olabilmesi için, yüksek gizli ısı, yüksek ısıl iletkenlik, yüksek özgül ısı kapasitesi ile küçük hacim değişimine sahip olmalıdır. Ayrıca korozif ve toksik olmamalıdır. Aşırı soğuma özelliği göstermemelidir. Bina uygulamalarında kullanılacak FDM'lerin 20°C dolaylarında erimeleri gerekmektedir (Konuklu ve Paksoy 2011).

Isıl enerji depolama bu iki çözüm için gereklidir (Dinçer ve Rosen 2002). Duyulur ısı depolamaya kıyasla, gizli ısıl enerji depolama, faz değiştiren malzemenin türüne bağlı olarak yüksek enerji depolama yoğunluğu ve dar çalışma sıcaklığı aralığı nedeniyle tercih edilir (Zalba ve ark. 2003; Khudhair ve Farid 2004). Farklı alanlardaki araştırmacıların dikkatini çeken bu iki avantaj, küçük hacme ve daha az ısı kaybına yol açar (İsmail ve Castro 1997; Jalalzadeh-Azar ve ark. 1997; Lee ve ark. 2000; Neeper 2000; Arkar ve Medved 2002).

FDM'nin önemli kullanım alanlarından biri de binalarda enerji tasarrufudur ki FDM bu alanda iki amaç için kullanılır (Khudhair ve Farid 2004). Birincisi; zamana bağlı ve kesintili güneş enerjisi depolamak içindir ki bu binanın sürekli ısınması için gerekli olan enerji ile ister istemez uyuşmaz (Lane 1983). İkincisi ise; binanın ısıtma veya soğutma yükünü elektriğin olduğu dönem ile olmadığı dönem arasında değiştirmek içindir (Yamaha 2001; Zhang ve ark. 2003). Bu değişim enerji üretimi yönetimin geliştirilmesinde faydalıdır ve önemli ekonomik yararlar elde edilebilir. Geniş ısı enerji depolama kapasiteli mimari bileşenleri işlemek için yapı malzemelerini ve FDM'yi birleştirmek dikkat çekicidir.

Son yıllarda, FDM yapı malzemeleri veya yapı elemanları ile beraber kullanılarak ısı enerji depolama sayesinde binalarda enerji tasarrufu sağlamak üzerine çalışmalar yapılmıştır (Konuklu 2008; Mazman ve ark. 2009; Zhang ve ark. 2005; Khudhair ve Farid 2004). FDM'lerin küçük hacimli ve daha az ısı kaybına neden olmaları gibi avantajları nedeniyle farklı alanlardaki araştırmacıların dikkatini çekmiştir (İsmail ve Castro, 1997; Jalalzadeh-Azar ve ark. 1997; Li ve ark. 2000; Nepeer 2000; Arkar ve Medved 2002). Jips duvar kaplaması (Feldman ve ark. 1995) ve gözenekli beton gibi uygun yapı malzemelerinde FDM'lerin kapsüllenmesi bu iki malzemenin birleştirme şekillerinden biridir (Hadjieva ve ark. 2000). Birçok araştırmacı inorganik gözenekli malzemeler ile iyi bir kimyasal uyumluluğa sahip olduğu kanıtlanmış olan yağ asitleri ve türevleri, alkanlar ve karışımları gibi organik FDM'leri seçmişlerdir (Feldman ve ark. 1991). Yapı malzemelerinde FDM kapsülleme için mevcut iki yöntem vardır. Bunlar doğrudan birleştirme ve daldırma yöntemleridir (Feldman ve ark. 1991; Feldman ve ark. 1995; Kissock 1998). Birinci yöntem, yapı malzemelerinin imalatı sürecinde bu malzemelere FDM katılmaktır. İkinci yöntem, daldırma yoluyla yapı malzemeleri içerisine FDM katılmaktır. Feldman (1995) ve Kissock (1998) her iki yöntemin de oldukça basit olduğunu ifade etmişlerdir.

Bu çalışmanın amacı, vakum emdirme yöntemi ile granül halindeki çeşitli boyutlarda pomza ve zeolite faz değiştiren malzemeler (parafin ve yağ asitleri) emdirilerek, elde edilen mikrokapsüllerin ısı kapasitelerini tayin etmektir. Seçilen faz değiştiren malzemeler, özellikle güneş enerjisi ve binalardaki atık ısıyı

depolayabilme özelliği taşıdıklarından, bu faz değiştiren malzemelerin sıcaklık aralıklarına göre seğimi önem taşımaktadır.

2. DOĞAL ZEOLİTLER

2.1. Zeolitlerin Tanımı

Zeolitler, kafes yapılarında alüminyum, silisyum ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Zeolit kelime olarak "kaynayan taş" anlamındadır. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeni ile bu isim verilmiştir.

“Zeolit” terimi ilk defa 1756 yılında İsveç’li mineraolog Fredrick Cronstedt tarafından verilmiştir (Meier 1968). Cronstedt doğada bulmuş olduğu zeolit mineralini ısıttığında kaynamaya benzer bir şekilde su köpüğü oluştuğunu görmüş ve bu nedenle bu minerale Yunanca kaynayan taş anlamına gelen zeolit (zeo: kaynama, lithos: taş) adını vermiştir (Gottardi ve Galli 1985).

Zeolitler üzerine yapılan ilk deneysel çalışmalar sırasıyla şöyledir: 1857 yılında A. Domour tarafından yapılan zeolitlerin su atma tersinirliği ile 1858 yılında E. Erchorn tarafından iyon değişim özelliklerinin incelenmesi; 1896 yılında Friedel’in susuzlaştırılmış zeolitlerin alkolleri, 1909 yılında ise Grandjen’in susuzlaştırılmış şabazit türü zeolitinin NH_3 , hava ve hidrojen gibi molekülleri adsorpladığını göstermesi; 1925 yılında Weigel ve Stainhoff, susuzlaştırılmış şabazitin su, metil alkol, etil alkol ve formik asiti hızla adsorpladığını fakat aseton, eter ve benzeni kristal yapının dışında tuttuğunu tespit etmeleri; 1927 yılında X-ışınları kırınımının, minerallerin tanımlanmasında kullanılmaya başlanılmasından sonra 1930 yılında Taylor tarafından ilk kez analsim türü zeolitinin yapısının belirlenmesi (Flanigen 1991).

Doğal zeolitlerin oluşumu hakkında çeşitli görüşler vardır. 1950 yılına kadar zeolitlerin volkanik kayaların içerisinde oluştuğu görüşü vardı. Daha sonra zeolitlerin düşük dereceli başkalaşım ve genç yaşlı tortul kayaların oluşmasından sonra alüminasilikatların gözenek suyu tepkimesi sonucu oluştuğu görüldü. Volkanik camların çoğu, doğal zeolitlerin oluşumu için gerekli alümina silikat ortamlardır. Bunun dışında kil mineralleri feldspatlar, Al-Si jelleri de uygun koşullarda zeolitlere dönüşebilirler (Mumpton 1986; Orhun 1997).

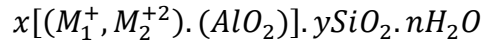
1930’lu yılların sonlarında zeolitlerin adsorpsiyon, iyon değişimi, moleküler elek ve kristal yapı özellikleri literatürdeki yerini almış oldu.

Adsorpsiyon, iyon değişimi ve moleküler elek gibi farklı özelliklere sahip olan şabazit, mordenit gibi doğal zeolitlerin o yıllarda sadece volkanik kayaların kovuğunda var olduğu düşüncesi sebebiyle geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalacağı düşünülmüş ve bu nedenle de sentetik zeolit üretme fikri ortaya çıkmıştır. İlk sentezleme çalışmaları İngiltere’de Barrer ve A.B.D.’de Union Carbide firması tarafından başlatılmış, aynı anda doğada da doğal zeolit aramaları hızlandırılmıştır. 18. Yüzyılın ikinci yarısından bu yana sürdürülen araştırmalar sonucunda doğada yaklaşık 39 tür zeolit kristali bulunmuş ve son 35 yıl içinde laboratuarlarda 150’yi aşkın zeolit sentezlenmiştir. Bugün A.B.D., İtalya, Japonya, Yeni Zelanda başta olmak üzere Türkiye ve Kanada’da zengin ve saf doğal zeolit rezervlerinin bulunduğu bilinmektedir (Barrer 1978).

Türkiye’de genel olarak gözlenen doğal zeolit türü klinoptilolit ve analim olup, diğer doğal zeolit türlerine çok az rastlanmıştır. Türkiye’nin en önemli zeolit yatakları detaylı etüdü yapılmış olan Bigadiç-Balıkesir yöresinde bulunmakta olup 500 milyon tonluk bir rezerve sahiptir. Manisa-Gördes sahası ise yaklaşık 20 milyon ton olduğu tahmin edilen rezervi ile ikinci büyük zeolit yatakları olarak bilinmektedir. Türkiye genelindeki zeolit rezervinin ise yaklaşık 50 milyar ton olduğu ileri sürülmektedir (Yörükoğulları 1997).

2.2. Zeolitlerin Temel Yapıları

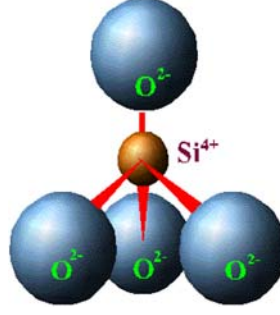
Zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır. Genel olarak yapısal formülleri;



şeklindedir. Burada M_1^+ ; Na^+ , K^+ nadiren de Li^+ gibi tek değerlikli bir katyon, M_2^{+2} ise, Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} gibi iki değerlikli bir katyondur. SiO_2/AlO_3 mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir.

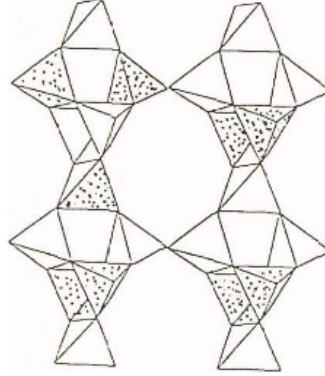
Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde, oksijen iyonundan çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve dört köşesinde de tetrahedra oksijen iyonları bulunur (Şekil 2.1). Silisyum iyonu (+4), alüminyum iyonu (+3) ve

oksijen iyonu (-2) değerlikli olduğundan, bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak (-4) değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun (-1) değeri kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Silisyum iyonunun yerini alüminyum iyonunun alması sonucu dörtyüzlülerin elektrik yükünü dengelenmesi için ek bir (+1) yüküne ihtiyaç vardır. Bu (+1) yükü, Na^+



Şekil 2.1. SiO_4 (ya da AlO_4) dörtyüzlüsü

K^+ , Ca^{+2} gibi değişebilir katyonlarca sağlanır. Dörtyüzlülerin bu şekilde birleşmesiyle bir zincir oluşur. Bu zincirler birbirine aradaki, K^+ , Na^+ , Ca^{+2} iyonlarıyla bağlanarak ortası kanal gibi açık olan, bal peteği görünümüne üç boyutlu bir kristal yapı oluşturur (Şekil 2.2) (Yücel ve Çulfaz 1984; Tsitsishvili, 1992).



Şekil 2.2. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları (Dyer 1988)

2.3. Zeolitlerin Oluşumu

Doğal zeolit yataklarının oluşumu, ortamlarına göre altı grupta toplanmıştır:

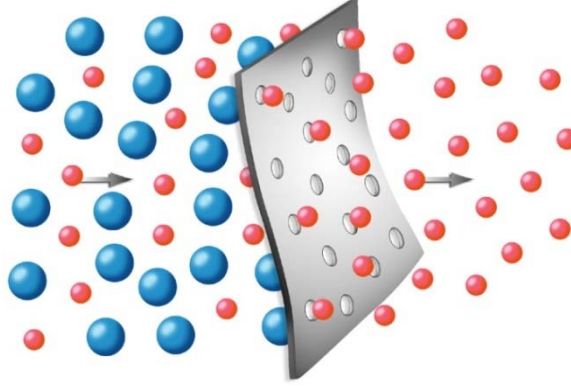
- I. Suyu tuzlu (kapalı) göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.
- II. Tatlı veya tuzlu açık göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.
- III. Kıyıda veya derin denizel ortamda volkanik malzemenin birikip deniz suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.
- IV. Düşük ısılı gömülme metamorfizması sonucunda, Al-Si'lu sedimanter ya da volkanik malzemelerden oluşan zeolit yatakları.
- V. Hidrotermal ya da sıcak kaynak sularının Al-Si'lu malzemeye etkisi sonucu, bu malzemenin bozulması sonucu oluşan yataklar.
- VI. Genellikle 2. zaman tortulları arasında görülen ve orijinlerinin volkanik olup olmadığının belirlenemediği, denizel veya gölsel ortamlarda oluşan zeolit yatakları (Köktürk 1995).

2.4. Zeolitlerin Moleküler Elek Özelliği

Zeolitlerin en önemli karakteristik özellikleri, yapısındaki kanallarda su molekülleri içermeleridir. Bu su moleküllerinin, hem kationlara hem de silikat yapısına sıkı bağlı olduğu zeolitlerde, kristal yapısında herhangi bir değişim olmaksızın, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutunan su, düşük sıcaklıklarda zeoliti terk eder. Susuzlaştırma (dehidrasyon) adı verilen bu işlem sonucunda zeolitin kristal yapısı bir, iki ve üç boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olur. Zeolitler 100-350 °C aralığında birkaç saat ısıtıldığında kanallardan geçebilecek büyüklükteki su (H₂O), amonyak (NH₃), cıva buharı (Hg) vb. moleküller, susuzlaşmış kanal ve gözenek yüzeylerinde tutunur. Kanalları geçemeyecek büyüklükteki çapa sahip moleküller ise zeolite giremezler. Zeolitler gaz moleküllerine karşı bir elek gibi davranmalarından dolayı 1932 de McBain tarafından “moleküler elek” olarak adlandırılmışlardır. Şekil 2.3 bir gaz karışımının zeolit katkılı gaz ayırma membranı olarak adlandırılan moleküler elekten gaz moleküllerinin molekül boyutuna göre tutulması şematik olarak gösterilmiştir. Bu membranlar, O₂, CO₂ ve N₂ basit gazlarının yanı sıra zeolit ile etkileşime girmeyecek, zeolit tarafından adsorplanmayan ve polar olmayan değişik kinetik çaplardaki asal gazların (He,



Ne, Ar ve Xe) kullanılmasıyla da karakterize edilmiş ve böylece moleküler elek mekanizması kullanılmıştır (Gülen ve ark. 2012).



Şekil 2.3. Moleküler elekğin farklı boyuttaki molekülleri tutmasının şematik olarak gösterimi (<http://web.ornl.gov/article06.shtml>)

2.5. Zeolitlerin Adsorpsiyon Özelliği

Zeolitler, düşük kısmi basınçlarda bile yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Bu durum toplam hacimlerinin %50' sini boşlukların ve toplam yüzey alanlarının yaklaşık %90'ını geniş iç yüzey alanları (~800-1000 m²/g) oluşturmasıyla açıklanabilir. Ayrıca düzgün gözenek boyutları ve seçici özellikleri nedeniyle diğer ticari adsorplayıcılar (aktif alüminyum, silika jel, aktif karbon...) arasında en önemli yeri tutmaktadır. Silika jel ve aktif karbon gibi adsorplayıcıların gözenek boyutları 10Å ile 100 Å gibi çok geniş aralıkta değişirken zeolit kristal yapısına bağlı olarak 3 Å ile 10 Å arasında tek bir kanal çapına sahiptir (Ülkü ve Turgut 1991).

Zeolitlerin başka önemli bir özellikleri de diğer adsorplayıcılara kıyasla adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla fazla değişmemesi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmalarıdır. Zeolitlerdeki SiO_2/AlO_3 mol oranının yüksek olması onların ısıya karşı dayanıklı olduklarını göstermektedir. Zeolitler yapılarında bulunan suyu 150°C-200°C'de, kristal suyunu ise yaklaşık 700°C'de atabilmektedir. Aynı zamanda asit ile muamele edildiklerinde iç gözeneklerinin büyümesi yanı sıra gözenekler daha homojen bir şekil alabilirler (Orhun ve Yörükoğulları 1994).

Bazı önemli doğal zeolit türlerinin gözenek boyutları ile SiO_2/AlO_3 mol oranları Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı doğal zeolitler ve özellikleri (Barrer 1978)

Doğal Zeolit	Gözenek Boyutları (Å)	SiO_2/AlO_3 Mol Oranları
Analsim	2,6	1,63
Mordenit	6,7 x 7,0 - 2,9 x 5,7	8,2-10
Şabazit	3,7 x 4,2	3,2-6,0
Eriyonit	4,0 x 5,0	5,8-7,5
Klinoptilolit	4,4x7,2 -4,1x4,7	8,5-10

2.6. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları

Zeolitler, gazların ve sıvıların adsorpsiyonu, iyon değiştirme ve reaksiyonları katalizleme olmak üzere üç önemli özelliğe sahip olmalarından dolayı endüstri alanında oldukça önemli bir yere sahiptirler. Yapılarındaki adsorplanmış suyun yapıdan kolayca uzaklaştırılması sonucu aktif hale gelen silika jel, aktif karbon ve zeolitler günümüzde en çok kullanılan ticari adsorbentlerdir. Sentetik zeolitler doğal zeolit türlerine göre daha mükemmel özelliklere sahip olmalarına rağmen doğal zeolitlerin doğada bol miktarda bulunması, ucuz olması ve modifiye edilebilir olması nedeniyle endüstriyel alanda, tarım ve hayvancılık alanında ve çevre kirliliğinin kontrolünde kullanım potansiyeli bulmuştur.

2.6.1. Kirlilik kontrolü

Yüksek seçimli kation değiştirme kapasitelerine bağlı olarak atık su arıtım sistemlerinde kolon operasyonları şeklinde uygulanan iyon değişim reaksiyonları doğal zeolitlerin en büyük uygulama alanlarından biridir. Atık sulardan radyoaktif metal arıtımı, NH_4^+ ayrımı, ağır metal kationlarının ayrımı amacıyla günümüzde dünya üzerine dağılmış birçok arıtım tesisinde yüzbinlerce ton doğal zeolit (özellikle klinoptilolit) yüksek randımanla kullanılmaktadır. Yatak dolgu

malzemesi olarak genellikle klinoptilolit türü zeolitlerin kullanıldığı sürekli kolon operasyonları sonucunda su içerisindeki kirletici iyonlar; $Pb^{+2} > NH_4^{+} > Cu^{+2} > Cd^{+2} > Zr^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2} > Hg^{+2}$ sıralaması içinde iyon seçiciliği gösterir (Orhun 1997).

2.6.2. Enerji sektörü

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanılmaktadır. Enerji sektöründe zeolitler, doğal gaz saflaştırmada, karbondioksit uzaklaştırılmasında, güneş enerjisi üretiminde ısı değiştirici olarak ve petrol ürünleri üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır (Gülen ve ark. 2012).

Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su verip-alma özelliklerinden yararlanılarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğer bir deyişle, zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün gözükmektedir. Gaz, katı tarafından adsorbe edildiğinde genellikle dışarıya doğru bir ısı çıkışı görülür. Ters proses ise ısı girişini gerektirir. Su-zeolit sisteminde zeolit malzeme, içinde tutuldukları kap boyunca güneş kolektöründen sağlanan sıcak hava ile kurutulur. Zeolit ısıtıldığında adsorpladığı suyu dışarıya verir. Bu işlem sonucunda hava, su ile dolu konuma dönüşür. Uygun bir ısı değiştirici kullanılarak su buharı yoğunlaştırılır ve yoğunlaştırma ısısı dışarıya verilir. Zeolit dehidrat edildiğinde ısı üretimi için potansiyel hale geçer. Havadaki su buharı zeolit tarafından adsorbe edilir ve adsorpsiyon ısısı dışarıya verilir. Bu işlem sonucunda kuru-ılık hava elde edilir. Kurutma işleminde zeolit su buharını dışarıda bırakarak sürekli enerji stok etmesi, oda sıcaklığını düşürür. Bu proses ısı alımının olmadığı zamanlarda mümkün olan en yüksek sıcaklığın korunması için etkin bir izolasyonun gerektiği sistemlere oranla daha avantajlıdır (Baker ve Kaftanoğlu 2006 ; Yörükoğulları 1985).

Doğal zeolitlerin diğer bir adsorpsiyon uygulaması olan güneş enerjisinin depolanması da, güneş enerjisinden yararlanarak gerçekleştirilen ısıtma ve

soğutma işlemleridir. Bu olay özellikle zeolitlerin su buharı adsorpsiyon karakterine bağlı olarak meydana gelir. [Tchernev \(1984\)](#) tarafından tasarlanan birleşik ısıtma-soğutma sisteminde güneş enerjisi, güneş panelleri içinde bulunan zeolit yapılarından suyu atar. Bir seri ısı transfer ve su depolama bileşeni kullanılarak buharlaşma ısısından gece boyunca soğuk su, yoğunlaşma ısısından ise gün boyu sıcak su elde etmek mümkündür. Tchernev, güneş panellerinde adsorbent olarak şabaziti kullanarak küçük portatif bir soğutucu geliştirmiştir. Güneş enerjisi ile ısıtma ve soğutmada temel ilke, güneş enerjisiyle oluşturulan desorpsiyon ile zeolit su buharı izotermelerinin aşırı derecede doğrusal özellik göstermemesidir ([Yörükoğulları 1997](#)).

Bigadiç yöresi zeolitik tüfleri ile yaptıkları çalışma sonucu ısıtma, serinletme ve soğutma işlemleri için uygunluğu yanında değişik amaçlar için kullanılabilirliğini saptamışlardır ([Öner ve ark. 2000](#)).

2.6.3. Tarım ve hayvancılık sektörü

Hayvan yemine katılan klinoptilolit, hayvanın sindirim sistemindeki faaliyetleri yavaşlatır ve besinlerin uzun süre içinde sindirilmesini sağlar. Yeme %3-10 oranında klinoptilolit katılması, normal beslenmeye kıyasla %25'lik ağırlık artışına sebep olur. Tarım alanında ise doğal zeolitler toprak düzenleyicisi olarak kullanılmaktadır. Azot kaynağı olarak kullanılan amonyum bazlı gübrelerden açığa çıkan amonyum miktarının kontrol edilememesi ürünlere zara verebilmektedir. İçerisine klinoptilolit katılan toprakta ise ortamdaki amonyum iyonlarının bir kısmı klinoptilolit tarafından tutulmakta ve sonra ortama yavaş salınımlı olarak geri verilmektedir. Bu da ürünlerin azotu ani olarak bünyelerine almaları nedeniyle zarar görmesini (yanması) önlemektedir ([Li 2002](#)).

2.6.4. İnşaat sektörü

Doğal zeolitler kullanılarak daha ekonomik olarak daha üstün özelliklerde hafif inşaat bloklar geliştirilmiştir ([Özçelik 2010](#)). Hafif Zeolit Beton (Light Zeolite Concrete, LZC) olarak adlandırılır ([Kocakuşak ve ark. 2001](#)), Batı Anadolu zeolitlerinden yapı endüstrisinde ısı ve ses yalıtımı yüksek, hafif, yangın

ve depreme dayanıklı bir malzeme olan ve anafoam adı verilen hafif bir yapı malzemesi elde edilmiştir (Serbest 1999).

2.6.5. Sebze ve meyvelerin depolanmasında zeolit kullanımı

Sebze ve meyvelerin depolanmasında oluşan ve bozulmaya yol açan etilen gazının etkisi, ürün ambalajının doğal zeolitlerle kaplanması ile en aza indirgenmesi amaçlanmaktadır. Ürünler daha uzun süre bozulmadan saklanabilir. Böylece tarladan toplandıktan sonra kısa sürede satılması ve tüketilmesi gereken ürünlerin saklama süresi uzatılabilir. Söz konusu yöntem sayesinde, üreticilerin ve ürünü pazarlayan araçların, bozulmadan kaynaklanan zararlarının önüne geçilmesi hedeflenmektedir (Erdoğan 2005).

2.7. Türkiye’deki Doğal Zeolit Rezervleri ve Üretimi

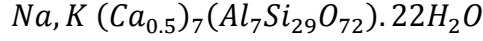
Ülkemizde doğal zeolitler ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları olarak saptanmıştır. Daha sonra Ankara’nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanmıştır. Türkiyede detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye’nin en önemli zeolit yataklanmaları tespit edilmiştir (DPT, 2007). Türkiye’de milyarlarca tonluk zeolit varlığı ortaya konmuş olup, Ankara-Polatlı-Mülk-Oğlakçı Bölgesi ile Bigadiç, Şaphane, Gediz, Emet, Gördes Bölgeleri’ndeki yataklarda yoğun olarak bulunduğu tespit edilmiştir. Bu yataklardan sadece Ankara – Polatlı Bölgesi’nde yer alan yatakta, analsim ve klinoptilolit türü zeolite birlikte rastlanmaktadır. Doğan-tepe Bölgesi’nde klinoptilolite ek olarak mordenit türü zeolite de rastlanmaktadır. Diğer yataklarda ise sadece klinoptilolit bulunduğu bildirilmiştir (Ayvaz 2004; Sarıoğlu 2005).

Ülkemizde zeolit üretimi yapan iki özel şirket ve bir de devlet kuruluşu vardır. Bunlardan devlet kuruluşu olan Etibank Bigadiç Kolemanit işletmesi kendi işletme sınırları içerisinde alttaki boratlı birimler üzerinde bulunan zeolitli tüfleri

dekapaj sırasında alarak Balıkesir ve Söke’de bulunan çimento fabrikalarına satmaktadır (Çetinel ve ark. 1996).

2.8. Yaygın Olarak Kullanılan Doğal Zeolit Türü: Klinoptilolit

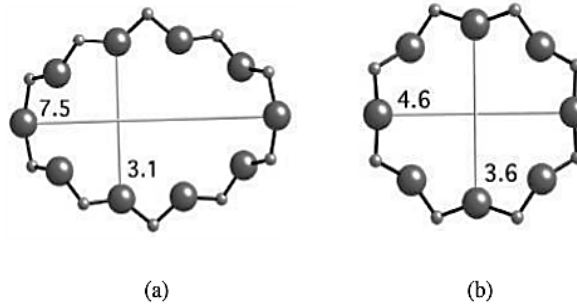
Klinoptilolit yapı olarak yedi gruba ayrılan doğal zeolitlerin yedincisi olan höylandit grubuna ait doğal zeolit mineralidir. Kimyasal formülü;



şeklinindedir (Vaniman ve ark. 2001). Klinoptilolit, camsı maddelerin kristal malzemelere dönüşmesi şeklinde, volkanik cam ve tüflerden oluşmaktadır. Tüfler volkanik küllerdir. Klinoptilolit volkanik kayalar içinde bazalt, rilyolit ve ansdesit şeklinde de oluşmaktadır (Gottardi ve Galli 1985).

Mason ve Sand’e göre klinoptilolit, $(Na^+ + K^+) > Ca^{+2}$ olan Boles’e göre ise $Si/Al > 4$ olan höylandit grubu zeolit türüdür. $Si/Al > 4$ olan zeolitlere klinoptilolit, $Si/Al < 4$ olan zeolitlere höylandit adı verilir (Vaniman ve ark. 2001). Klinoptilolitin iki boyutlu mikro gözenekli kanal yapısı tamamlanmış olur. Yapıda Na^+ dışında en fazla bulunan diğer katyonlar Ca^{+2} , K^+ ve Mg^{+2} dur (Barrer 1978).

Zeolitlerin kristal yapısında bulunan ve homojen bir yapı sergileyen kanalları önemli özelliklerinden biridir. Zeolitlerdeki adsorpsiyon, iyon değişimi, moleküler elek ve katalizör özelliklerinin açıklanabilmesi için sulu ve susuz haldeki zeolit kristallerinin kanal açıklıkları ve bu kanallarda oluşan molekül ve iyon etkileşimlerinin çok iyi anlaşılması gerekir (Gotardi ve Galli 1985). 4, 5 ve 6 halkalı yapıların boyutları çok küçük olup ancak su molekülü gibi küçük çaplı moleküller geçebilir. Ticari açıdan önemli olanlar ise 8 ve 10 halkadan oluşan yapılarıdır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Zeolitlerde 8 ve 10 halkadan oluşan kanal boyutları (a) 10 halkalı klinoptilolit, (b) 8 halkalı Zeolit A (http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas_pdf/HEU.pdf)

3. POMZA

3.1. Pomzanın Tanımı

Pomza terimi İtalyanca bir sözcüktür. Değişik dillerde farklı olarak adlandırılır. Fransızca'da Ponce, İngilizce'de orta taneli olanlara Pumice, doğal olarak ince taneli olanlara Pumicite denmektedir. Almanca'da ise iri taneli olanlara Bimstein, küçük taneli olanlara Bims adı verilmektedir. Türkçe'de ise süngertaşı, nasıртаşı, topuktaşı, hasıртаşı gibi adlarla anılmaktadır.

Pomza, volkanik faaliyetler esnasında gazların, ani soğuması sonucu bünyeyi aniden terk etmesi ile geriye kalan oldukça gözenekli, köpüksü, %60-70 oranında silisyum içeren düşük yoğunluklu volkanik kökenli bir kayadır. Özellikle içerdiği mikro gözeneklerin birbirine bağlantısız olması bu kayaya izolasyon (ısı ve ses yalıtımı) özelliği kazandırır. Pomza, dünya endüstrisinde yeni olmamakla birlikte, Türkiye endüstrisine yeni girmeye başlamış endüstriyel bir mineraldir. Pomzanın gözenek boyut dağılımı mikro gözeneklerden (2nm'den daha küçük) makro gözeneklere (50 nm'den daha büyük) kadar geniş olup, her biri diğerinden camsı bir zarla yalıtılmıştır. Bu özelliği sayesinde hafiftir ve suda yüzebilir. Pomzanın perlit, obsidyen gibi diğer volkanik kayalardan en önemli farkı, kristal suyunun olmaması ve bol miktarda doğal boşluklar içermesidir (Sevindir ve Pakdil 2009; Özkan ve Tuncer 2001).

3.2. Pomzanın Oluşumu

Asidik magma bazik magmaya nazaran daha viskozdur ve yüksek oranda silisyum içerir. Bazik magmanın sıvı olduğu sıcaklıklarda asidik magma katkılı halde bulunur. Bu nedenle volkanik aktivitenin durduğu zamanlarda magma akışı da durarak asidik kayaç ve kütleler oluşur. Volkanik baca içinde tıkanma sonucu doğal basınç birikimleri oluşur. Bu olay bir volkanın genel aktivite karakteristiğini sergiler. Basıncın artmasıyla asidik malzeme ile birlikte magmadaki erimiş gazlar büyük patlamalar şeklinde bacadan püskürmeye başlar. Ani basınç serbestleşmesi ani genleşmeleri oluşturur. Bu esnada bünyedeki uçucu bileşenlerin ani olarak kaçmasına neden olur. Uçucuları takiben, arkada kalan erimiş küresel parçalar, atmosferle temas eder etmez hızla soğurlar. Böylelikle pomza oluşur ve volkan aktivitesi sonrasında genellikle volkan krateri zamanla bir krater gölü şekline dönüşebilmektedir. Burada pomza oluşumunu kontrol eden faktörler;

- Püskürme süresi,
- Ara süreler,
- Magmanın ısısı,
- Magmadaki erimiş gaz miktarı,
- Püsküren malzemenin soğuma zamanıdır.

Bu oluşan pomza parçaları volkan bacalarının yakınından itibaren uzaklara doğru hava akımının da etkisiyle, eski yüzey şekline uygun olarak depolanır. Bu durumdaki pomza yatakları oluşmuş olup, bu yataklar zamanla akarsular tarafından taşınarak uygun havzalarda depolanabilir. Bu şekilde oluşan yataklar içinde % 1-3 oranında andezit, traki-andezit, bazalt, obsidyen gibi volkanik kayaç parçaları bulunur. İkincil durumda oluşan pomza yataklarında ise yabancı maddeler daha fazla olabilmektedir. Pomzada taşınma mekaniği, basitleştirilmiş olarak üç grupta ele alınır:

- Düşme (buluttan çökme) ile yığılma
- Fırlatma ile yığılma
- Akma ile yığılma

Düşme ile yığılmada sınıflandırma iyi bir değişim sergilemekte, tane büyüklükleri de dar aralıklarda kalmaktadır. Pomza oluşum tabaka kalınlıkları çok ince olup, cm ve dm ile simgelenmektedir. Ayrıca, tabaka kalınlıkları tepelerde ve düzlüklerde aynı kalınlığı göstermektedir. Fırlatma ile yığılma şeklinde oluşmuş pomza oluşumlarında ise, bazen düzgün ve yer yer birbiri içine itilmiş tabakalar ve arada bazaltik kayaç sokulumları ve patlama-çarpmanın etkisi ile yapıda parçalanma ve sıkışma görülmektedir. Akma ile yığılma şeklinde oluşmuş pomza yataklarında ise, genel olarak masif strüktür, tabakalarda yoğun bir ayrışma ve boyut sınıflandırması yok denilecek kadar az bir olgu izlenebilmektedir. Bu oluşumun en açık göstergesi ise gang mineralleri alt katmanda kalırken, pomzanın ise serbest halde üst katmanda yer almasıdır (Özkan ve Tuncer 2001).

3.3. Pomza Taşı Oluşumlarının Sınıflandırılması

Pomza oluşumlarının detay olarak irdelenebilmesi amacıyla, öncelikle kayaç yapısının oluşum mekanizması açısından etüt edilmesi gereklidir. Kayaçlar oluşum şekillerine bağımlı olarak, farklı karakteristik birer yapı gösterebilmekte ve buna bağımlı olarak da, kullanım yeri ve özellikleri de farklı olabilmektedir.

Birçok araştırmacı tarafından yapılan etütlerde, kayaçlar farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Bunların başlıcaları:

- Mineralojik sınıflama,
- Kimyasal sınıflama,
- Dokusal sınıflama,
- Doğada bulunuş şekillerine göre sınıflama,
- Renk indisine göre sınıflama,
- Feldspat indisine göre sınıflama

sayılabilir. Burada pomza oluşumlarına nitelik olarak irdelenmesinde en yaygın olarak kullanılanı, kimyasal sınıflama şeklindedir. Bu sınıflandırma, kayacın kimyasal yöntemlerle analizi sonucu elde edilen elementlere dayanarak yapılmaktadır. Kayacını kimyasal bileşimine dayanarak, oluşum (jenerik), magma özellikleri, kayaç serilerini tanımlamaya yarar. Bu sınıflandırma, kayacın yapı, doku ve direkt olarak mineralojik bileşimi hakkında bilgi vermez, ancak, bazı yardımcı yöntemlerle mineralojik bileşimi saptanabilir. Bir kayacın kimyasal analizi, çeşitli oksitlerin % oranlarını ifade eder. Bunlar SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , Na_2O , K_2O , CaO , MnO , MgO , TiO_2 , H_2O ve CO_2 'dir. Bu oksit elementlere kayacın “majör elementleri” denilmektedir. Bu oksit elementlere dayanılarak, çeşitli araştırmacılar tarafından farklı tip sınıflandırmalar geliştirilmiştir (Uz 1987).

3.4. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

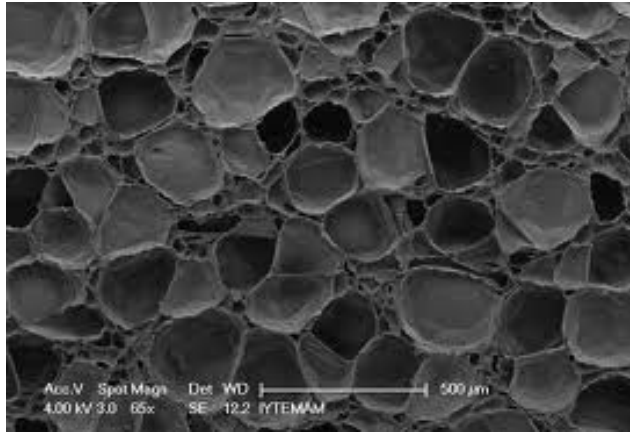
Pomza birbiri ile ilintisi olmayan gözenekler içerir. Yoğunluğu 1 g/cm^3 ($0,35 - 1 \text{ g/cm}^3$), sertliği ise Mohs ölçeğine göre 5-6'dır. Kristal suyu yoktur. Kimyasal bileşiminde %75'e varan silisyum bulunabilmektedir. Pomzanın kimyasal bileşimi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Kayacın içerdiği silisyum oranı, kayaca aşındırıcı özellik kazandırmaktadır. Bu yüzden sert malzemeleri rahatlıkla aşındırabilecek bir kimyasal yapı sergileyebilir. Al_2O_3 bileşimi ise ateşe ve ısıya yüksek dayanım özelliği kazandırır. Na_2O ve K_2O tekstil sanayisinde reaksiyon özellikleri veren bileşimler olarak bilinmektedir. Fe_2O_3 pomzanın sertliğini düşürür. Tuf ve safsızlıkların maddelerin pomza bünyesine girmesi kaliteyi düşürür.

Çizelge 3.1. Pomza'nın kimyasal bileşimi (Gündüz ve ark. 1998)

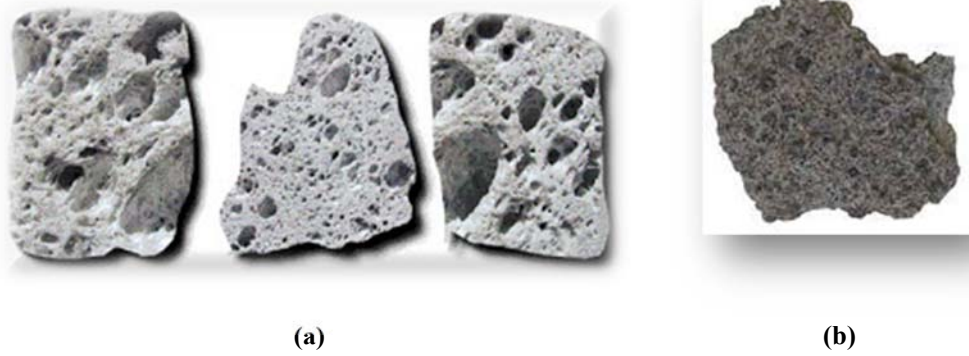
Bileşen	İçerik (%)
SiO ₂	60-75
Al ₂ O ₃	13-15
Fe ₂ O ₃	1-3
CaO	1-2
MgO	1-2
NaO ₂ +K ₂ O	7-8
SO	Eser
Cl	Eser
TiO ₂	Eser

İçerdiği gözenekler gözle görülebilecek boyutlardan, mikroskobik boyutlara kadar sayısız olup, her biri diğerinden camsı bir zarla yalıtılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Pomzaya ait SEM görüntüsü

Asidik ve bazik volkanik faaliyetler sonucunda doğada iki tür pomza oluşmaktadır. Bunlar asidik pomza ve bazik pomzadır. Bazik pomza, koyu renkli, kahverengimsi, siyahımsı renktedir. Mohs ölçeğinde sertliği 5-6 olup, yoğunluğu 1-2 g/cm³ civarındadır. Asidik pomza ise beyaz, kirli beyaz ve grimsi renkte olup yoğunluğu bazik pomzadan daha düşüktür (0,35-0,65 g/cm³). Kimyasal bileşiminde silisyum, alüminyum, potasyum ve sodyum bulunur ve bu bileşimler nedeniyle açık renkli bir görünüm sergiler. Asidik ve bazik özellikler taşıyan pomzaların genel görünümleri Şekil 3.1'de, tipik kimyasal bileşimleri ise Çizelge 3.1'de verilmiştir (Gündüz ve ark. 2001).



Şekil 3.2. (a) Asidik pomzanın genel görünümü (b) Bazik pomzanın genel görünümü

Çizelge 3.2. Asidik ve bazik pomzaların kimyasal bileşimi

Bileşim	Asidik Pomza	Bazik Pomza
SiO ₂	70	45
Al ₂ O ₃	14	21
Fe ₂ O ₃	2.5	7
CaO	0.9	11
MgO	0.6	7
NaO ₂ + K ₂ O	9	8
Ateş Zayıtı	3	1

TS standartlarında pomza, birbiriyle bağlantısız boşluklar içeren, süngerimsi görünümlü, silikat esaslı, yoğunluğu genelde 1 g/cm³ 'den daha düşük, camsı dokusu olan ve sertliği Mohs ölçeğine göre yaklaşık olarak 6 olan volkanik bir kayaç olarak tanımlanır (TS 3234). Ortalama ergime sıcaklığı 1343°C'dir. 760 °C'nin altında herhangi bir hacim değişikliğine uğramaz. Bu sıcaklıkta dış yüzeydeki lifler buruşur, çekilir. 480 °C ile 650 °C aralığındaki alevlerde yapısal bozulma ve parçalanmaya uğramaz. Pomza taşı agregası yaklaşık %70 boşluk içermektedir.

3.5. Türkiye'de Bulunan Pomza Yatakları

Ülkemiz, pomza rezervleri açısından oldukça önemli bir potansiyele sahiptir. Araştırılmış alanlarda yaklaşık 3 milyar m³ pomza rezervi olduğu tahmin edilmektedir. Pomza rezervlerinin İç Anadolu ve Doğu Anadolu bölgelerinde yoğunlaşmış olmasına karşılık, Akdeniz ve Ege bölgelerinde de pomza depozitleri bulunmakta ve bu depozitler üretim faaliyeti göstermektedir. Türkiye, dünya

pomza rezervleri bakımından önemli bir yere sahip olup, İtalya, Yunanistan, Çin ve İran'dan sonra dünya'da en büyük beşinci pomza üreticisi durumundadır (Gündüz ve ark. 1998).

Türkiye genelinde MTA Genel Müdürlüğünce pomza etüt ve aramalarına yönelik olarak 5390 km² 1/25.000 ölçekli prospeksiyon, 1540 km² 1/25.000 ölçekli jeolojik 10 detay, 305 km² 1/25000 ölçekli detay jeolojik etütler yapılmış ve toplam 2,832,905,834 m³ (A+B+C) kategorisinde rezerv tespit edilmiştir. Ayrıca yine MTA tarafından buluculuk hakkı alınmış ve daha sonra terk edilmiş asgari 1,2 milyar m³'ü (A+B+C) kategorisinde rezerv bulunmaktadır (Şengün 2004).

3.6. Pomzanın Kullanım Alanları

3.6.1. İnşaat sektörü

Ülkemizde üretilen pomzanın %80'i iç piyasada inşaat endüstrisinde hafif beton agregası olarak tüketilmektedir. Pomza, genellikle perlitin kullanım alanı bulunduğu bütün alanlarda kullanılabilir. Son yıllarda pomzanın inşaat sektöründe kullanımı, perlit gibi genişletmek için enerji ve yatırım gerektirmediğinden yaygınlaşmaktadır. Bu artışın sebepleri arasında pomzanın normal kum ve çakılın yoğunluğunun yaklaşık olarak 1/3-2/3'ü kadar yoğunluğa sahiptir. Pomza katkılı elde edilen betonlar normal betondan daha hafif olması nedeniyle zaman ve işçilikten tasarruf sağlamaktadır. Ayrıca zemin mekaniği açısından, temele itilen yükler dikkate alındığında yaklaşık olarak %17 civarında inşaat demirinden tasarruf sağladığı literatürden bilinmektedir. Pomzanın ısı iletkenlik katsayısı dikkate alındığında, normal betondan 6 kat daha fazla yalıtım sağladığı belirlenmiştir (Gündüz ve ark. 1998).

3.6.2. Tarım sektörü

Pomza, gelişmiş ülkelerin pek çoğunda tarımda kuraklıkla mücadelede kullanılan hammadde haline gelmiştir. Bünyesine aldığı suyu uzun süre muhafaza eder ve sürekli olarak ortamda nem oranını yüksek tutar. Su kaynakları sınırlı olan İsrail, Suudi Arabistan, Kuveyt gibi ülkeler, iklimin sıcak olması ve sulama suyunun da aşırı buharlaşmadan kaynaklanan su kaybının önüne geçilebilmesi için pomza kullanılmaktadır. Toprağın altında belirli bir derinlikte ve belirli bir kalınlıkta serilen pomza tabakası içerisine, toprak altından su vererek, bitkilerin

ihtiyacı olan suyun köklere ulaşması sağlamak ve buharlaşmadan kaynaklanan su kaybının önüne geçebilmektedir.

3.6.3. Kimya endüstrisi

Pomza kimya endüstrisinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Tarım ilaçlarında taşıyıcı olarak, gübre sanayisinde suni gübrelerin topaklaşmasının engellenmesinde, diş macunlarında ve dişçilikte parlatma tozu olarak, kirlilik kontrolünde absorban malzeme olarak, temizlik ve deterjan sanayinde katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Özel tip boyalarda (akustik ve yalıtımlı boyalarda, pürüzlü duvar kaplamalarında, trafik boyalarında, kaymaz tip boyalarda) katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır (Yanık 2007).

3.6.4. Hafif beton olarak pomza

Hafif malzemelerin, ucuz olması, teknoloji ithali ve büyük yatırımlar gerektirmeleri, başta ısı yalıtımından sağlayacağı enerji tasarrufu olmak üzere işçilik, demir ve kereste tasarrufu vb. bu konuda önemli avantajlar olarak gösterilmektedir. Pomza agregalı hafif betonlar, bugünkü modern yapı endüstrisinde, istenen az ağırlık yanında ısı direnci, ses absorpsiyonu ve yangına karşı direnci gibi en iyi özelliklere sahiptirler (Gündüz ve ark. 1998).

Yapılan araştırmalarda normal beton yerine pomza agregalı hafif beton kullanılmasının başlıca sebepleri arasında, hafiflikleri nedeniyle kesitlerin küçülmesi ve dolayısıyla donatı ve malzeme ekonomisi sağlaması yer almaktadır. Ayrıca kullanılabilir mekânların artması, ısı ve ses yalıtımı için ikinci bir malzeme kullanımına ihtiyaç göstermemesi, donma çözülme ve ateşe dayanımlarının yüksek olması ve depreme dayanıklı olmaları gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedirler.

3.6.5. Diğer Sektörler

Kuyumculuk, metal, cam ve plastik sanayiinde abrasif (aşındırıcı) olarak, yol tutucu-kaymaz tip oto lastikleri üretiminde katkı maddesi olarak, asfalt kaplamasında özellikle sıcak bölgelerde yüzey bitüm kusmayı engelleyici katkı maddesi olarak, karayollarında buzlanmaları kontrol altında tutmada (Yörükoğulları 2006), dekoratif ve yalıtımlı hafif tavan kaplama malzemelerinin üretimi gibi pek çok sektörde kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca günümüzde

seramik malzemelerin sır tabakalarının yapımında refrakter malzeme, hafif-izo-akustik sıva üretiminde, biyoteknoloji alanlarında absorban malzeme olarak ve su arıtma teknolojilerinde kullanımına ilişkin çalışmaların sürdürüldüğü bilinmektedir (Özkan ve Tuncer 2001).

4. FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELER (FDM)

4.1. Giriş

Isı enerjisinin depolanması, düşük veya yüksek ısı enerjisinin daha sonra kullanılmak üzere geçici süre ile depo edilmesidir. Bu özellik, enerji gereksinimi ile enerjinin kullanımı arasındaki zaman aralığında geçiş görevi üstlenmektedir. Isıl enerji depolama yöntemleri

- gizli ısı depolama,
- duyulur ısı depolama,
- termokimyasal reaksiyon ısı (ısı pompası) depolama

olmak üzere üç başlık altında toplanabilir (Lane 1983).

Isıl enerji depolama yöntemleri arasında gizli ısı depolama, yüksek enerji depolama kapasitesinin olmasından dolayı ısı enerjisi depolamada en etkili yöntemlerden birisidir. Enerjinin sabit bir faz geçiş sıcaklığında faz değişimi yoluyla madde içerisinde depolanmasına “gizli ısı depolama” denir.

$$Q = m \cdot \Delta H \quad (4.1)$$

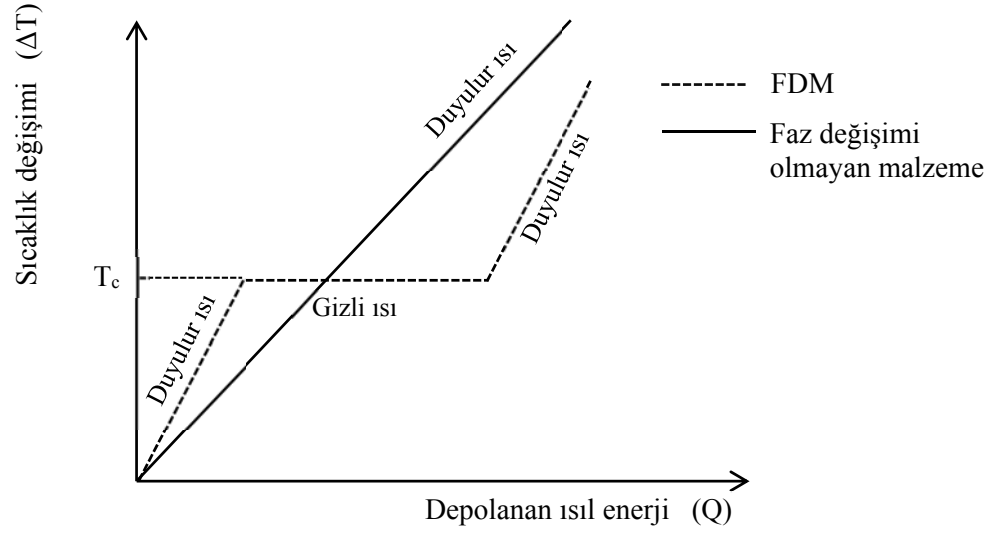
Bu yöntem “faz değiştirme ısı depolama” olarak da adlandırılmaktadır. Gizli ısı depolama özelliği taşıyan malzemelere “faz değiştiren malzemeler” (FDM, Phase Changing Materials-PCM) adı verilir. (Mondal 2008; Tao 2008).

Duyulur ısı, ısı depolama malzemesinin ortam sıcaklığındaki değişim nedeniyle ortaya çıkan ısıdır. Diğer bir deyişle enerjinin katı ve ya sıvı fazdaki bir maddenin ısı depolama kapasitesinden yararlanılarak depolanmasıdır. Duyulur ısı depolama süresince ortamın sıcaklığı değişir. Depolanan ısı enerjisi miktarı (Q); ortamın özgül ısısına (C_p), sıcaklık değişimine (ΔT) ve depolama maddesinin miktarına (m) bağlıdır (Sarı 2011) (Şekil 4.1).

$$Q = \int_{T_i}^{T_s} m C_p dt = m C_p (T_s - T_i) \quad (4.2)$$

Duyulur ısı depolama; sıvı ve katı fazda yapıldığı gibi, sıvı ile katı fazın bir arada olduğu hibrit malzemelerde de yapılabilir. Isının depolanması ve geri verilmesi çevriminin gerçekleşebilmesi bu sistemin avantajı, gereksinim duyulan

depo hacminin büyük olması ise dezavantajı olarak görülmektedir (Konuklu 2008).



Şekil 4.1. Duyulur ve gizli ısı depolama

Maddeler katı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz ve katı-katı olmak üzere dört tür faz değişimi göstermektedirler. Faz değiştiren malzemeler, faz değiştirme aralığı olarak, bilinen belirli bir sıcaklık aralığında, bir fazdan başka bir faza geçiş yaparlar. Faz değiştiren malzemelerin daha detaylı bir tanımı, bir fazdan diğer bir faza geçiş esnasında, yani faz değiştirme prosesi süresince ısı soğurabilen ve bu ısıyı depolayabilen, tam tersi faz değişimi durumunda ise depoladığı bu ısıyı yayabilen malzemeler olarak yapılabilir (Şekil 4.2). Faz değişimi esnasında ortamdaki depolanan veya ortama yayılan ısı *gizli ısı*'dır (Mondal 2008).

Ortam sıcaklığı, faz değiştiren malzemenin erime sıcaklığına kadar yükseldiğinde, FDM erimeye başlar ve erime işlemi boyunca ortamdaki sürekli olarak ısı soğurur. FDM tarafından soğurulan bu ısı, maddeyi katı halde tutan kimyasal yapıyı bozmak için kullanılır. Diğer taraftan, ortam sıcaklığı faz değiştiren malzemenin katı faza geçme sıcaklığına düştüğünde ise FDM katılaşmaya başlar ve katılaşma işlemi boyunca yapısındaki ısıyı ortama geri yayar. Faz değişim işlemi sırasında, faz değiştiren malzeme tamamen eriyinceye veya katılaşmaya kadar sıcaklığı sabit kalır. Faz değiştiren malzemelerin ortam

sıcaklığında önemli seviyede bir değişim olmadığı durumda, erime ve katılaşıma işlemleri sırasında, büyük miktarda gizli ısı absorbe ediyor ve bu ısıyı yayıyor olmaları, faz değiştiren malzemeleri ısı depolama kaynağı olarak büyük ilgi görmelerine neden olmaktadır (Kuru ve Aksoy 2012).



Şekil 4.2. Faz değiştiren malzemenin ısı depolaması ve ısı salınımı (<http://idak.gop.edu.tr/asari>)

Katı-sıvı faz değişimi sırasında ortaya çıkan enerji (gizli ısı), maddenin soğutulması ve ısıtılması sırasında ortaya çıkan enerji (duyulur ısı) ile kıyaslandığında çok daha yüksektir. Faz değişimi sırasında depolanan gizli ısı ile ısıtma/soğutma prosesi sırasında depolanan duyulur ısı miktarını karşılaştırmak için suyun faz değişimi örnek verilebilir. Buz erirken yaklaşık olarak 335,0 J/g gizli ısı soğurmaktadır. Eğer su erime sıcaklığından daha fazla ısıtılırsa, ısınma sırasında, bir derecelik sıcaklık artışında 4,18 J/g duyulur ısı soğurmaktadır. Söz konusu iki değer karşılaştırıldığında, faz değiştirme sırasında soğurulan gizli ısının, ısınma sırasında soğurulan duyulur ısının yaklaşık olarak 100 katı olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra duyulur ısı depolama özellikli maddelerin ısı yayma ve absorblama proseleri boyunca sıcaklık değişimi olmaktadır.

FDM'nin birim kütlesi veya birim hacmi başına gizli ısı depolama kapasitesi, duyulur ısı depolama malzemelerine kıyasla daha yüksektir. Duyulur ısı depolama sistemlerine nispeten *kullanılacak ısı deposunun hacmi* daha küçüktür. Enerji depolama süresince FDM'nin sıcaklığı hemen hemen sabit kaldığından *sabit sıcaklıkta enerji depolama ve geri kazanım uygulamaları* için oldukça uygundur.

Termokimyasal ısı depolama, kimyasal tepkime esnasında alınan veya verilen ısının daha sonra kullanılmak üzere depolanması ile termokimyasal enerji depolama gerçekleştirilir. Kimyasal bağların tersinir olarak ayrışma ve birleşmesi sırasında, ısı değeri yüksek olan kimyasal tepkimeler gerçekleştiğinden, ısı depolama kapasitesi genellikle yüksektir. Termokimyasal yöntemle ısı depolayan sistemler, gizli ısı depolama sistemlerinden daha karmaşıktır. Tepkimedeki bileşenlerin kendi aralarındaki olası etkileşimleri önemlidir. Yöntemin en önemli özelliği seçilen tepkimenin tersinir olmasıdır. Tersinir tepkimelerle ısı tepkimenin endotermik yönünde depolanır, ekzotermik yönünde geri kazanılabilir. Tepkime sıcaklığında oluşan tepkime ürünleri ayrı ayrı depolanır, ısı ürünlerin tekrar karıştırılması ve gerektiğinde katalizör eklenmesiyle geri kazanılabilir (Yılmaz 2008).

4.2. Faz Değiştiren Malzeme

Faz değiştiren malzemeler (FDM), ısı enerji depolamada kullanılan sabit bir faz değiştirme sıcaklığında ortamdaki ısı enerjisini depolar, daha sonra depoladığı ısı enerjisini geri yayarak ısı regülasyonu sağlar. Bu tip malzemeler *gizli ısı depolayıcı malzemeler* olarak da adlandırılırlar.

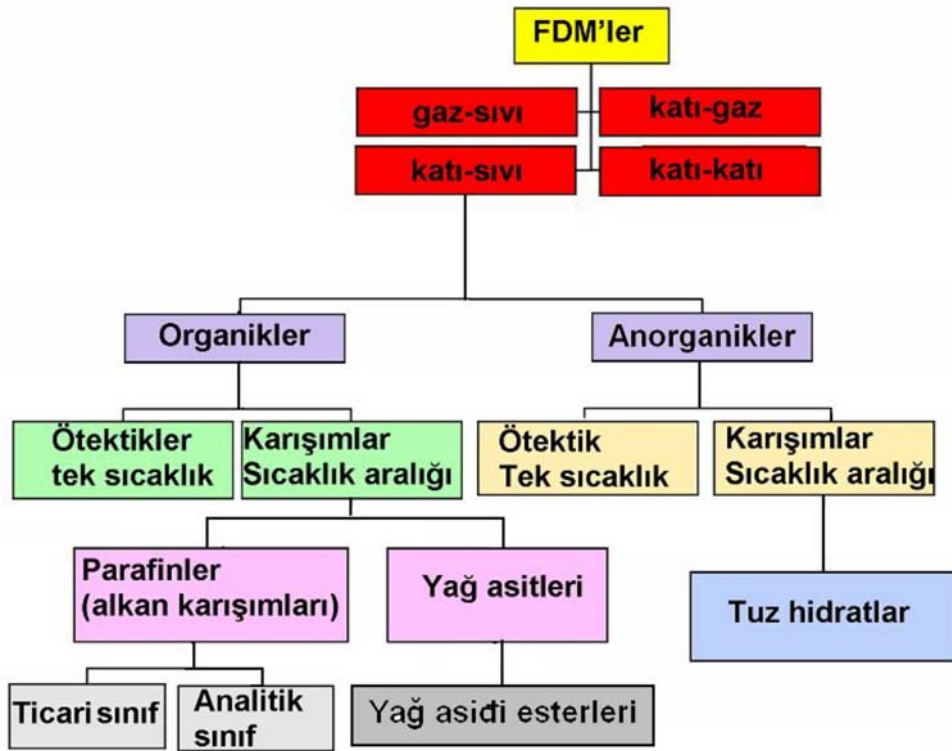
FDM'ler, inorganik ve organik olmak üzere iki alt gruba ayrılırlar. Şekil 4.3'de gizli ısı depolamada kullanılan FDM'lerin sınıflandırılmasına ilişkin bir diyagram verilmiştir.

İnorganik FDM'ler (tuz hidratlar), $M.nH_2O$ formülü ile karakterize edilirler ve M burada bir inorganik bileşiktir. Tuz hidratlar yüksek ısı depolama yoğunluklarından dolayı ısı depolama maddelerinin önemli bir sınıfını oluştururlar. İnorganik FDM'lerin avantajları düşük maliyet ve kolay bulunabilme, yüksek ısı iletkenliğe sahip olması, yüksek ergime gizli ısısına sahip olması ve yanıcı olmaması olarak sıralanabilir. Dezavantajları ise, korozif olmaları, aşırı soğuma göstermeleri, faz bozulması ve hidrat sayısında azalma olarak özetlenebilir.

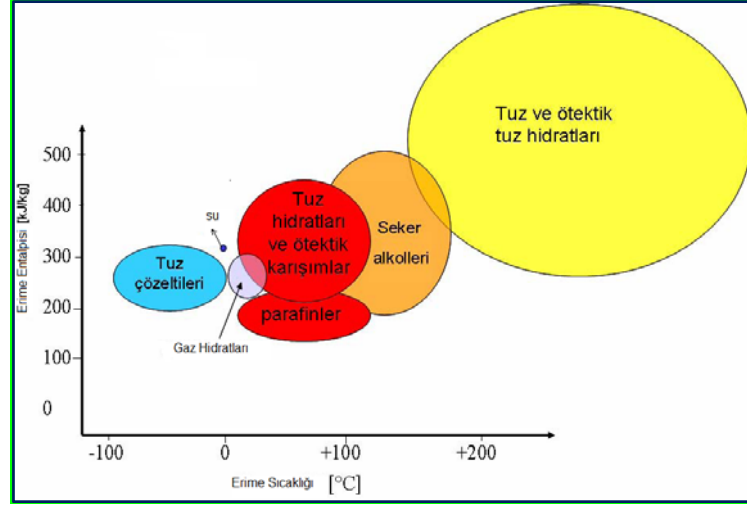
Organik FDM'lere çeşitli yağ asitlerini ve parafinleri örnek olarak gösterebiliriz. Parafinler, oda sıcaklığında mum (*wax*) kıvamında büyük oranda lineer uzun zincirli hidrokarbonlardan oluşan maddelerdir. Genel formülleri $C_n H_{2n+2}$ olan, hidrofobik lineer hidrokarbonlar olup özellikle de ısı düzenleme ve ısı

depolama özellikli tekstil ürünlerinin üretiminde çok fazla tercih edilen malzemelerdir. Parafinler toksik değildir.

Organik FDM'lerin kimyasal yönden oldukça kararlı olmaları, az veya hiç soğuma göstermemeleri, korozif olmamaları, yüksek ergime ısısı ve düşük buhar basıncı göstermeleri avantajları olarak sıralanabilir. Dezavantajları ise düşük ısıl iletkenlik, faz değişimi sırasında büyük hacim değişimi ve yanıcı olmaları olarak özetlenebilir (Mehling ve ark. 2001; Konuklu 2008).



Şekil 4.3. Gizli ısı depolamada kullanılan FDM'lerin sınıflandırılması (Sarı 2011)



Şekil 4.4. Faz değiştiren malzemeler (Konuklu 2008)

FDM'lerin sabit sıcaklıkta faz değiştirmeleri ısı depolama ve geri kazanma için uygun olduğundan FDM'ler hem ısıtma hem de soğutma sistemlerinde kullanılır. Özellikle yapı malzemelerinin yalıtım ve ısı aktarım özelliklerini artırmak ve geliştirmek için kullanımı mümkün olan FDM'ler parafinler, yağ asitleri, ötektik karışımlar, yağ alkolleri, neopentil glikol ve inorganik FDM'lerdir. Parafinler, yağ asitleri ve yağ alkolleri düşük çözünürlüğe sahip maddelerdir, ancak su içerisinde çözünmezler. Bundan dolayı bu tür FDM'ler yapı malzemeleri uygulamalarında tercih edilirler. Erime entalpileri 150-220 kJ/kg arasında değişir. Ötektik karışım, kristallenme süresince bileşen kristallerinin bir karışım oluşturduğu, her birinin düzenli olarak eridiği ve katılaştığı iki veya daha fazla bileşenin minimum erime noktalı karışımıdır. Bu tip bir karışım, molekül ağırlığı küçük olan bir FDM'nin molekül ağırlığı yüksek olan diğer bir FDM'ye belirli mol ve ya kütle oranında karıştırılarak hazırlanabilir.

Katı-sıvı faz değiştiren maddelere ilave olarak yüksek enerji depolama kapasitesine sahip diğer bir grup maddeler ise plastik kristaller olarak adlandırılan katı-katı FDM'leridir. Bu malzemeler normal şartlar altında sıvı faza dönüşmezler, sadece yumuşar veya sertleşirler. Polihidrik alkoller tekstiller için tavsiye edilen katı-katı faz değiştiren malzemelerdir. Pentaerithritol, 2,2-dimetil-1,3-propanediol (DMP), 2-hidroksimetil-2-metil-1,3propanediol (HMP) ve 2-amino-2-metil-1,3 propanediol gibi amino alkoller tekstil ürünleri için katı-katı faz değiştiren maddeler olarak kullanılabilir (Dinçer ve Rosen 2002).

4.3. Faz Değiştiren Malzemelerin Isıl Enerji Depolama Uygulamaları

Faz değiştiren malzemelerin ısıl enerji depolama uygulamaları çok çeşitli alanlarda olmakla beraber en çok kullanıldığı alanlar şöyle sıralanabilir:

- elektronik cihazların soğutulması,
- fotovoltatik malzemelerin soğutulması,
- binaların ısı yalıtımının sağlanması amacıyla bina yapı malzemelerinde (tavan, duvarlar, zemin)
- özellikle taze gıdaların depolanması ve nakliyesi,
- tekstil ürünlerinde kullanımı,
- motorlu taşıtlar için ısı depolama sistemi,
- Medikal uygulamalar (kan ve organ ünitelerinin nakliyesi),

Elektronik aygıtların (özellikle açık alanda kurulu aygıtlar için) güneşten muhafazasında da FDM lerden büyük ölçüde yararlanılır. Gün boyu soğurduğu ısıyı, gece boyunca dışarı salan FDM elektronik aygıtın korunmasını sağlar. Son zamanlarda Fransa Telekom bu alanda araştırmaları yapmaktadır ve prototipler geliştirmiştir. Özellikle komünikasyon cihazları için kullanılan bu uygulamalarda Climator AB, Ericsson Telekom işbirliği ile elektronik aygıtların pasif soğutulması sistemlerini FDM ile geliştirmektedir (Cabeza ve Mehling 2007).

Binalarda ısı yalıtımı, kışın soğuktan yazın ise sıcaktan korunmayı amaçlamaktadır. Yapılan ısı yalıtımı ile yaşam konforu artmakta ve enerji tasarrufu sağlamış olmaktadır. Bunlara ilaveten, ısınma amaçlı kullanılan fosil yakıtlardan kaynaklanan emisyonlar azaltılarak hava kirliliğinin de önüne geçilmektedir. Soğutma amaçlı kullanılan elektrik tüketimi azaltılarak elektrik enerjisine duyulan ihtiyaç azalmaktadır. Binalarda ısı yalıtımı verimliliğinin arttırılmasında FDM'ler ısıl enerjinin depolamasında kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra bu malzemeler günümüzde güneş enerjisinin depolanması, ısı pompaları, ısı dağıtım sistemleri gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. FDM'lerin binalarda yapı elemanlarında (zemin, asma tavan ve duvarlar) ve yapı malzemelerinde (sıva ve alçıpan) yalıtımı arttırmak amaçlı kullanılmaktadır (Karaipekli ve Sari 2011).

ZAE (Zentrum für Angewandte Energieforschung) Bayern Co. (Almanya) tarafından yürütölen bir çalışmada binaların ısıtması ve soğutması için kullanılan FDM'lerin uygulamaları geliştirilmiştir. Bu firma tarafından bina



duvarlarında ve binanın diğer yapı elemanlarında kullanılan FDM'ler araştırılmıştır. Binalardaki FDM'ler de iki farklı ısı kaynağı kullanır. Bunların birincisi doğal ısı ve soğuk kaynakları, örneğin ısıtma için güneş enerjisi veya soğutma için gecenin soğuk havası kullanılır. İkincisi ise yapay ısı veya soğuk kaynaklardır. Soğutma amaçlı kullanılan FDM'ler 5 °C-30 °C erime noktasına sahip olan malzemelerdir. Bina uygulamalarında ise erime sıcaklığı 22-24 °C olanlar kullanılmaktadır (Mehling 2002).

Faz değişim teknolojisinin tekstilde kullanımı 1970'li yıllarda, NASA (National Aeronautics and Space Administration) tarafından yürütülen bir araştırma projesine dayanmaktadır. Bu projedeki amaç, astronot giysilerine uzay ortamındaki aşırı sıcaklık değişimlerine karşı ısı koruma etkinliğinin artırılmasıdır. 1971 yılında NASA tarafından, 500'den fazla faz değiştiren malzemenin tanıtıldığı "Phase Change Materials Handbook" isimli rapor yayınlanmıştır (Kissock ve ark. 1998).

Yenilikçi tekstil ürün ve üretim teknolojilerine olan ilgi ve talep hızlı bir şekilde artmaktadır. Araştırmaların yoğun bir şekilde devam ettiği yeniliklerden birisi de ısı depolama ve ısı düzenleme özellikli akıllı tekstil ürünlerinin geliştirilmesidir. Günümüzde FDM'ler, başta ısı konforu geliştirilmiş ısı düzenleme özellikli tekstil ürünleri başta olmak üzere kumaş yapısına ilave edilerek aşırı sıcak veya soğuk ortamlardan koruyucu giysiler tasarlanmıştır. (Salaün 2010). FDM içeren bu lif veya kumaşlar, dalgiç giysileri, kayak giysileri vb. koruma özelliğinin önemli olduğu ürünlerin yanı sıra, ayakkabı, mont, bere, eldiven, iç giyim ürünleri vb., hatta günlük giyim ürünlerinde bile yaygın bir kullanım alanı bulabilmektedir. Öte yandan FDM içeren yatak ve nevresim, perdeler, mobilya kumaşları gibi ev tekstil ürünleri olarak ve hatta otomobil içi yalıtım amaçlı döşeme kumaşı olarak kullanımı da giderek yaygınlaşmaktadır. Bunlara ilaveten ısıtma amaçlı yastık vb. kişisel bakım ürünleri olarak da kullanımları vardır (Nelson 2002).

İlaç endüstrisi ve diğer hassas sıcaklıklarda çalışılan ürünlerin taşınması için ticari olarak bulunan FDM ürünleri geliştirilmiştir. Bu paketler, içindeki FDM' ye göre ürünü gerektiğinde sıcak, gerektiğinde ise soğuk tutabilmektedir. Ortamın sıcaklık değişimi nedeniyle bozulma riski olan gıda ürünleri ve sağlık alanında kan ve biyomalzemelerin muhafaza edilmesi - nakliyesi için FDM'lerden

yararlanılmaktadır. Ameliyethanelerde ve sıcak-soğuk terapilerde FDM'ler kullanılmaktadır (Yılmaz 2008; Kuru ve Aksoy 2012).

4.4. Faz Değiştiren Malzeme Seçiminde Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

FDM seçiminde, FDM'nin kullanım alanına uygun olan sıcaklık aralığında erime sıcaklığına sahip olmasına dikkat edilmelidir. Birim hacim ya da kütle başına depoladığı faz değişim ısı yüksek olmalıdır. Bunlara ilaveten, yüksek ısıl iletkenliğe ve düşük buhar basıncına sahip olmalıdır. Faz değişimi sırasında küçük hacim değişimi göstermelidir. Düzenli erime ve katılaşma davranışı göstermelidir. Çok sayıda erime/katılaşma dönüşümünden sonra kimyasal kararlılık gösterebilme özelliğine sahip olmalıdır. Uygulandığı yapı malzemelerine karşı korozif olmamalıdır. Yanıcı, patlayıcı ve toksik olmamalıdır. Tüm bu özelliklerin yanı sıra, kolay temin edilebilir olmalı ve düşük maliyete sahip olmalıdır (Sarı 2011)

4.5. Faz Değiştiren Mikrokapüller

FDM'lerin mikro ölçekte kapsüllenmesi enerji depolama konusunda son yıllarda yaygın biçimde kullanılan bir metottur. Faz değiştiren malzemelerin bazı dezavantajlarından bahsedilmiştir. Örneğin tuz hidratları nemli bölgelerde akarlar ve oluşan nem değişikliği ile hidrat sayısında değişiklikler olabilir. Hidrokarbonlar eridiğinde viskozitesi azalabilir ve böylece uygulandığı ortamdan (örneğin yapı malzemesi, kumaş vb.) içerisinden akabilirler. Buharlaştırma sonucu havanın uçucu organik bileşimini sınır değerlerinin üstüne yükseltebilirler. Bu yüzden faz değiştiren maddeler bir kap, yani kendilerini saran bir mikro-kapsül içerisinde kullanılmalıdır. Mikrokapüller çekirdek-kabuk yapısında fonksiyonel malzemeyi uzun süre dış etkilerden korumak ya da dış faza geçmesini engellemek için oluşturulurlar. Genellikle mikrokapüllerin kabuk malzemesi olarak, farklı morfolojik ya da fizikokimyasal özellikler taşıyan doğal ya da sentetik malzemeler kullanılır (Sarı 2011).

Mikrokapülleme, küçük katı parçacıklara, sıvı damlacıklarına veya sıvı içindeki katı dispersiyonlara polimer yapıları kaplama malzemesinin birikimiyle sağlanan bir tekniktir. Başka bir ifadeyle, bir maddenin küçük kısımlarının çevresinin doğal veya sentetik polimerlerle ve ya sıvı yüzey yapıcı membranlarla sarılması işlemidir. Kapsül boyutu kapsül hazırlanışı esnasında kullanılan

malzeme ve yöntemine göre 1 µm ile 1 mm arasında değişir. 1 mm'den daha büyük kapsüllere makro-kapsüller, 1 nm'den daha küçük olanlara ise nanokapsüller denir.

Mikrokapsüller sıvı malzemelerin katı bir şekilde kullanılmasını sağlarlar ve faz değişimi sırasında gerçekleşecek hacim değişimine izin verirler. Bina yapı elemanlarına veya yapı malzemelerinin içine mikrokapsüllenmiş faz değiştirilen malzemeler eklenerek binanın ısıtma ve soğutma yükü azaltılarak enerji tasarrufu sağlanabilir. FDM kapsülasyonundaki amaç, maddenin kapsül içinde hapsolarak faz değişimini kapsül içerisinde gerçekleştirmesidir. Böylece FDM'in kullanımı kolaylaşırken ısı transferi açısından yüzey alanı artacağından daha elverişli bir ortam oluşmaktadır.

Mikrokapsüllenmiş faz değiştiren maddelerin binalarda enerji tasarrufu sağlamak amacıyla yönelik ilk çalışmalar 1990'lı yılların sonlarında başlamıştır. Bu çalışmalar uygun mikrokapsül üretimi, ısıl özelliklerinin belirlenmesi ve binalarda çeşitli yapı malzemelerinde uygulanmasının denenmesi ile ilgilidir.

Mikrokapsülasyon yöntemi ile ilgili ilk çalışmalar, The National Cash. Reg. Com. tarafından 1954 yılında karbonsuz kopya kağıdı üretimi ile başlanmıştır. 1957 yılında aynı şirketin desteği ile B.K. Green tarafından “Yağ İçeren Mikrokapsüller ve Mikrokapsül Yapımı” adlı ilk patentler (Bryant Y.G. ve Colvin D.P. 1988; Bryant Y.G. ve Colvin D.P. 1994; Bryant, Y.G. ve Colvin, D.P. 1995; Bryant, Y.G. ve Colvin, D.P. 1997) çıkartılmıştır.

Kullanım alanına ve gereksinime göre değişebilir, kontrol edilebilir özelliklerinden dolayı mikrokapsüller çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Yapımı karbonsuz kopya kağıdı üretimi ile başlayan mikrokapsüller, duvar özelliklerinin değiştirilmesi ile çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Örneğin tadı ve kokusu hoş olmayan ilaçların kaplanmasında jelatin, Arap zambığı gibi insan vücudu için zararsız doğal polimerli mikrokapsüller kullanılmaya başlanmıştır. İnsan vücuduna yavaş verilmesi ya da uzun sürede yayılması gerekli olan ilaçlarda mikrokapsüllerin kullanılması ortaya çıkmıştır. Böylece eczacılıkta, sağlıkla ilgili ilaç, vitamin, krem, kozmetik gibi ürünlerde mikrokapsüller kullanılmaya başlanmıştır. Uçucu aromaların ve parfümlerin oksidasyona karşı korunması için kokulu, parfümlü eşyalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Konuklu ve Paksoy 2011; Konuklu 2008).

Mikrokapsülasyon yöntemi, faz değişim malzemelerinin tekstil alanında kullanımını açısından pek çok avantaj sunmaktadır. En önemli avantajlarından birisi parafin gibi tekstil ürünlerine kimyasal olarak bağlanma özelliği olmayan FDM'nin lif veya kumaş yapısına kalıcı olarak uygulanmasına olanak sağlamasıdır. Ayrıca mikrokapsülasyon, ısı iletim katsayısı düşük olan FDM'nin ısı iletim katsayısının artırılması açısından da ciddi avantajlar sunmaktadır. Öte yandan tekstil sektöründe kullanımını uygun FDM'nin çoğu katı-sıvı faz değişimi göstermekte olup tekstil ürünlerine direk olarak uygulandıklarında, sıvı faza geçtiklerinde yapıdan uzaklaşmaktadırlar. Böylece mikrokapsülasyon sıvı fazdaki FDM'nin mikro boyutta paketlenmesi ile yapıdaki kalıcılığını da sağlamış olmaktadır. Tekstil ürünlerine FDM uygulamasına yönelik çalışmaların çoğunda mikrokapsül-FDM'nin lif veya kumaş yapısına uygulanması şeklinde olduğu görülmektedir. Mikrokapsül-FDM'nin tekstil ürünlerine uygulanabilmeleri için bazı özelliklere sahip olması istenebilir (Kuru ve Aksoy 2012)

FDM'lerin, duvar kalınlığı arttırılarak, tane boyutu küçültülüp, yüzey alanı arttırılarak duvar malzemesinin salgılama özelliklerini azaltıp, arttırabilmesi, basınca duyarlı kaplama kâğıtlarında kullanımları mevcuttur.

Daktilo şeritlerinde, fotoğraf malzemelerinde, gıda ürünlerinde tat ve koku verici maddeler içinde, zirai ilaçlamada, böcek ilaçlarında, yavaş salınımlı gübreler içerisinde, temizlik ve boya malzemelerinde, çamaşır beyazlatıcı ve yumuşatıcılarda, şampuanlarda, tütün ürünlerinde, korozyon inhibitörlerinin kapsüllenmesinde, mikrokapsüller giderek yaygınlaşan kullanım alanı bulmuştur. Bütün bu kullanım alanlarının mikrokapsül ve makrokapsül yapım metodları ile ilgili patent özetleri bir kitap halinde yayınlanmıştır (Konuklu ve Paksoy 2011).

4.6. Konu ile İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Enerji tasarrufunun çok önemli hale geldiği günümüzde enerji verimliliğini arttırmak amacıyla, ısıtma ve soğutma sistemlerinin yeniden yapılanması gündeme gelmiştir. 1970 ve 1980'lerde elektrik üretim şirketleri, artan elektrik ihtiyacına karşılık verirken, kendi dağıtım şebekelerini teknik açıdan koruyan soğuk depolama yöntemlerini uygulamaya başlamışlardır. Enerji talebinin az olduğu zamanlarda enerji depolanarak, talebin fazla olduğu zamanlarda da aşırı yüklenmenin önüne geçiliyor, böylece enerjinin verimli kullanımı sağlanıyordu. Soğuk depolama, iklimlendirme, soğutma sistemleri ve

daha birçok alanda hızla gelişmekte olan bir sistemdir. [He ve ark. \(2000\)](#) soğuk depolamaya yönelik yaptıkları çalışmada kimyasal madde olarak Rubitherm firmasına ait RT5, tetradekan, hegzadekan ve bunların %50 karışımlarını FDM olarak kullanmışlardır. Ölçümler sonucunda FDM'lerin erime donma noktaları belirlenmiştir. Yapılan yirmi ısıl çevrim sonucunda, FDM'lerin ısıl olarak kararlı oldukları sonucuna varılmıştır.

[He ve ark. \(2003\)](#) tarafından yapılan çalışmada, tetradekan ve hegzadekan karışımlarının faz diyagramları incelenmiş ancak elde edilen en düşük noktada erime ve donma sıcaklığına sahip karışımın ötektik karışım olmadığı düşünülmüştür. Nalkanların uzun zincirli yapıları nedeniyle, kristallenmeleri sırasında enerji değişimlerini DSC analizleriyle göstermişlerdir

[Wang ve ark. \(2007\)](#) tarafından yapılan çalışmada, soğutucu sistemlerde FDM kullanımı ile enerji tasarrufu elde edilmeye çalışılmıştır. Çeşitli ötektik karışımlar kullanılarak soğutucu sistemde yaklaşık % 8 enerji tasarrufu elde edilmiştir. Sistemin performans katsayısının (COP) ise yaklaşık % 6 arttığı hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada FDM buzdolabı sisteminde pasif olarak uygulanmıştır. Buzdolabının soğutma sistemi içine FDM konulmamıştır. FDM olarak ötektik karışımlardan yararlanılmıştır.

Çeşitli FDM'lerin sabit bir erime noktasından ziyade erime aralığı olması farklı alanlarda özellikle istenen bir durumdur. Termal enerji depolama ve sıcaklığın belirli bir aralıkta sabit tutulmasında moleküler alaşımlarla da çalışılmıştır.

Bileşenlerinin moleküler yapıları birbirine çok yakın olan karışımlara moleküler alaşım denilmektedir. Özellikle organik sınıfa giren n-alkanlar moleküler alaşım hazırlanmasında kullanılmış ve elde edilen 69 °C ile 85 °C sıcaklık yemek sektörü gibi çok çeşitli uygulama alanlarına sahip olmuştur ([Ventola ve ark. 2005](#)).

Bu moleküler alaşımların çeşitli uygulamalarından biri de biyomedikalürünlerin taşınmasında uygulanır. Moleküler alaşımların yüksek ısı kapasitesine sahip olmaları için farklı maddelerin karışımları da hazırlanır. Böylece çok farklı sıcaklık aralıklarında çalışabilen FDM'ler elde edilebilir. Yine n-alkanlar kullanılarak-500C den 1000C ye kadar geniş bir aralık yakalanabilir. 10 °C nin altındaki bir sıcaklıkta 6 saat boyunca biyomateryal muhafazası sağlanmıştır ([Mondieig ve ark. 2003](#)).

FDM'ler cihazlarda ısı değiştiricilerle birlikte de kullanılabilirler. Uygulanacak ısı değiştirici öncelikle enerji tüketimini azaltıcı etki yapmalı, maliyeti ucuz olmalı ve ısı depolama kapasitesi yüksek olmalıdır. Isı değiştirici soğutucuda evaporatör ve kompresör gibi enerji verimini etkiler. Yapılan çalışmada deneysel ile similasyon arasındaki bir günlük enerji ölçümünde %5,95 lik bir fark gözlenmiştir. (Gholap ve ark. 2007)

FDM olarak kullanılacak malzemelerin yüksek ısıl iletkenliğe sahip olmaları gerekir. Ancak FDM'lerin ısıl iletkenliği, ısı değiştirici ve ısı transfer akışkanı arasında etkin bir transfer yapabilecek bir değerde sahip değildir. Bu yüzden, ısıl iletkenliğin arttırılması gerekmektedir (Fukai ve ark. 2002; Cabeza vd. 2002). Isıl iletkenliğin arttırılması için FDM'lere dışarıdan madde eklenebilir (Mazman 2006).

Isı depolama veya soğutma amacıyla FDM olarak daha çok karışımların kullanıldığı görülmektedir. Soğutma uygulamaları için Dimaano ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışmada, kaprik-laurik asit karışımı denenmiş, farklı oranlardaki karışımların DSC analizleri incelenmiştir. İncelemeler sonucunda 18 °C' de yüksek kararlılık gösterse de düşük sıcaklık uygulamaları için geliştirilmesi gerekmiştir. Erime aralığını aşağıya çekmek için karışıma pentadekan eklenmiştir.

Mikrokapsüllenmiş FDM ürünleri, plastik kristaller ve sentetik polimer eriği veya çözeltisi içerisinde disperse ederek konvansiyonel lif üretim prosesleri ile ısı depolama özellikli lif üretimi gerçekleştirilmiştir (Bryant ve Colvin, 1988). Bryant ve Colvin 1994 yılında kumaşlar için mikrokapsüllenmiş FDM ve plastik kristaller içeren kaplama ürünü geliştirmişlerdir (Bryant ve Colvin, 1994). Yine aynı araştırmacılar, makropaketlenmiş (Bryant ve Colvin, 1995; Bryant ve Colvin 1997). Başka bir araştırma ise FDM kullanılarak yelek ve palto gibi ürünlere adapte edilebilen ısı düzenleme özellikli keçe veya seyrek dokunmuş lifli yüzey geliştirilmiştir (Colvin ve Colvin, 2001). Pushav (1999) poliüretan ve polieter esaslı köpük yüzeylere parafin esaslı mikrokapsüllenmiş faz değiştiren malzeme ve binder karışımını kaplayarak FDM içeren köpük malzeme üretmiştir. Pause (2001) mikrokapsüllenmiş FDM içeren tabakalı interaktif ısı yalıtım sistemi geliştirmiştir. Sistemde birinci tabaka, az oranda mikrokapsülün bağlayıcı ile kaplandığı bir yüzey, ikinci tabaka daha fazla miktarda mikrokapsül içeren daha az yoğun lifli bir yüzey ve üçüncü tabaka ise esnek yüzeyden oluşmaktadır. Yoğun mikrokapsül içeren ara tabaka diğer iki tabaka arasına laminasyon veya

diğer bağlama yöntemleri ile birleştirilmektedir. [Pause \(2003\)](#) diğer bir çalışmada ise, dokusuz yüzey koruyucu bir giysinin termo fizyolojik giysi konforunu geliştirmek için giysi yapısına FDM emdirmiştir. Uygulamada, içine faz değıştiren malzeme gömülmüş polimerik bir filmi dokusuz kumaşın iç yüzeyine emdirilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. Doğal Zeolitin Karakterizasyon İşlemleri

Bu çalışmada kullanılan doğal zeolit Gördes (Manisa) yöresi Kuşluk mevkiinde bulunan Enli Madencilik Ltd. Şti.'ne ait bir yatağın alt tuf zonlarından alınmıştır. Numunelerin karakterizasyon işlemleri aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

5.1.1. XRF (X-Işın Floresans) ve EDS (Enerji Dağılımlı Spektrometre) ile numunenin kimyasal analizi

Doğal zeolitin kimyasal analizi “Bruker, S8 Tiger” WDXRF (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yapısındaki adsorplanan suyu atması için 12 saat boyunca 110 °C’de etüvde kurutulduktan sonra XRF cihazında kimyasal analiz sonuçları alınmıştır.

Çizelge 5.1. Doğal zeolitin XRF ile kimyasal analizi

Oksit Türü	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	BaO	*A.Z	Toplam
%	70,90	12,40	1,21	4,46	0,83	0,28	2,54	0,089	<0,01	0,02	7,2	99,90

*A.Z.: Ateş Zayıtı

Boles’in sınıflamasına göre Si/Al oranları höylandit ve klinoptilolit ayrımı için kullanılmaktadır. “Boles (1972)” Si/Al=4 değerinin altındaki doğal zeolitlerin höylandit, üstündeki değer için ise doğal zeoliti klinoptilolit olarak tanımlanabileceğini belirtmiştir. Öte yandan Si/Al oranının 3,5-4 arasındaki höylanditlerin silisyumca zengin höylanditler ve Si/Al oranının 4-4,5 arasındaki klinoptilolitlerin ise silisyumca fakir klinoptilolitler şeklinde ifade edilebileceklerini söylemiştir.

Numunenin XRF ile kimyasal analiz verileri Çizelge 5.1’de, birim hücredeki atom sayıları ve Si/Al oranı ise Çizelge 5.2’de verilmektedir. Si/Al oranının 5,36 olması doğal zeolitin silisyumca zengin klinoptilolit olduğunu ortaya koymaktadır.

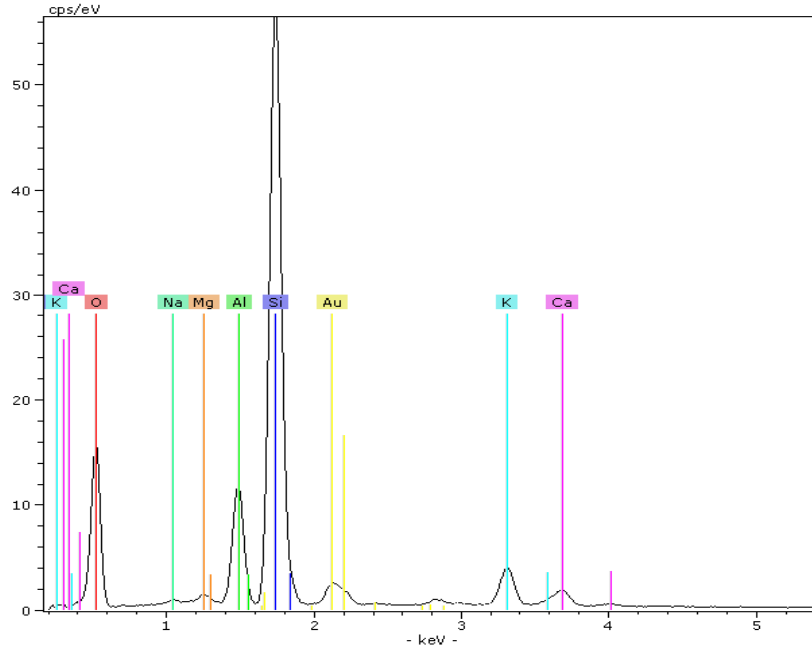
Çizelge 5.2. Doğal zeolitin birim hücredeki atom miktarı

Atom	Atom Miktarı
Si	30,51
Al	5,69
Fe	0,44
K	2,58
Mg	0,36
Na	0,09
Ca	1,40
Ba	<0,01
Si/Al	5,36
Na+K/Ca+Mg	1,51

SEM analizi için hazırlanan yüzeyi altın/paladyum kaplanmış toz halindeki zeolit örneğinin üzerinde rastgele bir noktadan EDS analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda yapıda bulunan katyon türleri belirlenmiştir. Şekil 5.2’de görüldüğü üzere örnekte Al, Si, K, Ca, Na ve Mg katyonları bulunmaktadır. Bu analiz Taramalı Elektron Mikroskopuna adapte edilen EDS cihazı ile elde edilmiştir.

5.1.2. XRD (X-ışını kırınımı) ile mineralojik analiz

Deneylerde kullanılan doğal numunelerin mineralojik analizi “Rigaku Rint 2000” marka XRD cihazı ile 1,54 Å dalga boyuna sahip CuK_{α} radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Klinoptilolit, feldspar kuvars ve muskovite ait pikler gösterilmiş ve üzerlerinde d parametreleri verilmiştir. Üzerine hiçbir şey yazılmayan pikler ise eser miktarda simektit, kristobalit ve kuvars minerallerine aittir (EK-1).



Şekil 5.1. Doğal zeolitin EDS analizi

5.1.3. Termal analiz (DTA veTG)

Termal analiz, numuneye ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede adsorplanan ya da açığa çıkan ısının izlendiği yöntemleri içerir. Bu yöntemlerin başlıcaları, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), termogravimetri (TG) ve diferansiyel termal analizdir (DTA).

Termogravimetri (TG) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık numunenin kütlesindeki değişim ölçülür. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, yapıda gaz halinde bulunan H₂O, S, N₂ ve karbon esaslı bileşenlerin yapıdan uzaklaşması ve/veya metal karbonat, metal sülfat gibi inorganik bileşiklerin termal dekompozisyonu sonucu bünyeden CO₂, SO₂ gibi gazların çıkmasıdır.

Diferansiyel termal analizde (DTA), numune ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. DTA eğrilerine bakılarak yapıda meydana gelen kimyasal reaksiyonların ve faz dönüşümlerinin ekzotermik mi yoksa endotermik mi olduğu belirlenebilir.

Numunelerin DTA ve TG analizleri “Seteram” marka “Setsys Evolution” Model DTA-TGA termal analiz cihazında 10°C/dak ısıtma hızında ve akış hızı 20 ml/dak azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Literatürden elde edilen bilgilere göre, örneğin killerde ve zeolitlerde adsorplanmış su, 100°C de, yapıdan uzaklaşmaktadır. İndirgenmiş haldeki organik bileşiklerin ve metal iyonlarının oksidasyonu şeklindeki olaylar ara sıcaklıklarda meydana gelir. Daha sonra ise 800°C'ye kadar yapıda herhangi bir faz dönüşümü olmadan kristal yapı korunabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise H₂O şekline dönüşen OH⁻ iyonu, CO₂ şekline dönüşen (CO₃)⁻² iyonunun yapıyı terk etmesi aslında yapıdan kristal suyunun atılarak amorf hale gelmesi, başka bir deyişle yapının çökmesi söz konusu olmaktadır (Yıldız ve Genç 1997).

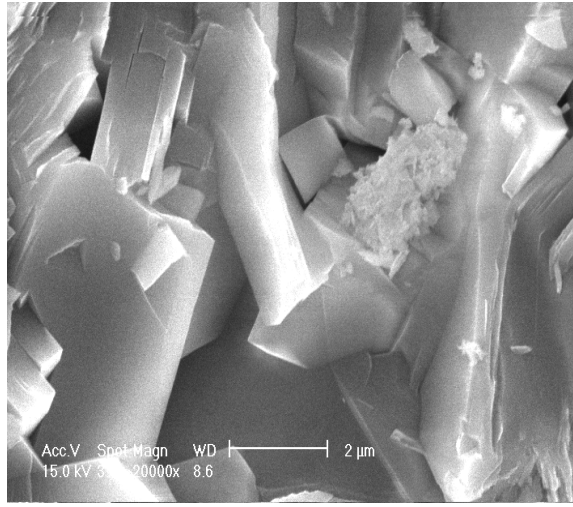
DTA eğrisine göre zeolit, yapısındaki zayıf ve kuvvetli bağlı zeolitik su moleküllerini 50-100 °C aralığında atarak bir endotermik pik oluşturmaktadır (bu pik, ısı alımı sonucu numunenin kristal yapısına zayıf ve kuvvetli bağlı su moleküllerinin uzaklaşmasını gösterir). Buna uygun olarak TG eğrisinde bu aralıkta bir kütle kaybı olmuştur ki, bu da numuneye göre ufak farklılıklar göstermektedir (EK-2).

5.1.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi

Taramalı elektron mikroskopu günümüzde yapılan çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür mikroskopların ayırım güçlerinin çok yüksek olması nedeniyle minerallerinin tanımlanmasında ve katı malzemelerin mikroyapılarının incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür mikroskoplarda yapılacak görüntü analizlerinde genelde 1000-35000 arası büyütme kullanılır ve numunelere Altın-Paladyum ve ya karbon kaplamaları yapılır.

SEM'de incelenecek numunelerin öncelikle vakumda buharlaşmayan, katı halde temiz ve iletken yüzeyli olması gerekir. Numunede oluşabilecek buharlaşma vakum problemlerini meydana getirir. Sağlıklı görüntü almak için elektron demetinin numune yüzeyini düzgün bir şekilde taraması gerekir. Numune yüzeyinde oluşabilecek elektrostatik alanlar elektronları sapıtılarak düzgün tarama ve algılamayı engeller (Karakaya 2006).

Doğal zeolitin SEM görüntüleri, ZEISS Ultraplus (Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) SEM cihazında alınmıştır. Öncelikle numunelerin yapılarında bulunan adsorplanmış suyu atmaları için 110 °C’ de 16 saat kurutulmuştur. Daha sonra yaklaşık 200 Å kalınlığında Au-Pd ile kaplanan yığın halindeki numune üzerinde noktasal odaklamalar yapılarak görüntü alınmıştır. 20000 kez büyütülerek çekilen SEM fotoğrafından görülen tabakalı (levha) yapıdaki kristaller klinoptilolit mineralini göstermektedir.



Şekil 5. 2. Doğal zeolitin SEM görüntüsü

5.1.5. Özgül yüzey alanı ve ölçümü

Toz halindeki doğal zeolitlerin özgül yüzey alanı B.E.T. yöntemi ile çalışan Quantachrome marka NOVA 2200 model yüksek hızlı volumetrik sorpsiyon analizöründe yapılmıştır. Yüzey analizinden önce -90 µm boyutundaki doğal zeolit, 110⁰C’de aktiflenmiştir. Sıvı azot ortamında (77 K), azot adsorpsiyonu ile B.E.T. yöntemine göre yüzey alanı 16,2 m²g⁻¹ olarak bulunmuştur. Yoğunluğu ise 2,16 g/cm³ olarak belirlenmiştir.

5.2. Pomzanın Karakterizasyon İşlemleri

Bu çalışmada kullanılan pomza Nevşehir’de bulunan Blok Bims Hafif Yapı Elemanları Firması’ndan temin edilmiştir. Numunelerin karakterizasyon işlemleri aşağıda sırasıyla verilmiştir.

5.2.1. XRF (X-Işını Floresans) ve EDS (Enerji Dağılımlı Spektrometre) ile numunenin kimyasal analizi

Pomzanın kimyasal analizi “Bruker, S8 Tiger” WDXRF (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yapısındaki suyu atması için 12 saat boyunca 110 °C’de etüvde kurutulduktan sonra WDXRF cihazında kimyasal analiz sonuçları alınmıştır.

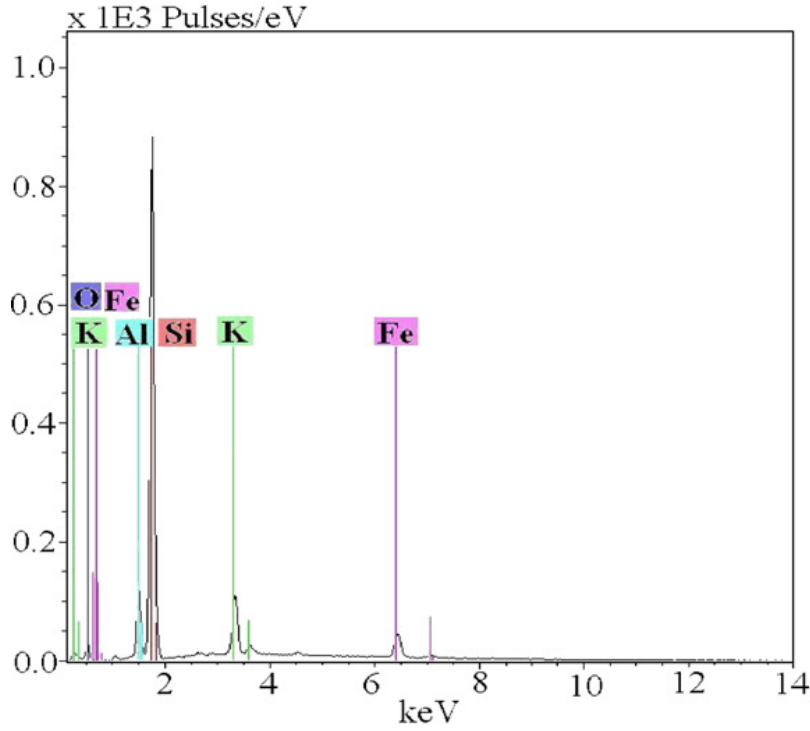
Çizelge 5.3. Pomzanın XRF ile kimyasal analizi

Oksit Türü	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	A.Z*	Toplam
%	73,90	12,68	1,72	3,98	2,50	1,37	0,60	3,25	100,00

*A.Z.: Ateş Zayıtı

Pomzanın XRF ile kimyasal analiz verileri Çizelge 5.3’de, verilmiştir. Silisyum yüzdesi yüksek olan numunenin, pomza saflığının yüksek olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca demir oksit içeriğinin düşük olması nedeniyle numunenin rengi daha açık gridir ve yoğunluğu daha düşüktür. Pomzada yoğunluğun yüksek olması, yalıtım performansı açısından istenmeyen bir özelliktir.

SEM analizi için hazırlanan yüzeyi karbonla kaplanmış toz halindeki pomzadan rastgele bir noktadan EDS analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda yapıda bulunan katyon türleri Al, Si, K ve Fe’dir.



Şekil 5.3. Pomzanın EDS analizi

Şekil 5.3'ten de görüldüğü üzere pomza numunesinin yapısında en fazla bulunan katyon silisyumdur. Bu durum, kimyasal analiz sonuçlarını da desteklemektedir.

5.2.2. XRD (X-Ray Diffraction) ile mineralojik analiz

Deneylerde kullanılan pomzanın mineralojik analizi “Bruker D8 Advance” marka XRD cihazı ile 1,54 Å dalga boyuna sahip CuK_{α} radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Pomzaya ait pikler gösterilmiştir. (EK-3).

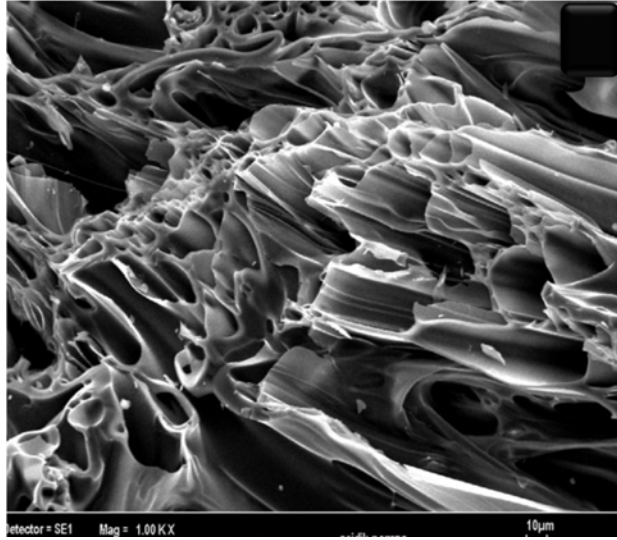
5.2.3. Termal Analiz (DTA ve TG)

Pomzanın DTA ve TG analizleri “Seteram” marka “Setsys Evolution” Model DTA-TGA termal analiz cihazında 10 °C/dak ısıtma hızında ve akış hızı 20 ml/dak. azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. TG eğrisine göre pomzanın, 100 ile 400 °C aralığında yaklaşık olarak %3,5'luk bir kütle kaybı olmuştur. Bu küçük orandaki kütle kaybının ince toz halindeki pomzanın bünyesinde bulunan uçucu organik kirliliklerden kaynaklandığını söylemek mümkündür. Kimyasal analiz yoluyla elde edilen ateş yayıatı (% 3,25) ile TG eğrisinden elde edilen kütle kaybı

(% 3,50) birbirine yakın değerlerdir. Diğer taraftan, 25 ile 100 °C aralığındaki TG eğrisi ile uyumlu olmadığı görülmektedir. Bu durum için literatürde net bir açıklama bulunmamaktadır. DTA eğrisinde kuvarsa ait 570 °C civarındaki endotermik pik α -kuvars formundan β -kuvars formuna faz geçişi olarak açıklanabilir. Yine DTA eğrisindeki 900 °C’ de başlayan endotermik pik pomzada erimenin başladığı yapısal değişimlere işaret eder. Literatürde Nevşehir’den temin edilen pomzanın yaklaşık olarak 850 °C’de erimeye başladığı ve 1200 °C’de civarında ise tamamen eridiği rapor edilmiştir (Gündüz ve ark. 1998).

5.2.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi

Pomzanın SEM görüntüsü, ZEISS Ultraplus (Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) SEM cihazında alınmıştır. Yaklaşık 200 Å kalınlığında Au-Pd ile kaplanan toz numune üzerinde noktasal odaklamalar yapılarak görüntü alınmıştır. 100000 kez büyütülerek çekilen SEM fotoğrafından görülen mikroyapıdaki düzensiz oval şekilli ve boşluklu liflerden oluşan pomza morfolojisini göstermektedir (Şekil 5.4)



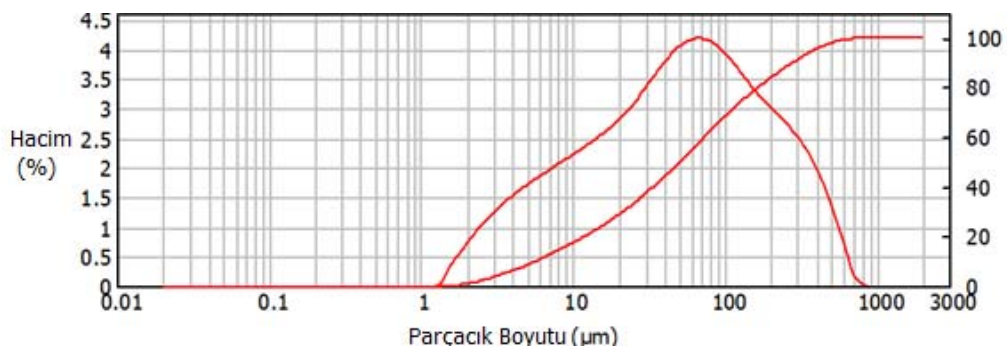
Şekil 5. 4. Pomzanın SEM görüntüsü

Gözenek yapısının geometrik özellikleri (gözeneklilik, gözenek çap dağılımı, gözenek bağlantısı ve gözenek şekli) organik FDM’lerin kapsüllemesinde önemli faktörlerdir.

5.2.5. Parçacık boyut dağılımı ve diğer fiziksel özellikleri

Bir mineralin yapısı içindeki boşluklar, kanallar ve çatlaklar genellikle gözenek olarak tanımlanır. 2nm.'den daha küçük genişliği olan gözenekler mikrogözenek olarak tanımlanır. Mezogözenekler 2nm ile 50 nm aralığında, makrogözenekler ise 50nm.'den daha büyük genişliği olan gözeneklerdir. Malzemenin karakterizasyonu gözönünde bulundurulduğunda gözenekliliği, gözenek dağılımı, parçacık boyutu ve dağılımı yapı elemanı, seramik ve sinterlenmiş malzeme, ilaç ve tıbbi malzeme gibi kullanım alanları açısından önemlidir.

Elek boyutu 5 µm ile 1 mm aralığında olan elekler ile elenmiş küçük bir miktar pomza numunesi deiyonize su içinde kısa bir süre karıştırıldı. Bu süspansiyondan bir pipet yardımıyla yaklaşık olarak 5 ml numune alındı ve lazer tekniği ile çalışan Malvern Mastersizer 2000 (ölçüm aralığı 0,2-2000 µm) cihazında parçacık boyut dağılımları ölçüldü. Ölçüm öncesinde süspansiyon halinde alınan bu numuneler ~1000 ml deiyonize su içerisinde, tane boyut ölçüm cihazına adapte edilmiş olan Hydro-G numune dağıtıcıda ses dalgalarına maruz bırakılarak topaklanmalar engellendi ve ölçüm için hazır hale getirildi. Şekil 5.5'deki grafikte pomzanın parçacık boyutu hem dağılım hem de kümülatif olarak verilmiştir. Bu grafikten elde edilen değerler sırasıyla $d(0,1)=5,57$ µm, $d(0,5)=50,70$ µm ve $d(0,9)=275,6$ µm olarak bulunmuştur. Bu değerlerden elde edilen özgül yüzey alanı ise $0,37$ m²/g'dır.



Şekil 5. 5. Pomza numunesinin parçacık boyutuna karşı hacim olarak çizdirilmiş parçacık boyut dağılımı

Pomzanın (-90 µm boyutunda) özgül yüzey alanı azot adsorpsiyonuna dayalı BET tekniği ile çalışan Quantachrome Nova 2200 analiz cihazı ile ölçüldü. Yüzey alanı ölçümünden önce vakumda (10^{-3} Torr) 110 °C'de 8 saat boyunca

aktive edildi. Böylece katı yüzeyinde ya da gözeneklerindeki nem ve açık gözeneklerde bulunan gazlar uzaklaştırıldı. Yüzey alanı BET tekniğine göre 8,17 m²g⁻¹ olarak bulunmuştur. Yoğunluğu ise 0,87 g/cm³ olarak belirlenmiştir.

5.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Malzeme ve Yöntem

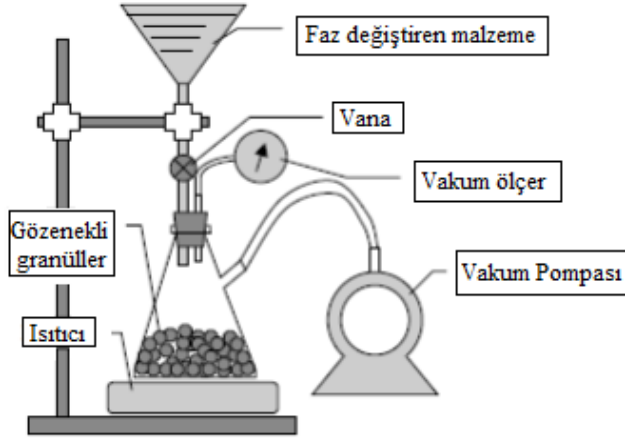
5.3.1. Kimyasal malzeme ve özellikleri

Bu çalışmada faz değiştiren malzeme olarak BASF (The Chemical Company) ürünü isimli firmadan temin edilen kimyasal malzemeler (Micronal DS 5001 X) kullanılmıştır. Bu mikronelin erime noktası: 26 °C; yaklaşık olarak toplam ısı depolama kapasitesi: 145 kJ/kg; görünür yoğunluğu: 250-350 kg/m³'dir.

5.3.2. Yöntem

Bu çalışmada, gözenekli malzemeler olan zeolit ve pomza ile FDM kullanılarak, vakum emdirme yöntemi ile granüler faz değiştiren kompozit malzemelerin elde edilmesi hedeflenmiştir. FDM'nin doğal zeolit ve pomza üzerine emdirme yöntemi olarak "vakum emdirme yöntemi" seçilmiştir. Bu yöntemde 1 mm, 2 mm ve 4 mm parçacık boyutlu gözenekli malzemeler üzerine FDM, vakum altında 1 gün, 2 gün ve 3 gün boyunca üç farklı oranda (%50, %100 ve %200) emdirilmesi sağlanmıştır. Kullanılan bu doğal malzemeler FDM'nin katkılanması öncesinde bünyesindeki suyu atması için bir gece boyunca etüvde 110 °C'de kurutulmuştur. [Şekil 5.6](#)'da vakum emdirme kurulumu şematik olarak gösterilmektedir. Bu yöntem son yıllarda çeşitli alanlarda çok sayıda araştırmacı tarafından kullanılmaktadır ([Karaipekli ve Sarı 2008](#)).

Gözenekli malzeme tanecikleri, bir ısıtıcı üzerinde bulunan erlen içerisine konmuştur. Bir vakum pompası ile vakum ölçer bu sisteme adapte edilmiştir. Vakum pompası gözenekli malzemelerin içinde bulunduğu ortamdaki havanın tamamen tahliye dışarı tahliye olması için kullanılmıştır. Vakum ölçer sistem içindeki vakum basıncını belirlemek için kullanılmıştır. Daha sonra



Şekil 5. 6. Vakum emdirme kurulumunun şematik gösterimi

FDM'nin tüm gözenekli malzeme taneciklerini kapsayacak şekilde erlen içine akması için erlen ile FDM kabı arasındaki vana açılır. Bu sırada vakum pompası kapatılır. FDM'ye kuvvet uygulayarak gözenekli malzeme taneciklerinin boşlukları içine nüfuz etmesi için havanın tekrar erlene girmesine izin verilmiştir. Doğal zeolit ve pomzanın mikroneli katkılama kapasitesi 1 gün, 2 gün ve 3 günlük zamanlar için yüzde olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 5.4-Çizelge 5-9'da verilmiştir.

5.4. Deneysel Sonuçlar

- 1 mm - 790 µm aralığında parçacık boyutlu zeolit için sıcaklık arttıkça katkılanma miktarı az miktarda artmıştır. Zeolit-FDM karışım oranı arttıkça katkılanan miktar bir azalma göstermiştir. Zaman arttıkça katkılanma oranında artış görülmüştür.
- 2 mm - 1 mm aralığında parçacık boyutlu zeolit için, 1 mm parçacık boyutlu zeolitteki gibi bir artış gözlenmemiş sıcaklık artışıyla katkılanan miktar azalmıştır. Burada 3 günlük zaman için %100'lük karışım oranında gözlenen artış ise istisnai bir durum olarak karşımıza çıkmıştır. Ayrıca zaman arttıkça katkılanma oranı artmıştır.

- 4 mm-2 mm aralığında parçacık boyutlu zeolit için sıcaklık artışıyla katkılanma miktarı azalmıştır. Kütle oranı arttıkça katkılanma miktarının artarak azaldığı gözlenmiştir.
- 1 mm-790 µm aralığında parçacık boyutlu pomza için sıcaklık arttıkça katkılanma miktarının arttığı görülmüştür. Pomza-FDM karışım oranı arttıkça adsorplanan miktar azalma göstermiştir. Artan zamanla katkılanma oranında artış görülmüştür.
- 2 mm - 1 mm aralığında parçacık boyutlu pomza için sıcaklık artışıyla katkılanan miktar artmıştır. Bunun yanında, artan zamanla birlikte katkılanma oranında bir artış gözlenmiştir. Pomza-FDM karışım oranı arttıkça katkılanan miktarda bir azalma görülmüştür.
- 4 mm-2 mm aralığında parçacık boyutlu pomza için sıcaklık artışıyla katkılanma miktarı azalmıştır. Kütle oranı arttıkça katkılanma miktarının artarak azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca zaman arttıkça katkılanma oranı artmıştır.

Çizelge 5. 4. 1 mm-790 µm aralığında parçacık boyutlu pomza üzerine mikronelin katkılanması

Sıcaklık	40 °C			50 °C		
	1 Gün	2 Gün	3 Gün	1 Gün	2 Gün	3 Gün
Kütle Oranı %	Katkılanma Yüzdesi (%)			Katkılanma Yüzdesi (%)		
50	4,43	2,41	9,49	5,47	6,87	9,32
100	4,40	7,15	9,23	2,61	9,63	8,33
200	1,39	1,69	8,89	9,49	2,16	10,95

Çizelge 5. 5. 2 mm - 1 mm aralığında parçacık boyutlu pomza üzerine mikronelin katkılanması

Sıcaklık	40 °C			50 °C		
	1 Gün	2 Gün	3 Gün	1 Gün	2 Gün	3 Gün
Kütle Oranı %	Katkılanma Yüzdesi (%)			Katkılanma Yüzdesi (%)		
50	0,35	21,47	46,56	20,42	45,20	44,81
100	4,91	5,33	2,83	7,43	27,20	28,18
200	0,96	6,86	8,73	1,74	7,64	3,45

Çizelge 5. 6. 4 mm-2 mm aralığında parçacık boyutlu pomza üzerine mikronelin katkılanması

Sıcaklık	40 °C			50 °C		
	1 Gün	2 Gün	3 Gün	1 Gün	2 Gün	3 Gün
Kütle Oranı %	Katkılanma Yüzdesi (%)			Katkılanma Yüzdesi (%)		
50	2,63	36,87	49,13	39,01	38,92	47,66
100	36,47	53,26	71,53	33,51	62,17	61,01
200	2,28	11,83	46,40	8,32	10,44	50,37

Çizelge 5. 7. 1 mm-790 µm aralığında parçacık boyutlu zeolit üzerine mikronelin katkılanması

Sıcaklık	40 °C			50 °C		
	1 Gün	2 Gün	3 Gün	1 Gün	2 Gün	3 Gün
Kütle Oranı %	Katkılanma Yüzdesi (%)			Katkılanma Yüzdesi (%)		
50	14,83	15,92	29,63	15,35	19,98	16,32
100	1,94	7,43	10,38	7,01	6,84	8,47
200	4,78	5,76	5,83	4,47	5,94	9,10

Çizelge 5. 8. 2mm - 1 mm aralığında parçacık boyutlu zeolit üzerine mikronelin katkılanması

Sıcaklık	40 °C			50 °C		
	1 Gün	2 Gün	3 Gün	1 Gün	2 Gün	3 Gün
Kütle Oranı %	Katkılanma Yüzdesi (%)			Katkılanma Yüzdesi (%)		
50	34,68	47,52	48,53	15,58	40,83	45,32
100	22,18	50,12	59,74	23,08	47,48	69,54
200	6,64	9,30	12,77	5,72	8,68	7,22

Çizelge 5. 9. 4 mm-2 mm aralığında parçacık boyutlu zeolit üzerine mikronelin katkılanması

Sıcaklık	40 °C			50 °C		
	1 Gün	2 Gün	3 Gün	1 Gün	2 Gün	3 Gün
Kütle Oranı %	Katkılanma Yüzdesi (%)			Katkılanma Yüzdesi (%)		
50	42,69	47,89	49,10	35,25	38,62	45,68
100	20,41	55,11	88,40	12,35	31,63	63,94
200	7,84	15,98	50,54	5,27	10,09	43,73

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Deneysel çalışmalarda kullanılan doğal zeolitin XRF ile kimyasal ve birim hücre analizi sonucunda birim hücredeki atom miktarları ile Si/Al oranı tespit edilmiştir. Boles'in zeolitleri sınıflamasına göre Si/Al oranları höylandit ve klinoptilolit ayrımı için kullanılmaktadır. Boles Si/Al oranı 4'ten küçük ise doğal zeolitin höylandit, 4'ten büyük ise klinoptilolit olarak tanımlanabileceğini belirtmiştir. Bu sınıflandırmaya göre, Si/Al oranı 5,36 olduğundan kullanılan numunelerin klinoptilolit olduğu sonucuna varılmıştır.

Pomzanın XRF ile kimyasal analiz verilerine göre silisyum yüzdesi yüksek olan numunenin, pomza saflığının yüksek olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca demir oksit içeriğinin düşük olması nedeniyle numunenin rengi daha açık gridir ve yoğunluğu daha düşüktür. SEM analizi için hazırlanan yüzeyi karbonla kaplanmış toz halindeki pomzanın EDS analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda yapıda bulunan katyon türleri Al, Si, K ve Fe'dir.

4 mm-2 mm parçacık boyutu aralığındaki 1/1 mikronel-zeolit karışım oranında, 50 °C sıcaklıkta ve üç gün boyunca vakum emdirme yöntemiyle hazırlanan mikrokapsüllerde maksimum katkılanma oranı (%69,54) elde edilmiştir. 2 mm-1 mm parçacık boyutu aralığındaki 1/1 mikronel-pomza karışım oranında yine 50 °C sıcaklıkta ve üç gün boyunca vakum emdirme yöntemiyle hazırlanan mikronellerde ise maksimum katkılanma oranı %61,01 olarak gözlenmiştir.

Isıl enerji depolama sistemleri ile ısıtma ve soğutma ihtiyacı daha verimli bir şekilde karşılanabilmektedir. Faz değiştiren malzemeler izotermal faz değiştirme özellikleri ve yüksek ısı depolama kapasiteleri nedeniyle ısıl enerji depolama sistemleri uygulamalarında son yıllarda çok fazla tercih edilmektedirler. Hızla artan soğutma talebinin karşılanmasında enerji tasarrufu sağlayan ısıl enerji depolama çözümlerine her zamankinden daha çok ihtiyaç vardır. Bu nedenle bu çalışmada farklı soğutma uygulamalarında kullanılacak doğal mineraller üzerine (pomza ve zeolit) vakum emdirme yöntemi ile FDM (Micronal DS 5001X) katkılanarak mikrokapsüller geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Arkar, C. ve Medved, S. (2002), Enhanced solar assisted building ventilation system using sphere encapsulated PCM thermal heat storage. In : proceedings of the second IEA ECES IA Annex 17 Workshop, Ljubljana, Slovenia, pp. 1-9.
- Ayvaz, Z. (2004), “21. Yüzyılın Hammaddesi: Zeolit”, Ekoloji Magazin Dergisi, Sayı 1.
- Baker, D. K. ve Kaftanoğlu, B. (2006), Güneş enerjisi ile çalışan adsorblanmalı bir soğutma sisteminde zeolit ve silika jel kullanımında termodinamik ve ekonomik başarımın karşılaştırılması, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Türkiye 10. Enerji Kongresi, Ankara, s. 423-461.
- Barrer, R. M. (1978), *Zeolites and Clay Minerals As Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London.
- Bryant, Y.G., Colvin, D.P. (1988), Fiber with Reverseible Enhanced Thermal Storage Properties and Fabrics Made Therefrom,US Patent 4, 756, 958.
- Bryant, Y.G., Colvin, D.P. (1994), Fabric with Reversible Enhanced thermal Properties, US Patent 5, 366, 801.
- Bryant, Y.G. and Colvin, D.P. (1995), Micro-Climate Cooling Garment, US Patent 5, 415, 222.
- Bryant, Y.G. and Colvin, D.P. (1997), Thermally Enhanced Foam Insulation, US Patent 5, 637, 389.
- Colvin, V.S., Colvin, D.P. (2001), Microclimate Temperature Regulating Pad and Products Made Therefrom, US Patent 6, 298, 907 B1.
- Cabeza L.F., Mehling H., Hiebler S., Ziegler F. (2002), “Heat Transfer Enhancement in Water When used as PCM in Thermal Energy Storage”, *Applied Thermal Engineering*, **22**, 1141-1151.
- Cabeza L. ve Mehling H. (2007), “Temperature Control with Phase Change Materials, Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption–Fundamentals, Case Studies and Design”, *NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry*, **234**, 251-257.
- Çetinel, G., Esenli, F. ve Bas, H. (1996), Diğer Endüstri Mineralleri. *DPT Özel İhtisas Komisyonu Raporu 1*, 178-199.

Dimaano, M.N.R. ve Watanabe, T. (2002), The capric-lauric acid and pentadecancombination as phase change material for cooling applications, *Applied Thermal Engineering* (22), 365-377.

Dinçer, İ. ve Rosen, M.A. (2002), *Thermal energy storage, systems and applications*, John Wiley & Sons. Chicheser, England, pp. 93-258.

Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007), Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Ankara, DPT, 192 s. DPT.2739 - ÖİK.690 (ISBN: 978-975-19-4168-8).

Dyer, A. (1988), *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, p.80.

Erdoğan, B. (2005), *Doğal ve Modifiye Doğal Zeolitlerde Etilen, Adsorpsiyonu ve Bazı Uygulamalar*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Feldman, D., Shapiro, M. M. ve Banu, D. (1986), “Organic phase change materials for thermal energy storage”, *Solar Energy Materials*, **13**, 1-10.

Flanigen, M. (1991), Zeolites and Molecular Sieves a Historical Perspective, in: Introduction to Zeolite Science and Practices (eds: H. Van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen), pp. 13-35, Elsevier, Amsterdam.

Fukai J., Hamada Y., Morozumi Y., Miyatake O. (2002), Effect of Carbon-Fiber Brushes on Conductive Heat Transfer in Phase Change Materials, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **45**, 4781-4792.

Gholap A.K., Khan J.A. (2007), “Design and multi-objective optimization of heat exchangers for refrigerators”, *Applied Energy*, 1226-1239.

Gottardi, G. ve Galli, E. (1985), *Natural Zeolites*, Springer-Verlag, Berlin.

Gülen, J., Zorbay, F. ve Arslan, S. (2012), “Doğal Zeolitlerin Kullanım Yerleri,” *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi /Karaelmas Science and Engineering Journal* 2 (1), 63-68.

Gündüz, L., Rota, A. ve Hüseyin A., (2001), “The Assessment Of Material Characteristics Of Central Anatolian Pumice Stones For Civil Construction Industry With Special Reference to SEM Pumice Stone”, *4th International Symposium on Eastern Mediterranean Geology*, Isparta, Turkey.

Gündüz, L., Sarıışık, A., Davraz, M., Uğur, İ., Çankıran, O. (1998), *Pomza Teknolojisi* 1. Cilt, *SDÜ Yayını*, 285s. Isparta.

- He B. ve Setterwall F. (2000), "Technical grade paraffin waxes as phase change materials for cool thermal storage and cool storage systems capital cost estimation", *Energy Conversation & Management*, 1709-1723.
- He B., Martin V., Setterwall, F. (2003), "Liquid-Solid phase equilibrium study of tetradecane and hexadecane binary mixtures as phase change materials (PCMs) for comfort cooling storage", *Fluid Phase Equilibria*, 97-109.
- İsmail, K.A.R., Castro, J.N.C. (1997), "PCM thermal insulation in buildings", *International Journal of Energy Research*, **21**, 1281-1296.
- Jalalzadeh-Azar, A.A., Steele, W.G., Adebisi, G.A. (1997), "Performance comparison of high-temperature packed bed operation with PCM and sensible-heat pellets", *International Journal of Energy Research*, **21**, 1039-1052.
- Karaipekli, A. ve Sarı, A. (2008), "Capric–myristic acid/vermiculite composite as form-stable phase change material for thermal energy storage", *Solar Energy*, **83**, 323-332.
- Karaipekli, A ve Sarı, A. (2011), "Preparation and characterization of fatty acid ester/building material composites for thermal energy storage in buildings", *Energy and Buildings*, **43** (8), 1952-1959.
- Karakaya, M. Ç. (2006), "Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri", *Bizim Büro Basımevi*, Ankara, 541- 595.
- Khudhair, A., Farid, M.M. (2004), "A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase changing materials", *Energy Conversion and Management*, **45**, 263-275.
- Kissock, K., Hanning, M., Whitney, T.I., Drake, M.L. (1998), "Testing and Simulation of phase change wallboard for thermal storage in buildings", *International Solar Energy Conference*, New York, USA.
- Konuklu, Y. (2008), *Mikrokapsüllenmiş Faz Değiştiren Maddelerde Termal Enerji Depolama ile Binalarda Enerji Tasarrufu*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana.
- Konuklu, Y. ve Paksoy, H. (2011), "Faz Değiştiren Malzemelerin Binalarda Kullanılması ile CO₂ Emisyonunun Azaltılması", *17. Uluslararası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı*, İstanbul.

- Köktürk, U. (1995), “Zeolit Madenciligi ve Çevre Sağlığına Etkileri,” *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, (Ed: Köse ve Kail) Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Kuru A. ve Alay Aksoy S. (2012), “Faz Değiştiren Maddeler ve Tekstil Uygulamaları”, *Tekstil ve Mühendis*, **19** (86), 41-48.
- Lane, G. A. (1983), *Solar energy latent heat material*, Vol. I, CRC Pres Inc.
- Lee, T., Hawes, D.W., Banu, D., Feldman, D. (2000), “Control aspects of latent heat storage and recovery in concrete”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **62**, 217-237.
- Li, Z. (2003), “Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **61**, 181–188.
- Mazman M. (2006), Gizli ısı depolaması ve uygulamaları, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Mazman, M., Cabeza, L.F, Mehling, H., Nogues, M., Evliya, H., Paksoy, H. Ö. (2009), “Utilization of phase change materials in solar domestic hot water system” (34) 1639-1643.
- Mehling, H., Krippner, R., Hauer, A. (2002), “Research project on PCM in wood-lightweight concrete”, In: proceedings of the second IEA ECES IA Annex 17 Workshop, Ljubljana, Slovenia.
- Meier, W.M. (1968), Zeolite Structure, in *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, pp.10-27, London.
- Mondal, S. (2008), “Phase Change Materials for Smart Textiles An Overview”, *Applied Thermal Engineering*, (28), 1536–1550.
- Mondieig D., Rajabalee F., Laprie A., Oonk H.A.J., Calvet T. ve Cuevas Diarte M.A. (2003), *Transfusion and Apheresis Science* **28**, 143-148.
- Mumpton, F.A. (1986), *Minerology and Geology of Natural Zeolites*, Minerology Society of America, USA.
- Nelson, G. (2002), “Application of Microencapsulation in Textiles”, *Int.J.Pharm.* **242**, 55–62.
- Neeper, D.A. (2000), “Thermal dynamics of wallboard with latent heat storage”, *Solar Energy* **68**, 393-403.
- Orhun, Ö. (1997), *Zeolitlerde İyon Değişimi*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 53s.

- Orhun, Ö., ve Yörükoğulları, E. (1996), “Doğal Klinoptilolitin Na^+ ve Ca^{+2} Formlarında CO_2 Adsorpsiyonu,” 16. Ulusal Fizik Kongresi, Ayvalık, s. 168–172.
- Öner, F., Albayrak, M., Kayabalı, İ. (2000), “Zeolitli tüflerin jeolojik, mineralojik, kimyasal incelenmesi ve sanayide kullanılabilirliğinin araştırılması projesi”, MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizleri Ve Teknolojisi Dairesi Başkanlığı Proje No:10338, Ankara, 5,18-23.
- Özçelik, H. (2010), Şabazit ve klinoptilolitten köpük malzeme üretimi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Özkan, Ş. G. ve Tuncer, G. (2001), “Pomza madenciliğine genel bir bakış”, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye, 200-207.
- Pause, B. (2001), “Interactive Thermal Insulating System Having a Layer Treated with a Coating of Energy Absorbing Phase Change Material Adjacent a Layer of fibers Containing Energy Absorbing Phase Change Material”, US Patent 6, 217, 993.
- Pause, B. (2003), Nonwoven Protective Garments with Thermo-Regulating Properties, *Journal of Industrial Textiles*, **33**, 93.
- Pushav, R.J. (1999), Skived Foam Article Containing Energy Absorbing Phase Change Materials, US Patent 5,955,188.
- Salaün, F., Devaux, E., Bourbigot, S. ve Rumeau, P. (2010), Thermoregulating Response of Cotton Fabric Containing Microencapsulated Phase Change Materials, *Thermochim. Acta*, **506**, 82-93.
- Sarı, A. (2011), Faz Değişimi Yoluyla Isıl Enerjinin Depolanması Ve Bu Alanda Yapılan Çalışmalar, Kimya Lisans Öğrencileri Araştırma Projesi Eğitimi Çalıştayı, Bidep, Tübitak.
- Sarioğlu, M. (2005), “Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Doğantepe) zeolite.” *Separation and Purification Technology*, (41) 1-11.
- Serbest, D. (1999), *Doğal zeolitlerin hafif yapı endüstrisinde kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Sevindir, H. C. ve Pakdil, N. B. (2009), Demir ve Mangan Gideriminde Saf ve Kaplı Pomza Kullanılması, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13-1, 82-87.

- Şengün, N. (2004), *Pomzanın Hafif harç yapımında endüstriyel hammadde olarak kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Isparta.
- Tao, X. (2008), "Smart Fibres, Fabrics and Clothing, Wood head Publishing Limited", The Textile Institute, Cambridge, England.
- Tchernev, D.I. (1984), *Natural Zeolites in Solar Energy Heating, Cooling, and Energy Storage*, Mineralogy and Geochemistry, 45 (1), 589-617.
- Tsissishvili, G.V. (1992), Natural Zeolites, *Ellis Horwood*, pp.4-17.
- Uz, B., (1987), *Petrografi-I, CA. Magmatik Kayaçlar*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Ofset Matbaası, İstanbul, 286s.
- Ülkü, S. ve Turgut, F. (1991), "Zeolitler ve Uygulama Alanları," *5. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Eskişehir, s.387-400.
- Vaniman, D.T., Chipera, S.J., Bish, D., Carey, J.W., and Levy, S.S. (2001), "Quantification of unsaturated-zone alteration and cation exchange in zeolitized tuffs at Yucca Mountain, Nevada, USA", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65** (20), 3409–3433.
- Ventola L., Cuevas Diarte M.A., Calvet T., Angulo I., Vivanco M., Bernar M., Bernar G., Melero M., Mondieig D. (2005), Molecular Alloys as phase change materials for energy storage and thermal protection at temperatures from 70°C to 85°C, *Journal of physics and chemistry of solids*, 1668-1674.
- Wang, F., Maidment, G., Missenden, J., Tozer, R. (2007), The novel use of phase change materials in refrigeration plant. Part 1: Experimental investigation, *Applied Thermal Engineering*, 1-9.
- Yamaha, M. (2001), "PCM storage unit in air distribution system for peak shifting" Proceedings of the first IEA ECES IA Annex 17 Workshop, Munich, Germany, pp 1-6.
- Yanık, S. (2007), *Pomzaların beton agregası olarak kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.
- Yılmaz, S. (2008), *Soğutma Uygulamaları İçin Faz Değiştiren Maddelerde Termal Enerji Depolama*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

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

Yörükoğulları, E. (1997), *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 58s.

Yörükoğulları, E. (2006), Doğal Zeolitlerin Karayollarında Buz ve Kar Çözücü Olarak Kullanılması, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu, Proje No: 031052.

Yücel, H. ve Çulfaz, A. (1984), Doğal ve yapay zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları. *Uygulamalı Araştırmalar Dergisi*, **3(10)**, 1-20.

Zalba, B., Marin, J.M., Cabeza, L.F., Mehling, H. (2003), “Review on thermal energy storage with phase changing materials, heat transfer analysis and applications”, *Applied Thermal Engineering*, **23**, 251-283.

Zhang, D., Zhou, J., Wu, K. (2003), “Study of phase changing energy storage composite material and its power peak regulation function”, *East China Electric Power*, **31**, 27-30.

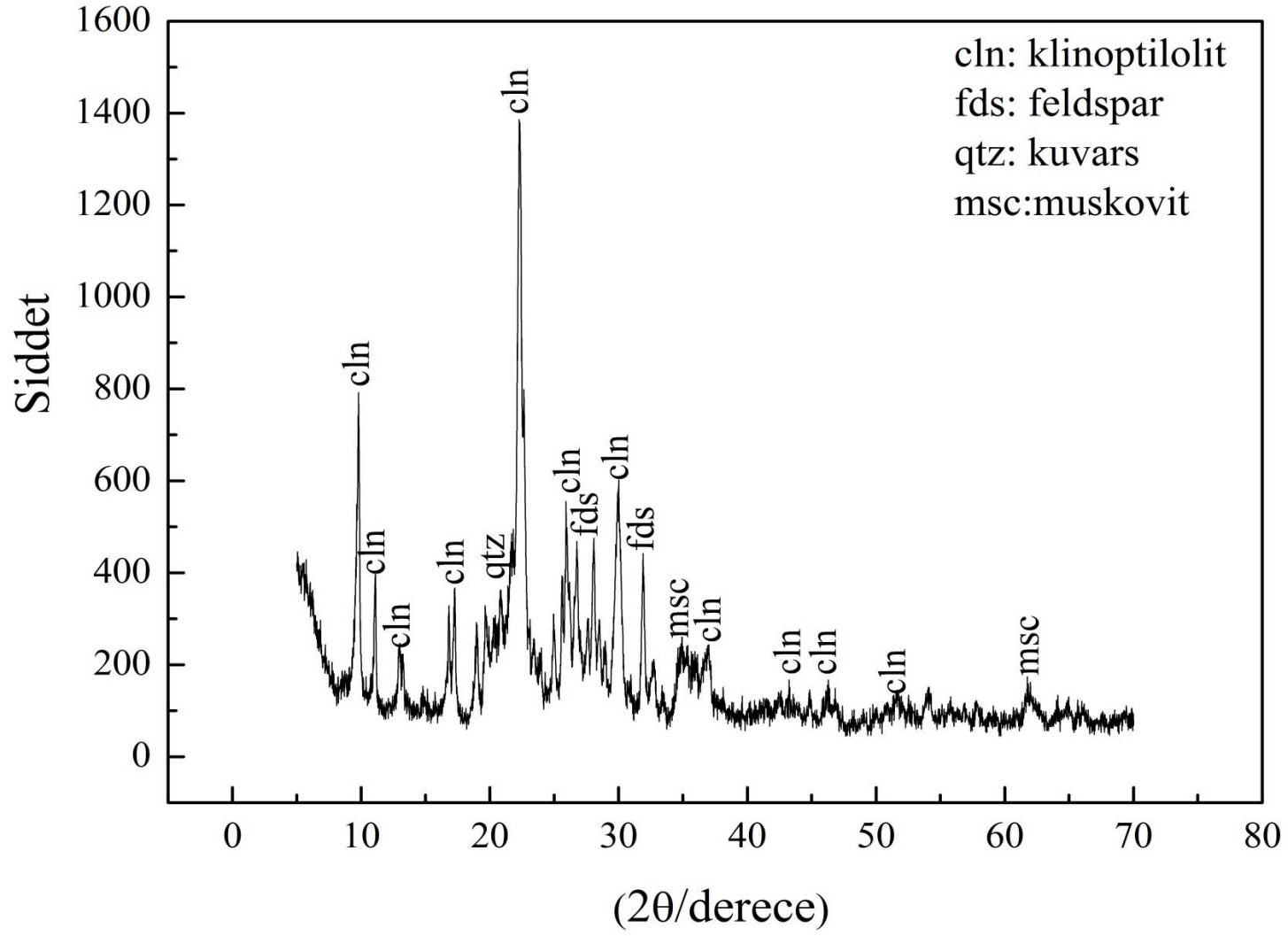
Zhang, D., Zhou, J., Wu, K., Li, Z. (2005), “Granular phase changing composites for thermal energy storage”, **78**, 471-480.

<http://web.ornl.gov/article06.shtml>

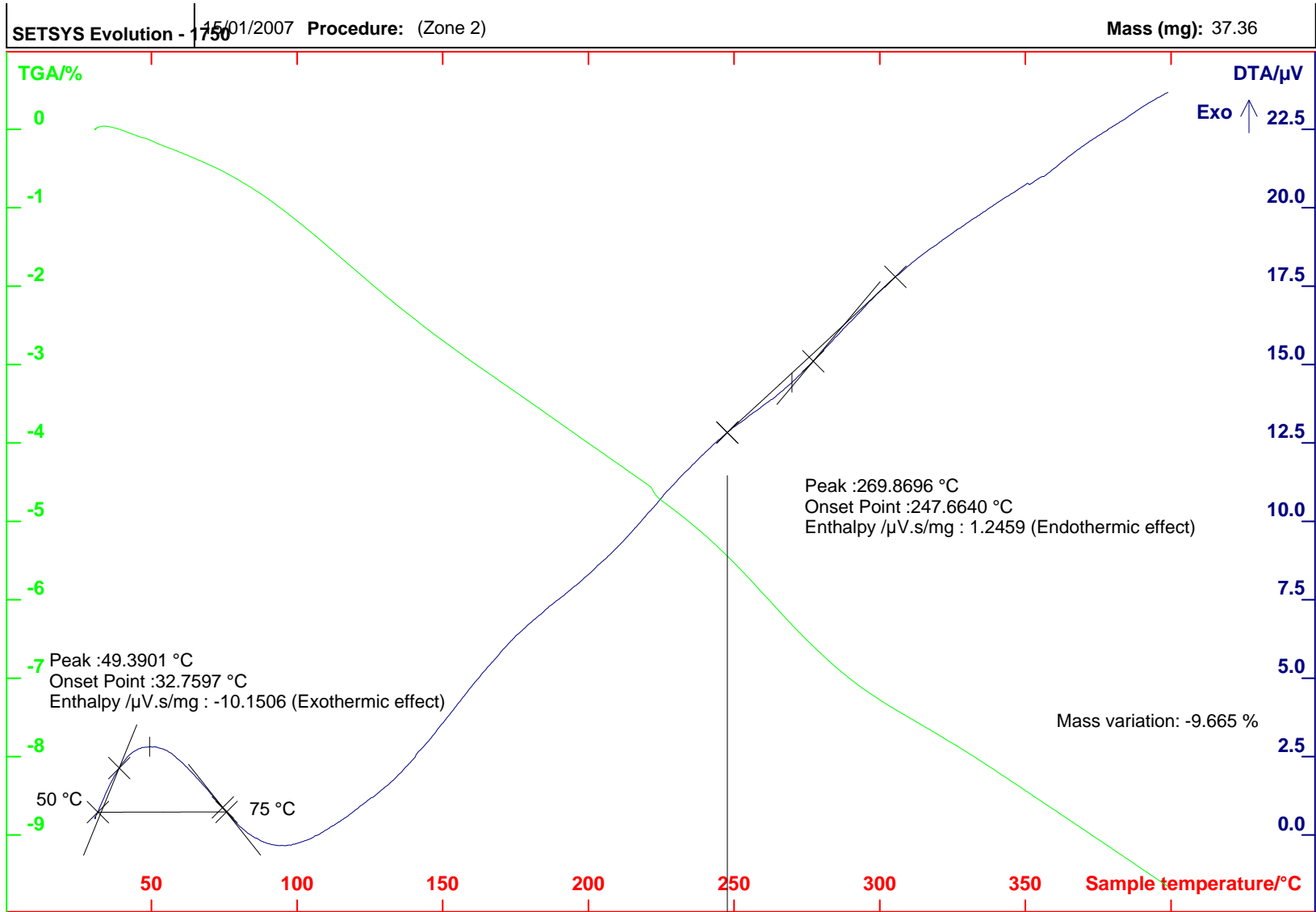
<http://idak.gop.edu.tr/asari>

http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas_pdf/HEU.pdf

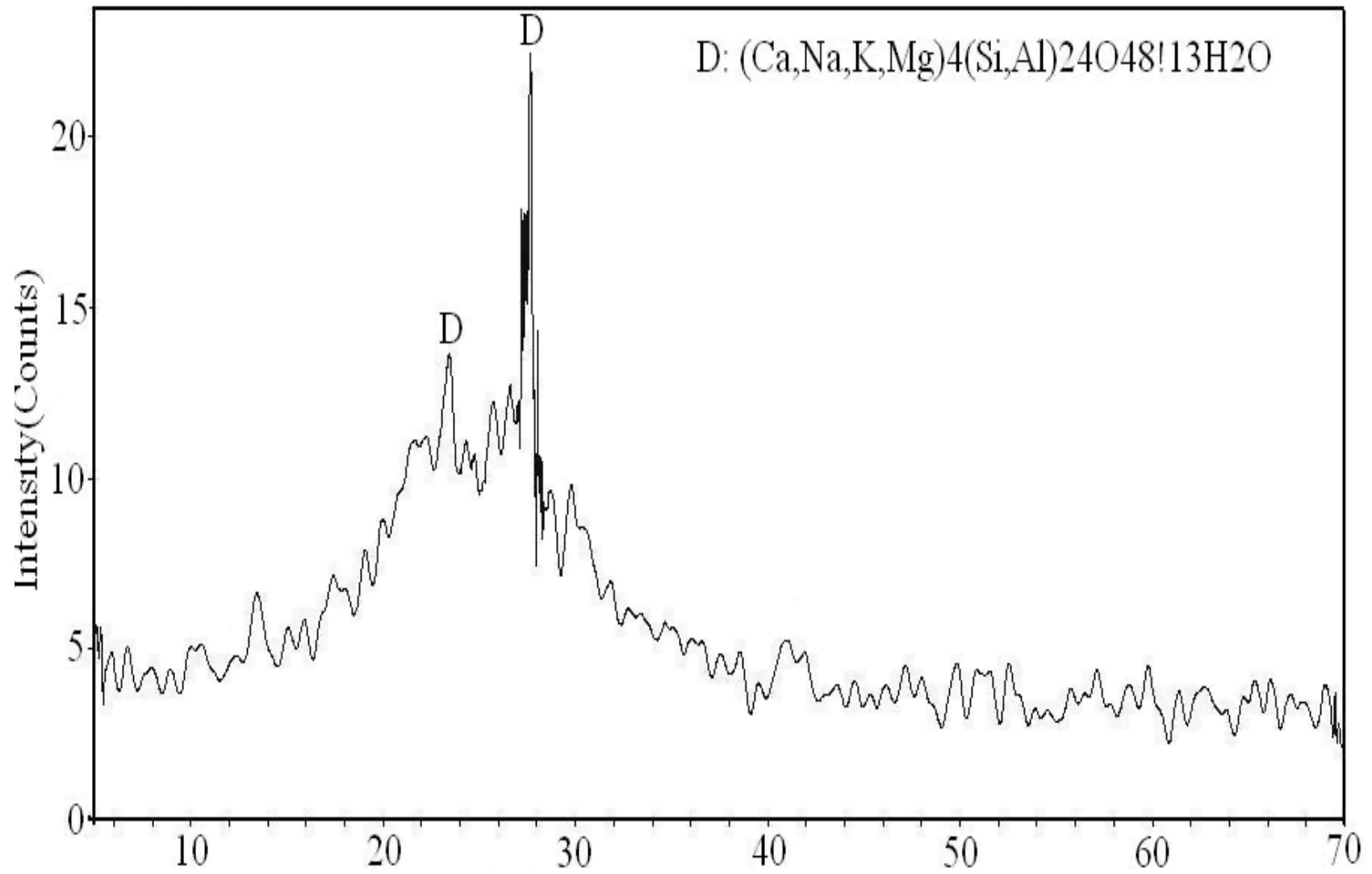
EK-1



EK-2



EK-3



EK-4

