

Faz Değiştiren Kimyasal Maddelerle Enerji Depolama

Kamil Kaygusuz¹

Özet

Gizli ısı enerji depolama son yıllarda önemle üzerinde durulan, enerji verimliliğini artırıcı yöntemlerden biridir. Gizli ısı enerji depolamada kullanılan yüksek ısı kapasiteye sahip ve belirli bir sıcaklık değerinde faz değiştirerek enerji absorblayan veya salan maddelere Faz Değiştiren Maddeler (FDM'ler) adı verilir. FDM'ler organik, inorganik ve ötektik bileşikler olmak üzere üç ana grupta toplanır. Organik FDM'ler katı-sıvı faz değişimi gösterirken küçük hacim değişimine uğramaları ve yüksek gizli ısı enerji depolama kapasitesine sahip olmalarından dolayı diğer FDM'lere göre daha çok tercih edilmektedir. Kapsülleme çalışmaları organik FDM'lerin ısı transfer alanını artırmak ve faz değişimi sırasındaki hacim değişimini kontrol altında tutmak amaçlı yapılmaktadır. Ayrıca organik FDM'lere nano yapıda malzemelerin ilave edilmesi ısı iletkenliğini artırılmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte, ısı davranışlarının incelenmesi için yapılan modelleme çalışmaları ile organik FDM'lerin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Bu çalışmada, son 20 yılda organik FDM'lerin kapsüllemesi, ısı iletkenliğinin artırılması ve ısı davranışının modellenmesi konusunda yapılan araştırmaların sonuçları sunulmuştur.

1. Giriş

Günümüzde artan nüfus ve gelişen teknolojiyle birlikte enerjiye olan gereksinimin artması yanında çevre bilincinin gelişmesi de yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini ve dolayısı ile bu enerjinin depolanmasına olan ilgiyi sürekli olarak artırmaktadır. Enerji gereksinimi büyük oranda fosil kaynaklı yakıtlardan (petrol, kömür ve doğal gaz) karşılanmaktadır. Fosil yakıtlar istismar edilerek kullanılması sonucu yakın gelecekte tamamen tükenme tehlikesi ile karşı karşıyadır. Ayrıca fosil yakıtların atmosferde istenmeyen ve

¹ Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Trabzon, Türkiye

küresel ısınmaya neden olan gazların birikmesinde ciddi etkisi bulunmaktadır. Dolaylı olarak fosil yakıtlar hava kirliliğine ve iklim değişikliklerine yol açarlar. Bu durum insanlığı var olan enerjiyi tasarruflu kullanmak durumunda bıraktığı gibi bilim adamlarını da yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları bulmaya itmıştır.

Yenilenebilir enerji kaynakları doğrudan veya dolaylı kullanılabilir. Doğrudan kullanıma güneş enerjisi ile çalışan aletler, jeotermal ısıtma ve rüzgâr değirmenleri örnek olarak verilirken, elektrik üretiminde kullanılan rüzgâr türbinleri veya foto voltaj pilleri dolaylı kullanıma örnektir. Yenilenebilir enerji genellikle güvenli olup yaygın olarak kullanılabilirler. Kurulum maliyetleri dışında çok düşük işletme maliyetleri vardır. Kullanımları sırasında neredeyse hiç çevre kirliliğine neden olmazlar. Kullanılan enerjinin fazlasının depolanarak yeniden kullanılabilmesi de yenilenebilir enerji kaynakları arasında düşünülebilir. Enerjinin depolanması, bir yandan enerjinin kullanıldığı alanlarda oluşan atık enerjiyi depolama (örneğin sanayi ve endüstrideki atık ısının depolanması gibi), diğer yandan yalnız belirli zamanlarda enerji verebilen (örneğin güneş enerjisi gibi) yenilenebilir enerji kaynaklarının enerjisini depolayarak enerji temin zamanı ile talebi arasında doğabilecek farkı gidermeyi amaçlamaktadır.

Enerji depolama, enerji sistemlerinin performansını düzenler ve verimini artırır. Özellikle, enerjinin depolanması ile yardımcı enerji kaynağına duyulan ihtiyaç azaltılır. Böylece, değerli olan fosil yakıt rezervleri (kömür, petrol ve doğal gaz gibi) muhafaza edilmiş olur. Enerji depolama, özellikle teknoloji uzmanlarının ve bilim adamlarının günümüzde en yoğun uğraştıkları konuların başında gelmektedir. Bu konu üzerine yapılan çalışmaların temel amacı, enerjinin en verimli şekilde depolanması ve ihtiyacı karşılayabilecek en uygun dönüşümün geliştirilmesidir.

Enerjinin en verimli şekilde depolanması ve etkin bir biçimde kullanılmasında verimli, ekonomik ve güvenli bir enerji depolama metodu önemli bir rol oynamaktadır. Enerji mekanik, elektrik, kimyasal ve ısıl enerji depolama gibi farklı şekillerde depolanabilir. Bu enerji depolama yöntemleri arasında en verimli ve ekonomik olanı ısıl enerji depolama yöntemidir. Isı enerjisi iki şekilde depo edilebilir. Bunlardan bir tanesi ısının maddenin kinetik enerjisini artırarak duyulur biçimde depo edilmesidir. İkinci depolama yöntemi ise faz değişim yoluyla ısı enerjisi depolamaktır. Bu yöntemde ısının fazlası faz değişim sıcaklığının üzerinde faz değişimi için soğutulurken sıcaklık düştüğünde ortama geri salınmak suretiyle depo edilip salınır. İşlem tamamen tersinir olup işletme maliyeti ve çevreye zararlı bir etkisi yoktur.

Faz değişimi yoluyla enerji depolama konusunda yapılan çalışmaların büyük bir kısmı, yeni tip Faz değişim maddelerinin (FDM) geliştirilmesi ve bunların farklı iklim şartlarına göre ısı enerji depolama için ısı karakteris-tiklerinin iyileştirilmesi üzerine odaklanmıştır. Diğer taraftan, FDM'ler, be-lirli sıcaklık aralıklarında fazlarını değiştirme yeteneğine sahip maddelerdir. Bu maddeler içinde buldukları ortamın sıcaklığı faz değişim sıcaklığının üzerine çıktığında, çevreden ısı alırken (gizli ısı), soğuma esnasında bu ısı-yı tekrar çevreye yaymaktadırlar. Bu sayede faz değiştiren maddeler içinde buldukları ortamda sıcaklığın dalgalanmasını düzenleyerek ederek konfor sağlamaktadır. FDM'lerin bu şekilde bina içi ısıtma ve iklimlendirme sistem-lerinde ciddi ısı tasarrufu sağlayabildiği bilinmektedir.

2. Isıl Enerji Depolama

Yenilenebilir enerji kaynakları ve bunların depolanmaları ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır (Abhat, 1983; Lane, 1983; Garg, vd, 1985; Kaygusuz, 1999; Dinçer ve Rosen, 2002). Gün boyunca sürekli gelmeyen güneş ışınımı; geceleri hiç gelmediği gibi gündüzleri de saatlere göre farklılık gösterir. Oysa enerji tüketimi süreklilik arz eder ve günün saatlerine ve aylara göre değişimi azdır. Hatta güneş ışınının olmadığı veya az olduğu zamanlar-da enerji tüketimim daha da çoktur. Depolama yapılmadığı takdirde güneş enerjisinden sadece güneş ışınının olduğu saatlerde faydalanılır

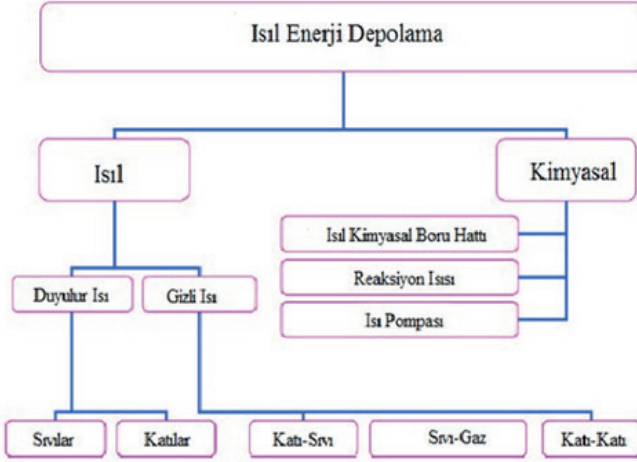
Depolama yöntemlerinden en verimli ve ekonomik olanı termal (ısı) enerji depolama yöntemidir. Daha sonra kullanılmak amacıyla, farklı sıcak-lıklarda gelen güneş enerjisinin depolanması anlamına gelen termal ısı depo-lama sistemlerinin başlıca avantajları aşağıda sıralanmıştır;

- Depolama için ilk yatırım maliyetinin ve enerji kaybının düşük olmasıdır.
- Kullanılan cihazların basit ve imalatlarının kolay olması.

Termal enerji depolama sistemlerinin seçimi; depolama periyodu, eko-nomiklik, teknolojik olarak uygulanabilirliği, çalışma şartları gibi çeşitli fak-törlere bağlıdır. Bu tür depolama; bina, ısıtma, soğutma ve hava kullanılan uygulamalar için en ideal olanıdır. Güneş enerjisinin ısı olarak depolan-ması düşük sıcaklıkta güneş uygulamaları için önemlidir. Isıl depolama iki şekilde gerçekleştirilir: duyulur (sensible) ısı depolama ve gizli (latent) ısı depolamadır.

Isıl depolamanın yapıldığı birinci durumda (sensible) enerjinin depola-naacağı maddenin sıcaklığı ısı yükleme ve boşaltma süresince değişir. Oysa depolamanın ikinci şeklinde (latent) faz değişimi yoluyla madde sıcaklığının

çok az orandaki değişimiyle ısı depolanır. Diğer bir deyişle birinci şekilde maddeni kapasitesinden yararlanılarak ısı depolanır. İkinci şekilde ise maddenin faz değişimi sırasında iç enerjisindeki artış ile sabit sıcaklıkta ısı depolanır. Çizelge 1, ısı enerjisi depolamanın farklı çeşitlerini vermektedir.



Çizelge 1. Güneş enerjisi ısı depolamanın farklı tipleri

2.1. Duyulur Isı Depolama (Sensible Heat Storage)

Termal ısı depolamanın bir çeşidi olan duyulur ısı depolamada maddenin ısı kapasitesi özelliğinden faydalanılır. Sıcaklık artırılarak enerji duyulur ısı şeklinde depolanır. Bu tür depolamada yükleme veya ortamdan ısı çekme esnasında ortamın sıcaklığı değişir. Örneğin, m kütleli bir maddenin sıcaklığı T_1 den T_2 'ye çıkarıldığında depolanan duyulur ısı aşağıdaki Eşitlik (1) ile hesaplanabilir;

$$Q = m C_p (T_2 - T_1) = V_p C_p \Delta T \quad (1)$$

Burada V , maddenin hacmi, p , maddenin yoğunluğu ve C_p ; sabit basınçtaki özgül ısısıdır.

Bu tür depolama maddelerinin özellikleri aşağıdaki gibi olmalıdır;

- Hacimsel özgül ısıları büyük olmalı,
- Madde uzun süre özelliklerini korumalı,
- Yanma ve alevlenme özellikleri olmamalı,
- Zehirli ve korrozif (aşındırıcı) olmamalı,
- Kolay temin edilebilir ve ucuz olmalıdır.

Duyulur ısı depolamada kullanılan ve bu özellikleri sağlayan depolama ortamları olarak genellikle su, toprak, kaya, tuğla, seramik, beton ve değişik bina yapım malzemeleri kullanılabilir. Bina ısıtma/soğutma ve su ısıtma gibi ısı uygulamalarda duyulur ısı depolama ortamı olarak genellikle su kullanılır. Su, özellikle donma ve kaynama noktaları arasında tutulduğu zaman istenilen özelliklerin tümünü sağlar. Daha düşük sıcaklık uygulamalarında ise su ile karıştırılmış ikincil soğuyucular (tipik olarak glikol çözeltileri) ısı transfer ortamı olarak kullanılırlar. Bunlar donma noktası ve faz değişim noktalarının aşağısında kullanılabilen belirli depolama ortamlarıdır. Yüksek sıcaklıktaki ısı depolama için ısı depolama ortamı olarak genellikle kaya, tuğla veya seramik maddeleri kullanılır.

Tablo 1. Bazı duyulur ısı depolama maddelerinin 300 K (27 °C) sıcaklığındaki ısıl ve fiziksel özellikleri (Dinçer, 2002; Çengel, 2003).

Malzeme	Yoğunluk (kg/m ³)	Isı iletim katsayısı (W/mK)	Özgül ısı (J/kg K)	Isı yayılım katsayısı (10 ⁻⁶ m ² /s)	Isı kapasitesi (10 ⁶ J/m ³ K)
Oğun	721	0,159	1260	0,17	0,91
Beton	1600	0,790	840	0,59	1,34
Tuğla	1920	0,900	790	0,59	1,52
Cam	2710	0,760	837	0,33	2,27
Alüminyum	2702	2237,000	903	97,13	2,44
Karbon çeliği (Mn≤%1,Si≤%0,1)	7854	60,500	434	17,75	3,41
Saf demir	7870	80,200	447	22,80	3,52
Çakıl taşı	2050	1,730	1840	0,46	3,77
Su	996	0,615	4178	0,15	4,16

2.2. Gizli Isı Depolama (Latent Heat Storage)

Gizli ısı depolama; sabit bir sıcaklıkta maddenin faz değişimi süresince iç enerjindeki artışla birlikte ısı enerjisi depolamasına denir. Maddenin katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı ve sıvı-gaz şeklindeki faz değişimi süresince enerji, gizli ısı olarak absorplanır ya da salıverilir. Katı-gaz ve sıvı-gaz geçişleri daha yüksek gizli ısı değerine sahiptir fakat faz geçişi esnasında büyük hacim değişiminin meydana gelmesi yüksek basınca dayanıklı kapların kullanılmasını gerektirdiği için bu tip faz geçişleri yoluyla ısıl enerji depolama

sınırlı konuma sahiptir. Sıvı-sıvı dönüşümlerinde depolanabilecek enerji çok azdır. Katı-katı geçişlerinde; madde bir kristal yapıdan başka bir kristal yapıya dönüşürken ısı depolar. Bu geçiş genellikle katı-sıvı geçişinden daha küçük gizli ısı değerine ve hacim değişimine sahiptir (Wang ve ark., 2000; Pillai ve Brinkwarth, 1976).

Katı-katı dönüşümleri sıvı-gaz dönüşümleri ile mukayese edildiğinde daha küçük gizli ısı değerine sahiptirler. Katı-sıvı geçişleri ekonomik bakımından ısı depolama sistemleri için en uygun faz değişim tipidir. Ayrıca, bu faz değişimi esnasında hacim değişimi (% 10 veya daha az) oldukça küçüktür. FDM'li gizli ısı enerji depolama sisteminin enerji depolama kapasitesi Eşitlik (2) ve (3) ile hesaplanır.

$$Q = \int_{T_i}^{T_m} m C_p dT + m a_m A h_m + \int_{T_m}^{T_f} m C_p dT \quad (2)$$

$$Q = m [C_{sp} (T_m - T_i) + a_m A h_m + C_{ip} (T_f - T_m)] \quad (3)$$

Gizli ısı depolama metodunun diğer metotlara göre üstün yanlarını genel olarak şöyle sıralamak mümkündür:

- Duyulur ısıya göre ısı depolama kapasitesi daha yüksektir ve kullanılan ısı deposu hacmi daha küçüktür.
- FDM'nin birim kütesinin ısı depolama kabiliyeti daha yüksektir.
- FDM'nin faz değişim sıcaklığı, sabit sıcaklıkta depolama ve geri kazanım için uygundur.
- Sabit sıcaklıkta ısı gerektiren uygulamalar için uygundur (Mazman, 2000).

3. Faz Dengesine Genel Bir Bakış

Her hangi bir katı-sıvı faz değiştiren madde (FDM) sinde erime ve donma sırasında sıvı faz en azından bir katı fazla etkileşmelidir. Fakat bu fazların termodinamik bakımdan dengede olmasına gerek yoktur. Heterojen denge şartları altındaki mevcut karşılıklı etkileşimleri, bu ilişkinin sıcaklık ve basınçla nasıl değiştiğini belirlemek için faz diyagramları (denge diyagramları) kullanılmaktadır. Bu diyagramlar ilk olarak 1876 yılında Willard Gibbs tarafından açıklanmıştır.

Gibbs; kimyasal bir sistemde dengede mevcut olan fazların sayısını, sistemin serbestlik derecesi ve sistemdeki kimyasal bileşen sayısı arasındaki ilişkiyi aşağıdaki Eşitlik (4)'de gösterilmiştir.

$$F = C + 2 - P \quad (4)$$

Bu eşitlikte F: varyans veya serbestlik derecesi, C: mertebeye veya bileşen sayısı, P: faz sayısı olup bu terimlerin her birini kısaca açıklamaya çalışalım.

Faz; bir sınırla sistemin diğer kısımlarından mekanik yolla ayrılabilen, sistemin homojen olan kısmıdır. Sınırın mevcut olmasına gerek yoktur, aynı kristal yapıdaki ve bileşimdeki farklı kristaller tek bir faz oluştururlar. Yinede kimyasal olarak farklı kristal yapıdaki aynı maddelerin bile kabul edilen farklı kristal karışımında her bir kristal formu ayrı bir faz olarak düşünülebilir. İki maddeden oluşan homojen olarak karışmış bir katı çözeltisi tek bir faz olarak düşünülebilir, çünkü bileşenler mekanik yolla birbirlerinden ayrılamazlar.

Dizin veya Bileşen sayısı; Sistemin tüm fazlarında mevcut olan en küçük bağımsız madde sayısıdır. Faz değişim uygulamalarının çoğunda dizin kavramı daha doğru olarak kullanılır.

Varyans veya serbestlik derecesi; tamamıyla dengedeki bir sistemin gereklerine uyan, bağımsız olarak dıştan değiştirilebilen faktörlerin sayısıdır. Genellikle kullanılan bu faktörler basınç, sıcaklık ve konsantrasyondur. Denge olan bir sistemde basınç ve sıcaklık sistemin her noktasında aynı olmalı ve faz için de her bir konsantrasyonun aynı olması gerektiği vurgulanmaktadır.

Faz kuralı dengedeki sistemler için depolamada kullanılacak FDM'leri araştırmada büyük oranda kullanılmaktadır. Faz kuralı yalnızca dengedeki sistemlere uygulanır. Gibbs 1876'da yalnızca teorik olarak faz kuralını açıklamıştır. Bu kuralı fizikokimyaya H.W. Roozeboom uygulamıştır.

Faz diyagramları dengedeki bir sistemin sıcaklık, konsantrasyon ve basınç ilişkilerini belirlemenin en uygun yoludur. Bu diyagramlar ısı depolayıcı FDM araştırma-geliştirme çalışmaları için oldukça kullanışlıdır ve sistemin şartlarını tarif etmekte kullanılırlar.

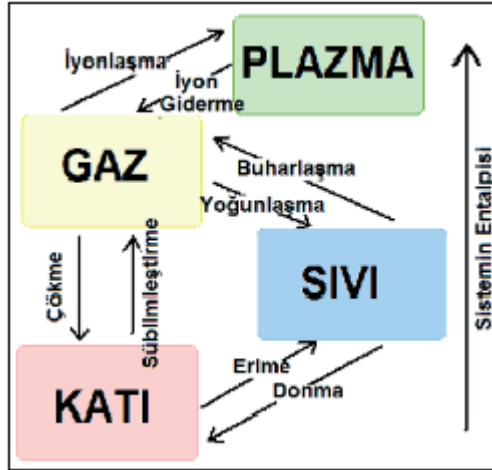
Bir maddenin, faz değiştiren enerji depolamada kullanılabilmesi için yoğunluğunun, spesifik ısısının ve füzyon ısısının bilinmesi gerekir. Yüksek gizli ısılarda birim ağırlık başına daha yüksek ısı enerjisi depolanması gerekir. Daha küçük büyüklükteki depolama kaplarına olanak sağladığı için yüksek yoğunluk daha çok arzu edilmektedir. Özel uygulamalar için FDM'lerin seçiminde ısıtma ve soğutma sistemlerinin çalışma sıcaklığı FDM'nin enerji depolama sıcaklığıyla uyum sağlamak zorundadır, FDM'nin erime noktası çalışma sıcaklığından biraz yüksek bir aralıkta seçilmek zorundadır. Bu aralık yeterli miktarda sıcaklık farkı (gradienti) sağlayacak kadar büyük olmalıdır, fakat bu aralık çok fazla olmamalıdır, çünkü ısı kaybı artar ve sistemin etkinliği azalır.

Faz değişiminde genelde dört durum söz konusudur. Bunlar katı-katı, katı-gaz, katı-sıvı ve sıvı-gaz değişimlerdir. Katı-katı değişi için faz değişim gizli ısısının mutlak değeri katı-sıvı değişiminden genellikle daha azdır. Bu değişimlerden katı-gaz ve sıvı-gaz değişimleri ısı depolamada kullanılmazlar, bunun nedeni; gazlar çok geniş hacim kapladıkları için çok büyük depolama ortamlarına ihtiyaç gerektirirler. Katı-katı ve katı-sıvı değişimlerinde ise çok az miktarda hacim değişmesi olduğundan gizli ısı depolama uygulamaları için iyi bir durumdur.

FDM olarak genellikle organik ve inorganik bileşikler kullanılır. İnorganik bileşiklerin ısı (termal) enerji depolama gizli ısı kapasiteleri organik bileşiklerin yaklaşık iki katı olmalarına rağmen organik maddelerin uygun erime yetenekleri, kendiliklerinden çekirdekleşmeleri nedeniyle FDM olarak daha çok tercih edilmektedirler.

Şu ana kadar ısı enerji depolama sistemlerinde kullanılmış dört tür faz değişim şekli vardır. Şekil 1 de maddenin dört hali ve faz değişim prosesleri verilmektedir. Bunlar;

- Katı-Sıvı Faz Değişimi
- Sıvı-Gaz Faz Değişimi
- Katı-Gaz Faz Değişimi
- Katı-Katı Faz Değişimi



Şekil 1. Gizli ısı depolama uygulamalarında düşük, orta ve yüksek işlem sıcaklıkları için çok sayıda FDM araştırılmıştır (Abbat, 1983; Lane, 1983).

İyi bir faz değıştiren maddenin aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir:

- Yüksek gizli ısı değerine sahip olmalı
- Erime sıcaklığıyla sistemin işlem sıcaklığı aynı olmalıdır.
- İyi bir faz ayrımı olmalıdır.
- Yoğunluğu yüksek olmalıdır.
- Aşırı soğuma olayı görülmemelidir.
- Kristal büyüme hızı yüksek olmalıdır.
- Kimyasal olarak kararlı olmalıdır
- Güvenli olmalı, zehirleyici, yamçı ve patlayıcı olmamalıdır.
- Ekonomik olmalı ve bol bulunmalıdır.

Faz değıştiren maddelerle yapılan ısı depolama işleminde duyulur ısı depolamaya göre çok daha fazla ısı depolanır. FDM'lerle yapılan ısı depolama işlemlerinde bir miktar duyulur ısıda depolanır, fakat bu faz değışim gizli ısı yanında çok küçük kalır.

Faz değıştiren bir sistemde; kimyasal bir değışme yoksa, termodinamiğin birinci kanununa göre sabit basınçtaki toplam ısı enerjisi depolama Eşitlik (5)'de gösterilmiştir;

$$q_p = dT + h_{ks} + dT \quad (5)$$

şeklinde yazılabilir.

Burada, c_k ve c_s (kJ/kgK), sıvı ile katı ve sıvının sabit basınçtaki özgül ısı; dT (K), sıcaklık farkı (gradienti) ve h (kJ/kg), erime gizli ısısıdır. Bu eşitlikteki ilk terim katı fazdaki FDM'nin duyulur ısısını, ikinci terim FDM'nin erime gizli ısısını ve üçüncü terim ise sıvı fazdaki FDM'nin duyulur ısısını temsil etmektedir.

Gizli enerji depolama için yaygın olarak kullanılan depolama ortamları su-buz, tuzlu su-buz çözeltisi, hidrat tuzları ve polimerler gibi diğer faz değışim maddeleri kullanılabilir. Değişik sıcaklıklardaki gizli ısı depolama sistemleri için kullanılan alternatif depolama ortamları olarak Clathrate (kafes şeklindeki kristal yapı) tuzları, CO₂ ve parafin waks'ları kullanılır. İklimlendirme uygulamaları için su-buz karışımı en yaygın olarak kullanılan depolama ortamıdır ve bu ortam yukarı da listesi verilen özelliklerin çoğunu sağlar.

İstenilen herhangi bir sıcaklık aralığında (organik, inorganik ve ötektik) çok sayıda FDM mevcuttur. FDM'lerin bir sınıflandırılması Tablo3'de verilmiştir. Erime sıcaklığı ve erime gizli ısısı noktasından birçok organik

ve inorganik kimyasal madde FDM olarak tanımlanabilir. Bununla birlikte, çalışma sıcaklığı aralığındaki erime noktası hariç, sınırlı sayıda FDM daha önceden tartışıldığı gibi istenilen depolama ortamı için gerekli kriterleri sağlayamamaktadır. İdeal bir ısı-depolama için istenilen özelliklerin tamamına sahip bir madde yoktur. Bu yüzden, bir uygun sistem tasarımıyla zayıf fiziksel özellikleri iyileştirmeyi denemek ve mevcut olan maddeleri kullanmak zorundayız. Örneğin, metalik kanatçıklar FDM'lerin ısı iletkenliğini artırmada kullanılabilir.

4. Faz Değiştiren Maddelerin İstenen ve İstenmeyen Özellikleri

4.1. Faz ayrılması ve aşırı soğuma

Faz değiştiren maddenin erime esnasında düzgün erime göstermesi gerekir. Maddenin inkongruent erimesi durumunda, katı ve sıvı olarak iki faz oluşumu göstererek, farklı kristal yapıda çökme olur. Böylece madde farklı bir yapı ve sıcaklıkta donar. Bu olay da depolama için uygun değildir.

Madde donarken düzensiz kristalleşerek donma noktasından düşük bir sıcaklıkta donmaya başlar ki buna *aşırı soğuma* denir. Bu nedenle depolama yapılacak sıcaklık değişir. Aşırı soğuma sorununu giderebilmek için FDM ile benzer kristal örgüye sahip çekirdekletiriciler kullanılabilir.

4.2. Faz değiştiren maddenin kimyasal özellikleri

Faz değiştiren maddenin kimyasal yapısı kararlı olmalıdır. Tekrar tekrar kullanılacağı için kimyasal yapısı bozulmamalıdır. Kimyasal yapıda ki bozulmalar termal kararlılık deneyleri sonunda, FTIR analizleri ile değerlendirilir. FDM korozif etki göstermemelidir. Yanıcı, zehirli veya patlayıcı özellikte olmamalıdır. Isı depolama sistemlerinde kullanılacağı için FDM'nin ısı iletkenliği yüksek olmalıdır (Farid ve ark.,2004; Mazman,2006).

4.3. Faz değiştiren maddenin ekonomik özellikleri

Geliştirilecek FDM'ler çok farklı uygulamalarda ve ticarileştirilmiş ürünlerde kullanılacağı için pahalı bir ürün olmamalıdır. Ayrıca bol miktarda bulunmalıdır.(Dinçer ve Rosen, 2002)

5. Isıtma ve Soğutma Uygulamalarında FDM'ler

Son yıllarda iklim değişikliğinin de etkileriyle yaşanan sıcak hava dalgaları binalarda konfor şartlarını sağlamak için soğutma ihtiyacını hızla artırmaktadır. Ayrıca sanayide üretkenliği artırmak için çalışma koşullarının iyileştirilmesinde soğutmaya önem verilmektedir. Soğutma ihtiyacının karşılanması

elektrik enerjisinin özellikle yaz aylarında daha fazla tüketilmesine neden olmaktadır. Bu nedenle ülkemizde yaz aylarında sıkça elektrik kesintileri görülmektedir. Elektrik üretiminin %70'den fazlasını nükleer enerji ile karşılayan Fransa'da 2005 yılı yazında görülen sıcak hava dalgalarında yüzlerce kişi hayatını kaybetmiştir. Nükleer enerji santrallerini soğutmada kullanılan yüzey sularının ısınmış olması santralleri devre dışı bırakmıştır (Paksoy, 2007). Bu nedenle, binalarda soğutma yükünü azaltarak elektrik enerjisi tüketimini azaltan çözümlere gereksinim vardır. FDM'lerin bina yapı elemanlarında ve malzemeleri kullanımında soğutma yükü önemli ölçüde azaltılabilmektedir (Özonur, 2007). FDM'ler cephe kaplama malzemelerine eklenerek veya bina soğutma sistemlerinde klima kanalları, asma tavan veya döşeme altında kullanılabilir.

FDM'lerin kullanıldığı soğutma amaçlı diğer bir uygulama sıcaklığa duyarlı malzemelerin (gıda, tıbbi ürünler, organ, vb.) taşınmasıdır. Hayati önem taşıyan bu ürünlerin sağlıklı bir şekilde sıcaklığının istenilen seviyede uzun süreli korunabilmesi için FDM'lere ihtiyaç vardır. FDM'ler taşıma kutularında ve/veya frigorifik taşıtların soğutma sistemlerinde kullanılabilir.

Buzdolapları ve derin dondurucularda FDM kullanarak daha yüksek evaporasyon sıcaklıklarında çalışması sağlanarak enerji tüketimi azaltılabilir. Ayrıca buzdolabı kabini içinde kullanılacak FDM ile sıcaklık salınımlarının azaltılması sağlanarak gıdaların saklama koşulları iyileştirilerek daha hijyenik gıda koruması sağlanabilir. FDM'ler elektrik kesintilerinde buzdolabı içerisindeki gıdaların daha uzun süre soğuk kalmasını da sağlayabilir. Tarımda özellikle narenciye'de dondan korunmak amacıyla da FDM'den yararlanılabilir.

Bu soğutma uygulamalarında kullanılacak FDM'lerin erime sıcaklıklarının aşağıdaki aralılarda olması beklenir:

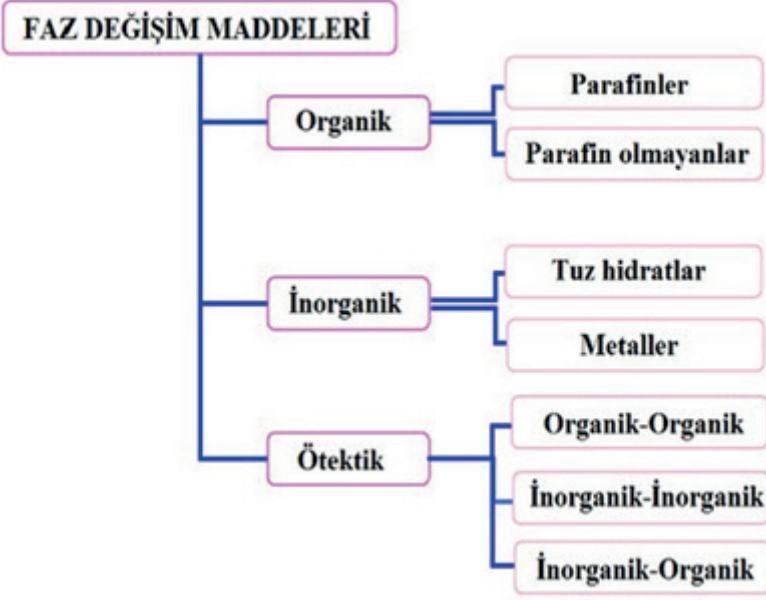
- Bina yapı malzemeleri ve elemanları: 22 – 25 °C (Mehling ve Cabeza, 2007)
- Bina soğutma sistemleri: 5 – 10 °C (He ve ark., 1999)
- Taşıma kutuları : -30 - +24 °C (Cabeza ve Mehling, 2007)
- Frigorifik taşıtların soğutma sistemleri (Kato, 2008)
- Buzdolapları ve derin dondurucu: -25 - +8 °C (Azzouz ve ark., 2007)
- Tarımda dondan korunma: -5 - +5 °C



şekil 2. FDM uygulamaları (www.fskab.com/Annex17)

6. Faz Değiştiren Maddelerin Sınıflandırılması

Faz değiştiren maddeler başlıca u gurup halinde sınıflandırılırlar. Bunlar; organik FDM'ler, inorganik FDM'ler ve ötektik karışımlardır. Aşağıda verilen izelge 2 de bu sınıflandırma görülmektedir.



Çizelge 2. FDM'lerin sınıflandırılması.

6.1. Organik faz değişim maddeleri

Organik maddeler parafin ve parafin grubundan olmayan olmak üzere tanımlanabilir. Organik maddeler genellikle korrozif değildirler, az aşırı soğuma davranışı veya hiç aşırı soğuma davranışı göstermezler, kendi kendilerine kristallenme özelliğine sahiptirler ve gizli ısı depolama kapasitesinde azalma olmaksızın tekrarlanabilen erime ve katılaşma performansına sahiptirler.

6.1.1. Yağ Asitleri ve Parafin Olmayan Diğer Organik Maddeler

Genellikle bu grupta yağ asitleri, esterler, alkoller ve glükoller gibi bir çok organik maddeyi kapsamaktadır. Literatürde erime aralığı 7-187 °C ve erime entalpisi 42-250 kJ/kg olan yaklaşık 70 civarında parafin olmayan organik maddeler faz değiştiren madde olarak araştırılmıştır (Lane, 1983).

Parafin olmayan organik maddeler;

- Yağ asitleri
- Yağ asidi karışımları
- Diğer parafin olmayan organik maddeler olarak 3 sınıfa ayrılırlar.

Bu guruplardan yağ asitlerinin ısı değerleri parafinlerle karşılaştırılacak kadar yüksektir. Doymuş yağ asitlerinin tümü bir alkil gurubu ile ona bağlı bir karboksil gurubundan oluşmaktadır. Genellikle RCOOH yada $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ genel formülleri ile gösterilmektedirler. Oda sıcaklığında düşük karbon sayılı olanlar sıvı halde bulunurken karbon sayısı arttıkça viskoziteleri artar ve daha yüksek karbon sayısında kristalin formda bulunurlar. Düşük karbon sayılı üyeler suda çözünürler ve zayıf asit özelliği gösterirler.

Yağ asitlerinden FDM olarak genellikle aşağıdaki yağ asitleri kullanılmaktadır;

- n-Kaprik asit (dekanoik asit); $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ kapalı formülüne sahip beyaz kristal halinde erime noktası $31,6\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir suda çok az çözünür, (0,015 gr/100gr su, $20\text{ }^\circ\text{C}$) fakat organik çözücülerde rahatlıkla çözünmektedir.
- n-Laurik asit (dodekanoik asit); $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ kapalı formülünde, doğada palmitik ve stearik asitle birlikte en çok bulunan doymuş yağ asitlerinden biridir. Laurik asit erime noktası $44,2\text{ }^\circ\text{C}$ olan kristalin bir katıdır, suda pratikçe hiç çözünmez (0,0055 gr/100 gr su, $20\text{ }^\circ\text{C}$), dietil eterde rahatlıkla çözünürken etanol ve propanolde pek çözünmez.
- Miristik asit (tetradekanoik asit); $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ kapalı formülünde, düşük oranda tüm bitkisel ve hayvansal yağlarda bulunmaktadır. Beyaz kristalin yapıda ve erime noktası $53,9\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Organik çözücülerde rahatlıkla çözünürken suda oldukça az çözünmektedir (0,0020 gr/100 gr su, $20\text{ }^\circ\text{C}$).
- Palmitik asit (heksadekanoik asit); $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ kapalı formülünde tüm hayvansal ve bitkisel yağlarda düşük oranda bulunmaktadır (%5 'den daha az). Waxlı yapıdadır suda hemen hemen hiç çözünmez (0,00072 gr/100 gr su, $20\text{ }^\circ\text{C}$) fakat organik çözücülerde rahatlıkla çözünmektedir, ticari olarak % 90 saflıkta satılmaktadır.

Laurik asit ve miristik asit ötektik karışımının iklim şartlarına göre güneş enerjisinin ısıtma amaçlı depolandığı sistemler için potansiyel bir enerji depolama maddesi olduğu yapılan deneysel çalışmalarda görüldü. Yağ asitleri parafin ve tuz hidratlara nazaran daha iyi uygun erime özellikleri sergilemektedirler, ayrıca yağ asitleri aşırı soğuma özellikleri sergilememektedirler (Sarı ve Kaygusuz, 2002). Yağ asitleri dışındaki diğer parafinik olmayan organik maddelerde yağ asitlerine benzer özellikler sergilemektedirler.

Enerji depolama ortamı olarak kullanılan parafin olmayan organik maddeler genellikle aşağıdaki özelliklere sahiptirler;

- Yüksek füzyon ısıları vardır
- Alevlenme özellikleri yoktur
- Düşük termal iletkenliğe sahiptirler
- Düşük oranda zehirlenme özelliğine sahiptirler
- Yüksek sıcaklıklara dayanıksızdırlar

6.1.2. Parafin Hidrokarbonlar (Alkanlar)

Parafinler karbon sayısının $n > 16$, kimyasal formüllerinin C_nH_{2n+2} olduğu büyük oranda ağır hidrokarbonlardan oluşan mineral yağ (petrol) ürünleridir. Saf parafinler sadece alkanları içerirler. Serideki ilk dört alkan oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında gazdırlar. 5 ile 17 karbon arasındaki bileşikler sıvıdırlar ve 17 karbon üzerindeki alkanlar ise oda sıcaklığında waxlı katılar halinde bulunurlar. Alkanların erime ve füzyon ısıları karbon sayısı artmasıyla artar. Parafin wax'ları yaklaşık 20-30 °C erime noktasında 30-70 °C arasında değişen az miktarda yapıda %2 ile %10 arasında izo ve/veya sikloalkanlar ve % 0,1 ile % 3 arasında yağ içeren düz zincirli parafinik hidrokarbonlardan oluşurlar. Erime noktaları 30-40 °C arasında olan waxlar match parafinler olarak bilinirler, erime noktaları 38-42 °C arasında olanlar yumuşak parafin wax'ları, erime noktaları 44-46 °C arasında olanlar orta sertlikteki parafin wax'ları ve erime noktaları 50-65 °C arasında olanlarda sert parafin wax'ları olarak adlandırılırlar.

Parafin wax'ları esas olarak n-alkanların karışımlarından oluşurlar. Bir parafin wax'ındaki normal alkan yüzdesi %75'i geçer ve hemen hemen %100'e ulaşabilir. n-Alkanların dışında parafin wax'larının geriye kalan kısmını çoğunlukla izo alkanlar, siklo alkanlar ve alkilbenzenler oluştururlar. Wax'lar genellikle az veya çok dallanmış parafinik hidrokarbonları içeren karışımlardır. Parafin wax'larının füzyon ısıları 34 kcal/kg ile 64Kcal /kg arasında değişir

Moleküldeki atomların düzenlenmesiyle ortaya çıkan steirik etki yüzünden çift ve tek numaralı karbon atomları arasında bir fark vardır. Türdeş çift sayılılar türdeş tek sayılılardan daha yüksek gizli ısıya sahiptirler. Çift sayılı C atomlu alkanlar bu geçişi tek sayılı C atomlu alkanlara göre erime noktasına daha yakın bir bölgede sergilerler. Kafes geçişi, genellikle erime noktasının 2-5 K aşağısında sergilenir. Geçiş sıcaklığı ve erime noktası arasındaki bu fark moleküler ağırlığının artmasıyla azalır ve 36 °C dan büyük C atomlu alkanlarda görülmez. Parafinler kullanışlı özelliklerinin yanında istenmeyen özelliklere de sahiptirler. Bunlar;

- Düşük termal iletkenliklere sahiptirler

- Faz değişimi süresince büyük hacim değişimi sergilerler.
- Alevlenme riskine sahiptirler.

Yukarıda bahsedilen olumsuz özelliklerin tamamı wax'ın ve depolama ortamının düzenlenmesiyle giderilebilmektedir. Faz değişim sonucu oluşan %10 civarındaki hacim artışı önemli bir sorun oluşturmaktadır.

Avantajları: Parafin yağlar erime süresince faz ayrımı göstermezler ve kimyasal olarak kararlıdır. Sharma ve ark., (1998, 1999; 2005); ticari derecedeki parafin yağların 1500 kez tekrarlanan ısıl dönüşümden sonra ısıl fiziksel özelliklerindeki değişimler bakımından oldukça güvenilir olduklarını rapor etmişlerdir. Parafin yağlar tekrarlanan erime/katılaşma dönüşümlerinden sonra ısıl özelliklerinde düzenli azalma göstermezler. Parafin yağlar Tablo 2' de gösterildiği gibi yüksek erime gizli ısısına sahiptirler. Aşırı soğuma eğilimi göstermezler bu nedenle çekirdekleştirici madde gerektirmezler (Lane, 1983; Buddhi ve ark., 1994; Hasnain, 1998). Metalden yapılı bütün depolama kaplarında korozyona neden olmazlar ve ısı depolama sistemlerinde kolaylıkla kullanılabilirler (Lane, 1983).

Dezavantajları: Parafinler Tablo 2'den görülebileceği gibi katı halde düşük ısıl iletkenliğe sahiptirler. Düşük ısıl iletkenliğe sahip olmaları katılaşma işlemi süresince ısı transfer hızının yüksek olması gerektiği durumlarda büyük bir problem teşkil etmektedir. Velraj ve ark., (1998); bu problemin katılaşma depolama kapları, metalik dolgular ya da gizli/duyulur ısı depolama sistemlerinin bir kombinasyonu kullanılarak azaltılabileceğini rapor etmişlerdir. Hale ve ark., (1971); sistem performansını arttırmak için alüminyumdan yapılı bal petekleri geliştirmişlerdir. Parafinler katı-sıvı faz değişimi esnasında büyük hacim değişimi gösterirler. Bu özellik depolama kabının tasarımında birçok probleme sebep olur (Hasnain, 1998). Tuz hidratların aksine ticari parafinler genellikle iyi belirlenebilen bir erime noktasına sahip değillerdir. Parafinler yanıcıdır fakat bu sorun özel kapların kullanılması ile kolaylıkla giderilebilir (Himran ve ark., 1994; Hale ve ark., 1971, Hasnain, 1998).

Tablo 2. Bazı parafinlerin erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları (Lane, 1983; Abbat, 1983; Garg ve ark., 1985; Buddhi, 1994; Hale ve ark., 1971; Sharma, 1999).

Bileşik	"C" atomu sayısı	Erime Sıcaklığı(°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	Isıl iletkenlik (W/mK)	Gizli ısı (kJ/kg)
n-Dodekan	12	-12	750	0,21 ^K	-
n-Tetradekan	14	4,5-5,6	771		231
n-Pentadekan	15	10	768	0,17	207
n-Hekzadekan	16	18,2	774	0,21 ^K	238
n-Oktadekan	18	28,2	814 ^K , 775 ^S	0,35 ^K , 0,149 ^S	245
n-Nonadekan	19	31,9	912 ^K , 769 ^S	0,21 ^K	222
n-Dokosan	22	44			249
n-Trikosan	23	47			234
n-Tetrakosan	24	51			255
n-Pentakosan	25	54			238
Parafin wax	-	32	785 ^K , 749 ^S	0,514 ^K , 0,224 ^S	251
n-Hekzakosan	26	56	770	0,21	257
n-Heptakosan	27	59	773		236
n-Oktakosan	28	61	910 ^K , 765 ^S		255
n-Triakontan	30	65			252
n-Dotrikontan	32	70			-

K: katı; S: sıvı

6.2. Tuz Hidratlar

Tuz hidratlar kullanılan en önemli inorganik FDM'lerdendir. Genellikle sahip oldukları yüksek yoğunlukları, ideal ısıl özellikleri, düşük maliyetleri ve alevlenme riskleri olmadığı için genellikle tercih edilirler. Kullanılan tuz hidratların sahip oldukları faz değiştirme sıcaklık aralığı 0-150 °C arasındadır. Tuz hidratların tercih edilmelerine neden olan yukarıda bahsedilen olumlu özelliklerinin yanında yaygın olarak karşılaşılan uygunsuz erime, faz ayrılması güçlüğü aşırı soğuma göstermeleri, korrozif olmaları ve kullanımlarının süreklilik göstermemeleri gibi istenmeyen özelliklere sahiptirler.

Erime esnasında açığa çıkan kristalizasyon suyu ortamdaki katı fazı çözmeye yetmediği için ve katı faz sıvı faza nazaran daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu için kabın alt kısmına çöker ve sonuçta faz ayrılması ve uygunsuz erime özellikleri ortaya çıkar.

Tuz hidratlardaki faz ayırımı ortadan kaldırmak için aşağıdaki işlemler uygulanabilir;

- Susuz tuzun çökmesini önlemek için koyulaştırıcı kullanmak
- Karıştırma, titreştirme gibi mekanik yöntemler uygulamak
- Fazla su ilave etmek
- Faz ayırımı azaltmak için FDM'yi kapsül içine koymak, fakat korozyonu önlemek için kapsül kullanımında plastik kapsüller tercih edilmelidir.

Tuz hidratlardaki aşın soğumayı önlemek için maddenin kristal yapısına benzer yapıdaki bir kristal, çekirdekleşmeyi hızlandırmak için ilave edilmelidir veya çekirdekleşmeyi hızlandırmak için kullanılan ısı değiştirici veya kapsüllerin yüzeyleri pürüzlü yapılarak aşın soğuma ortadan kaldırabilmektedir.

En çok üzerinde araştırma yapılan tuz hidrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dır (Glouber tuzu). Yapılan uzun süreli çalışmalar sonucunda Glouber tuzunun sergilediği uygunsuz erime, kristalizasyon ve kullanımları sonucunda performanslarındaki düşüş gibi olumsuz özellikleri giderilmiştir.

Glouber tuzunun fiziksel ve kimyasal özellikleri oldukça ilgi çekicidir. Bu tuzun erime sıcaklığı $32,4^\circ\text{C}$, erime gizli ısısı 241 kJ/Kg ve uygun inorganik tuzlar ilave edilerek erime sıcaklığı 4°C değerine kadar düşürülebilir.

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pasif güneş ısıtma sistemleri üzerine çalışılan diğer yaygın bir tuz hidrattır. Erime noktası $29,8^\circ\text{C}$ dir ve fizyon ısısı 170 kJ/kg dır. Burada karşılaşılan uygunsuz erime dezavantajı BaCO_3 , SrCl_2 , SrCO_3 ve BaF_2 gibi çekirdekleştiricilerle giderilir.

6.3. Metaller ve Alaşımlar

Metaller ve alaşımların faz değiştiren madde olarak kullanılmalarının büyük dezavantajları bazı hallerde maliyetlerinin yüksek olması ve depolama güçlüğü göstermelerine rağmen termal iletkenliklerinin çok iyi olmasıdır. Alaşımlarını çoğunun geçiş sıcaklıkları 343 ile 956°C arasındadır, fakat metaller ve alaşımlar depolama ortamı olarak pek tatmin edici özelliklere sahip olmadıktan için kullanımları pek tercih edilmemektedir.

6.4. Clathrate ve Yarı Clathrate Hidratlar

Bu sınıf maddeler son yıllarda ısıl enerji depolama ortamı olarak yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Gerçek clathrate hidratlar, su ile güçlü bir şekilde etkileşmeyen komşu moleküller ve ana moleküller içinde kapalı boşluklar içeren sürekli olarak katı sulu yapıda olan moleküllerdir. Bu ana moleküller buz yapısında sürekli ve kararlı bir şekilde kalan moleküllerdir. Ayrıca direkt olarak su kafesi içine ana moleküllerin katılımıyla oluşan başka yapılarda vardır, bunlar yan clathrate hidratlar olarak bilinir, bunlara amin hidratlar ile tetra-alkil amonyum tuzları örnek verilebilir. Clathrate hidratlar 0 °C den daha yukarı erime noktalarına sahiptirler ve uygun erime özellikleri göstermektedirler. FDM olarak kullanılan bazı Clathrate hidratların termofiziksel özellikleri Tablo 3' de verilmektedir.

Tablo 3. FDM olarak kullanılan bazı Clathrate ve Yarı Clathrate hidratların termofiziksel özellikleri (Lane, 1983).

Madde	Erime nok. °C	Füzyon ısısı
1. tür clathrate hidratlar		
SO ₂ .6H ₂ O (101,3 kPa)	7,0	247
SO ₂ .6H ₂ O (233 kPa)	12,1	
C ₂ H ₄ O. 6.9 H ₂ O	11,1	
2. tür clathrate hidratlar		
C ₄ H ₂ O.17.2 H ₂ O	4,4	255
(CH ₃) ₃ N.10.25 H ₂ O	5,9	239
Tetraetilamonyum tuzları		
Yarı clathrate hidratlar		
Bu ₄ NCl.32.H ₂ O	15,7	
Bu ₄ NNO ₃ .32.H ₂ O	5,8	
Bu ₄ NOH.32.H ₂ O	30,2	
(Bu ₄ N) ₂ .C ₂ O ₄ . 64.H ₂ O	16,8	
Tetraammoniyum tuzları		
Yarıclathrate hidratlar		
i-Am ₄ NC1.38 H ₂ O	29,8	
i-Am ₄ NCHO ₂ .40 H ₂ O	15-20	

6.5. Organik ve İnorganik Ötektikler

Bu sınıfa giren organik ve inorganik bileşiklerin belli yüzde oranlarıyla birleşmiş olan bu karışımlar sabit bir erime noktası göstermektedirler. Bu karışımların entropi değişimleri bileşenlerinin entropi değişimlerinin toplamına yaklaşık olarak eşittir. Tablo 4. Bazı organik ve inorganik ötektik karışımların erime noktaları ve füzyon ısıları verilmiştir. Organik ötektik karışımlar olarak yağ asidi ötektik karışımların diğer FDM'lerden daha iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduklarından enerji depolama uygulamaları için tercih edilmektedir.

Literatürde bu ötektik karışımların ısı özelliklerinin incelenmesi için çok sayıda araştırma yapılmış, fakat bu maddelerin pratik amaçlar için enerji depolama özelliklerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar az sayıdadır. Bu çalışmada laurik-miristik asit ötektik karışımının ısı özellikleri ve ısı enerji depolama karakteristiklerinin deneysel olarak belirlenmesi için çalışma yapılarak bu eksiklik giderilmeye çalışılmıştır.

Tablo4. Bazı organik ve inorganik ötektik karışımlar (Lane, 1983).

Madde	Erime nok. ^{°C}	Fizyon ısısı (kJ/Kg)
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O +Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (%47 + %33)	30,0	136
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O +MgCl ₂ .6H ₂ O (%58,7 + %41,3)	59,0	132,2
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O +Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (%53 + %47)	61,0	148
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O +NH ₄ NO ₃ (%61,5 + %38,4)	52,0	125,5
CaCl ₂ +MgCl ₂ .H ₂ O	25,0	95,0
Miristik asit + kaprik asit (%34 + %66)	24,0	147,7
Naftalin + benzoik asit (%67,1+ %32,9)	67,0	123,4
CH ₃ CONH ₂ + C ₁₇ H ₃₅ COOH	65,0	120,0
NH ₂ CONH ₂ + NH ₄ NO ₃	46,0	95,0
NH ₂ CONH ₂ + NH ₄ Br (%66,6 + %33,4)	76,0	123,4
Laurik asit + kaprik asit	18	120
Laurik asit + palmitik asit	33	145
Laurik asit + stearik asit	34	150
Palmitik asit + stearik asit	51	160

7. Enerji Depolama Maddelerinin Karşılaştırılması

7.1. Tuz Hidratlar

Tuz hidratlar, en eski ve en çok çalışılan ısı depolayıcı faz değiştiren maddelerdir (Lane, 1983). Bunlar tuz ve sudan ibaret olup madde katıldığı zaman kristal yapıda birleşirler. Tuz hidratlar tek başına yada ötektik karışımlar halinde kullanılabilirler. Pek çok tuz hidratın erime aralığı 15-117 °C arasında değişmektedir (Lane, 1983). Tuz hidratlar faz değiştiren maddeleri en önemli grubudur ve bunlar gizli ısı termal enerji depolama sistemlerinde kullanılmak için fazlaca çalışılmıştır. Erimiş tuzların üç çeşit davranışı şu şekilde verilebilir: Uygun, uygun olmayan ve yarı uygun erime. Uygun erime, susuz tuz erime sıcaklığında kendi hidrat suyu ile tamamen çözüldüğünde meydana gelir. Uygunsuz erime ise erime noktasında tuzun kendi hidrat suyu ile tamamen çözünmemesidir. Yarı uygun erime ise; sıvı ve katı fazların faz geçişi sırasında dengede olduklarında meydana gelir.

7.1.1. Avantajları

Düşük fiyat ve kolay elde edilebilir özelliği tuz hidratları ısı depolamada cazip yapmaktadır (Lane, 1999). Ucuz ve en çok bulunabilir iki tuz hidrat, kalsiyum klorür heksahidrat ve sodyum sülfat dekahidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)'tır. Tuz hidratlar diğer ısı depolama faz değiştiren maddelerle karşılaştırıldıkları zaman keskin erime noktası ve yüksek ısıl iletkenliğe sahiptirler. Bu durum depolama ünitesinde şarj ve deşarj sırasında ısı transferini artırır. Tuz hidratlar, yüksek erime gizli ısısına sahip olduklarından daha küçük depolama hacmine sahiptir. Yine tuz hidratlar diğer faz değiştiren maddelere göre daha düşük hacim değişmesi gösterir. Bu durum, depo tasarımında hacim değişmelerini dikkate fazla almayı gerektirmez.

7.1.2. Dezavantajları

Faz ayrışmasıyla diğer hidratların oluşmasına sebep olur. Bu durum ısı depolama için kullanılabilir aktif hacmin azalmasına yol açar. Abhat (1983) yaptığı çalışmada, sodyum sülfat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: Glauber tuzu) 1000 erime/katılma çevriminden sonra erime gizli ısısının %73'den fazlasının azaldığını bildirmiştir. Bu problem koyulaştırıcı karışım kullanılarak çözülebilir (Lane, 1983).

Tuz hidratlar diğer faz değiştiren maddelerin donma noktalarında kristalleşmeye başlamadıklarından aşırı soğuma gösterirler. Bu durum uygun çekirdekleştirici kullanılarak önlenebilir. Çok bilinen tuz hidratlar için çekirdekleştirici maddelerin geniş bir listesi Lane (1983) tarafından verilmiştir.

Diğer taraftan Abhat (1983), deneyler açık kaplarda yapıldığı zaman sadece iki çevrim sonunda kalsiyum klorür heksahidrat'da faz ayrışmasını tespit etmiştir. Bundan dolayı depoların tasarımında suyun uzaklaşmaması için iyi-ce kapalı kaplar kullanılmalıdır. Tuz hidratlar için diğer bir problem metal kaplarda korozyon etkileridir. Dolayısıyla tuzlar depolamada kullanılmadan önce depolama malzemesiyle uyumları test edilmelidir.

7.2. Ötektikler

Ötektik, iki yada daha fazla maddenin minimum erime bileşimine sahip olmasıdır. Burada ötektiği oluşturan her bir madde uygun bir şekilde erir ve donar. Böylece kristalleşme esnasında bileşen kristalinin bir karışımı meydana gelir. Ötektikler, hemen hemen daima faz ayrışması olmaksızın erir ve donarlar. Çünkü, onların yeni karışımı, herbir maddenin kendi kristalleri oluncaya kadar donarlar. Erime durumunda ise, ötektiği meydana getiren her iki kristal kendiliğinden sıvılaşır ve birbirinden ayrılırlar.

7.3. Çapraz Bağlı Polietilen

Çapraz bağlı polietilen, plastik şişelerin yapımında kullanılan polietilene oldukça benzerdir. Sıvı-katı FDM'ye benzer şekilde kristal yapısının oluşma ve bozulmasında enerji depolar. Çapraz bağlı polietilen sıvı-katı FDM'den daha karardır ve diğer maddelerle birlikte kapsız kullanılabilir.

7.3.1. Avantajları

Diğer FDM'lere göre fiyatının yüksek olmasına rağmen onlar bir kapalı bir kaba (kapsül) ihtiyaç duymazlar. Böylece tüm ısı depolama sistemi için maliyet düşük olur ve bu nedenle diğer FDM'lerden daha ekonomik olur. Çapraz bağlı polietilen zehirleyici değildir ve kimyasal olarak da inerttir.

7.3.2. Dezavantajları

Çalışma sıcaklıkları 110-140 °C arasında değiştiğinden ortam ve su ısıtma uygulamaları için uygun değildir. Literatürdeki bilgilere göre, ısı depolama için ticari üretimi yoktur.

7.4. Polialkoller

Polialkoller, enerjiyi yapılarını daha düşük sıcaklıklardaki heterojen hal-den daha yüksek sıcaklıklardaki yüzey merkezli kübik forma dönüştürerek depolarlar. Polialkoller, katı sıvı FDM'lere göre küçük hacim değişmesi ve maddenin bozulmaması gibi pek çok avantaja sahiptir. Bu avantajların yanında düşük gizli ısı, yüksek faz değiştirme sıcaklığı ve yüksek maliyet gibi dezavantajlar dikkate alınmaz.

Tablo 5. Isı depolamada kullanılan organik ve inorganik maddelerin karşılaştırması

Organikler	İnorganikler
<u>Avantajları</u>	<u>Avantajları</u>
Korozyon yok	Büyük erime entalpisi
Aşırı soğutma yok yada az	
Kimyasal ve termal denge	
<u>Dezavantajları</u>	<u>Dezavantajları</u>
Düşük erime entalpisi	Aşırı soğuma
Düşük ısı	Korozyon
Kolayca yanabilme	Faz ayrışması
	Isısal olarak dengesiz

8. Sonuç

Termal veya elektriksel güç ihtiyacı zamana bağlı olarak değişir. Ayrıca ihtiyaç olan enerjinin güneş enerjisi gibi bazı termal ve elektriksel enerji kaynaklarından sağlanması düzenli değildir. Arz ve talebin büyük oranda değişken olduğu durumlarda önceden yeterince depolanan enerji maksimum ihtiyaç olduğu durumlarda sisteme verilir. Ancak, bu sistemler büyük oranda yatırım gerektirmektedir. Buna karşın, yatırım maliyetleri düzenli güç ihtiyacı oluşturularak veya enerji depolama sistemlerinin küçük güç üretimine izin verecek şekilde kullanılmasıyla azaltılabilir. Nispeten küçük sistemler gücü az olan periyotlardaki fazlalık enerjisi depolayarak genellikle maksimum kapasitede çalışır ve depoladıkları enerjisi maksimum ihtiyaçta devreye sokar. Bir miktar enerjinin depolama sırasında kaybolmasına rağmen, enerji depolama işlemi enerji kaynaklarının verimli kullanılmasında gittikçe artan öneme sahiptir. Bazı durumlarda, enerji depolama sistemleri mevcut atık ısıyı farklı amaçlarda kullanabilirler. Gelecekte özellikle güneş enerjisinin konut ve işyerlerinde ısıtma ve soğutma amaçlı kullanılmasıyla geleneksel kaynaklar üzerine aşırı talebi azaltacaktır.

Enerjinin tasarruflu kullanımında enerji depolama önemli bir rol oynar. Enerji depolama, atık enerjinin tekrar kazanımı, enerji üretim sistemlerinin boşa çalıştırılması ve sonlu fosil yakıtlardan tasarruf edilmesine imkan verir.

Diğer taraftan, ticari, endüstriyel, evsel sektörlerdeki enerji ihtiyacı, günlük, haftalık ve mevsimlere göre değişir. Bu talepler, değişik enerji dönüşüm sistemleri tarafından karşılanır. En yüksek enerji ihtiyacı olan saatler aynı zamanda enerjinin en zor ve en pahalı olarak elde edildiği saatlerdir. Elektrik ihtiyacının en fazla olduğu dönemlerde ilave enerji pahalı ve az bulunur nitelikte olan gaz türbinleri veya petrol ile çalışan jeneratörler tarafından karşılanır. Enerji depolama enerji ihtiyacının maksimum olduğu dönemlerde alternatif enerji sağlama yöntemleri olarak ortaya çıkar. Enerji depolama sistemleri güneş, rüzgâr, hidrolik enerji gibi doğal kaynaklarından üretilen enerjiden etkin bir şekilde yararlanılmasını sağlar.

Doğal enerji kaynaklarının sonradan kullanımı veya enerji ihtiyacının az olduğu dönemlerde fazlalık enerjinin, ihtiyacın maksimum olduğu dönemlerde kullanılması için çok farklı enerji depolama yöntemleri ve bu yöntemlere dayalı olarak da çok değişik depolama sistemleri kullanılmaktadır.

Mekanik ve hidrolik enerji depolama sistemleri genellikle elektrik enerjisini sıkıştırma, yükseltme ve döndürme enerjisine çevirmek suretiyle depolar. Pompalanmış suda enerji depolama ile birlikte sıkıştırılmış hava şeklinde enerji depolanabilmekte ve bu yöntemler üzerine çalışmalar sürdürülmektedir. Alternatif olarak enerji kimyasal olarak da depolanabilir. Döndürme enerjisi volan içerisinde depolanabilir fakat bunun için depolama hacmi ve maliyeti azaltacak yüksek dayanımlı malzemelerin kullanıldığı gelişmiş dizaynlara ihtiyaç duyulur. Mekanik ve hidrolik sistemlerden meydana gelen verimsizlik nedeniyle %50'ye varan bir oranda enerji kaybı meydana gelebilir.

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri daha iyi verimliliğe sahiptir. Fakat maliyeti de yüksektir. Pillerin depolama kapasite oranlarının artırılmasına yönelik yoğun bir araştırma çalışmaları devam etmektedir. Buna yönelik çalışmalar daha çok ağırlık/depolama kapasitesi oranının düşürülmesi yönündedir. Bu da hareketli araçlarda önemli bir parametredir.

Termal enerji depolama sistemleri değişik tiplerde dizayn edilmiş olup ana parametre enerjinin depolama yöntemidir. Yer altı gölleri, tuğla ve dökme demirlerin sıcaklığının artırılması ile duyulur ısı olarak termal enerji depolanırken, tuz ve parafinler gibi malzemelerin faz değişimi sırasında termal enerji gizli ısı olarak depolanır. Duyulur ısı depolamaya göre gizli ısı depolamada depolama hacimleri yüz katına kadar azaltabilir. Ayrıca; iki yönlü kimyasal reaksiyonla da termal enerji depolama depolanır. Böylece düşük sıcaklıklı ısı kimyasal formda depolanır. Fakat bunların pratik olarak uygulanması tam olarak gerçekleştirilememiştir. Aynı kategoriye giren bir diğer düşünce ise metal hidritler içerisinde hidrojen depolanmasıdır.

Yeni teknolojilerin depolamada kullanılması ile gelişmiş depolama üniteleri kurulmakta ve böylece sistemler daha verimli ve etkin olarak çalıştırılmaktadır. Enerji depolama tekniklerinin çeşitlendirilmesi, iyileştirilmesi ve geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar devam etmektedir. Örneğin, güneş enerjisi depolama teknolojilerindeki çalışmalar geleneksel depolama yanında yeni depolama teknikleri elektrikle çalışan otomobillerin geliştirilmesindeki ilerlemeleri hızlandırmıştır.

Teşekkür: Yazar bu bölümün hazırlanmasında maddi katkılarından dolayı Türkiye Bilimler Akademisi (TÜBA) ya teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- Abhat, A. 1983. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar Energy*; 30: 313-331.
- Akgün, M. 2006. Parafinle gizli ısı depolamada depo geometrisi optimizasyonu üzerine deneysel bir çalışma. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2006.
- Buddhi D, Sawhney RL. In: Proceedings on thermal energy storage and energy conversion; 1994.
- Cabeza L. ve Mehling H., 2007. Temperature Control with Phase Change Materials, Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption – Fundamentals, Case Studies and Design, Editör, NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry – Vol 234, 251 – 257.
- Dinçer, I, ve Rosen, MA. 2002. Thermal energy storage systems and applications, John Wiley, New York.
- Farid, M.M., Khudhair, A.M., Razack, S.A. K., Al-Hallaj, S., 2004. A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy Conversion & Management*, 45, 1597-1615.
- Garg, HP., Mullick, SC., Bhargava, AK. 1985. Solar thermal energy storage, Reidel Publishing Company, New Delhi, India.
- Hasnain, MS. 1998. Review on sustainable thermal energy storage technologies, part I: heat storage materials on techniques, *Energy Convers Mgmt*, 39: 1139-1153.
- Hiran, S., Suwondo, A., Mansoori, G. 1994. Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium. *Energy Sources*, 16: 117-128.
- Kaygusuz, K. The viability of thermal energy storage. *Energy Sources*, 1999; 21: 745-55.
- Keleş, S. 2003. Laurik-miristik asit ötektik karışımının enerji depolama özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2003.
- Kılış, B., Kakaç, S. 1989. Energy storage systems, NATO ASI Series, Kluwer Academic, London, UK.
- Lane, GA. 1983. Solar heat storage: latent heat materials, Vol. I, CRC Pres, Boca Raton, FL.
- Lane, GA. 1989. Phase change thermal storage materials in “Handbook of Thermal Design” (ed. Guyer, C), McGraw Hill Book Company, New York.
- Özonur, Y., Mazman, M., Paksoy, H.Ö., Evliya, H., 2005. Microencapsulation of Coco Fatty Acid Mixture for Thermal Energy Storage with Phase Change Materials. *International Journal of Energy Research*, 30(10), 741-749.

- Pillai KK, Brinkwarth BJ. The storage of low grade thermal energy using phase change materials. *Appl Energy* 1976;2:205–16.
- Sari, A., Kaygusuz, K. Thermal performance of eutectic mixture of lauric and stearic acids as PCM encapsulated in the annulus of two concentric pipes. *Solar Energy* 2002; 72: 493.
- Sharma, SD., Sagara, K. 2005. Latent heat storage materials and systems: a review, *International Journal of Green Energy*, 2: 1-56.
- Wang, X., Lu, E., Lin, W., Liu, T., Shi, Z., Tang, R., Wang, C., 2000. Heat Storage Performance Of The Binary Systems Neopentyl Glycol/Pentaerythritol And Neopentyl Glycol/Trihydroxy Menthylaminomethane As Solid Phase Change Materials. *Energy Conservation And Management*, 41, 129-134.
- Zalba, B., Marin, JM., Cabeza, LF, Mehling, H. 2003. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, *Applied Thermal Engineering*, 23: 251-283.

