

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BEYAZ EŞYA UYGULAMALARINDA ENERJİ TASARRUFU AMACIYLA
FAZ DEĞİŞTİREN MALZEME HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Öykü GÜNGÖR

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojleri Mühendisliği Programı

Haziran, 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BEYAZ EŞYA UYGULAMALARINDA ENERJİ TASARRUFU AMACIYLA
FAZ DEĞİŞTİREN MALZEME HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Öykü GÜNGÖR
(506151214)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojleri Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Fahir ARISOY
Eş Danışman: Dr. Gökçe UĞUR ERİNÇ**

Haziran, 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506151214 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Öykü GÜNGÖR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Beyaz Eşya Uygulamalarında Enerji Tasarrufu Amacıyla Faz Değiştiren Malzeme Hazırlanması Ve Karakterizasyonu ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Fahir ARISOY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Dr. Gökçe UĞUR ERİNÇ**
Arçelik A.Ş. R&D Center

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Şeref SÖNMEZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Aliye ARABACI
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2017**
Savunma Tarihi : **6 Haziran 2017**





ATAM'a ve Canım Aileme,



ÖNSÖZ

İlk olarak, tezimin gerçekleşmesinde bilgi birikimi ve tecrübeleri ile danışmanlık yapan hocam Yrd. Doç. Dr. C. Fahir ARISOY'a ve tez ile ilgili her zaman geniş kritikleri, rehberliği ile desteğini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK hocama en derin teşekkürlerimi sunarım.

Her daim tecrübelerini bana aktaran, motivasyonum düştüğünde desteğini hep yanımda hissettiren canım eş-danışmanım Dr. Gökçe Uğur ERİNÇ'e minnetlerimi sunarım.

Tezimin deneysel çalışmalarının yürütülmesi, koordinasyonunun sağlanması aşamasında gerekli desteği veren ARÇELİK A.Ş. Merkez Ar-Ge Malzeme Departmanı'na bana bu imkanı sağladıkları için teşekkür ederim.

Son olarak, tezimi her daim yanımda olan, moral-motivasyona ihtiyacım olduğu her sn. yardıma koşan ve hayat boyunca hep arkamda duran canım aileme ithaf ediyorum. İyi varsınız!

Mayıs 2017

Öykü GÜNGÖR
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi-Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. TERMAL ENERJİ DEPOLAMANIN TEMEL KAVRAMLARI	3
2.1 Termal Enerji Depolama Sistemleri (TED)	3
2.1.1 Duyulur ısı depolama	4
2.1.2 Termokimyasal ısı depolama	4
2.1.3 Gizli ısı depolama	5
2.2 Faz Değiştiren Malzemeler ile TED Termodinamikleri	6
2.2.1 Katı-katı FDMler	8
2.2.2 Sıvı-gaz FDMler	8
2.2.3 Katı-sıvı FDMler	9
2.2.3.1 Organik FDMler	10
2.2.3.1.1 Parafinler	10
2.2.3.2 İnorganik FDMler	14
2.2.3.3 Ötektik FDMler	16
2.3 Literatür Çalışmaları	20
3. MATERYALLER VE METODLAR	27
3.1 Malzemeler	27
3.1.1 Faz değişim sıcaklığı belirleme	28
3.1.2 FDM seçimi	28
3.2 Karışımların Hazırlanması	31
3.2.1 Yağ asidi karışımlarının hazırlanması	31
3.2.2 Polietilen glikol karışımlarının hazırlanması	32
3.2.3 Tuz hidrat karışımlarının hazırlanması	33
3.3 Termal Performansı Geliştirilmiş Karışımların Hazırlanması	35
3.4 Karışımların Hazırlanması	35
3.4.1 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DTA)	35
3.4.2 Klimatize kabin	37
3.4.3 Isı iletim katsayısı cihazı	37
3.5 Öncül Prototip Kurulumu	38
3.6 Deney Düzenegi Kurulumu	39
3.6.1 Data-logger (Veri kaydetme cihazı)	40
3.6.2 Termokupl (Termal çiftler)	40

3.7 Performans Testleri	40
3.8 Enerji Verimliliği Hesaplamaları	42
4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	45
4.1 Yağ Asidi Ötektik Karışımları	45
4.2 Polietilen Glikol Karışımları	48
4.3 Tuz Hidrat Karışımları	50
4.4 Hızlandırılmış Çevrim Testleri	54
4.5 Performans Ölçüm Sonuçları	57
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	77



KISALTMALAR

FDM	: Faz Değiştiren Malzemeler
PEG	: Polietilen Glikoller
YA	: Yağ Asitleri
TH	: Tuz Hidratlar
TED	: Termal Enerji Depolama





SEMBOLLER

C_k	: Katı fazın sabit basınçta özgül ısısı (J/g°C)
C_s	: Sıvı fazın sabit basınçta özgül ısısı (J/g°C)
T_i	: Başlangıç sıcaklığı (°C)
T_e	: Erime sıcaklığı (°C)
T_s	: Son sıcaklık (°C)
H_E	: Erime gizli ısısı (J/g)





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : FDM olarak kullanılabilecek parafınler [11]	12
Çizelge 2.2 : FDM olarak kullanılabilecek yağ asitleri [21].....	13
Çizelge 2.3 : Farklı molekül ağırlığındaki PEGlerin sıcaklık ve erime ısıları.....	14
Çizelge 2.4 : Tuz hidratların ısı depolama özellikleri [49].....	16
Çizelge 2.5 : Bazı tuz hidratlarının ötektik karışımları ve özellikleri [48].....	17
Çizelge 2.6 : Bazı yağ asitlerinin ötektik karışımları ve özellikleri.....	18
Çizelge 2.7 : Termal enerji depolamasında FDM'lerin uygulamaları [48,49]	19
Çizelge 3.1 : Kullanılan FDMlerin erime faz değişimi karakteristikler	29
Çizelge 3.2 : FDMlerin özgül ısı kapasitesi ve gizli erime ısıları değerleri.....	30
Çizelge 3.3 : Yağ Asidi formülasyonları	32
Çizelge 3.4 : PEG formülasyonları.....	32
Çizelge 3.5 : Tuz hidrat formülasyonları.....	34
Çizelge 3.6 : Termal performansı geliştirilmiş formülasyonlar	35
Çizelge 4.1 : Yağ asidi karışımları için faz değişim analiz dataları.	45
Çizelge 4.2 : Polietilen Glikol Karışımları için faz değişim analiz dataları.	48
Çizelge 4.3 : Tuz hidrat karışımları için faz değişim analiz dataları.....	50
Çizelge 4.4 : Tuz Hidrat karışımlarının çevrim testi sonuçlarının faz değişim analiz dataları	55
Çizelge 4.5 : Öncül ve geliştirilmiş prototip test sonuçları	57
Çizelge 4.6 : Seçilen formülasyonların geliştirilmiş prototip test sonuçları.....	59
Çizelge 4.7 : Termal performansı geliştirilmiş formülasyonların geliştirilmiş prototip test sonuçları	60



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Olası sıcak ve soğuk tersinir depolama yöntemleri.....	3
Şekil 2.2 : Gizli ısı depolama malzemelerinin sıcaklık entalpi değişimi. (a) izotermal hal değiştirme (b) sıcaklık aralığında hal değişimi [23]	6
Şekil 2.3 : FDMlerin sınıflandırması [27]	8
Şekil 2.4 : Faz değişim mekanizması	9
Şekil 2.5 : Miristik asitin farklı numune ağırlıkları ve ısıtma oranları için maksimum ısı akışı.....	22
Şekil 3.1 : Bulaşık makinesi yıkama çevrimlerinin sıcaklık-zaman diyagramı (a: atık ısı depolama, b: atık ısı geri kazanımı).....	28
Şekil 3.2 : Tuz hidrat karışımları için akım şeması.....	33
Şekil 3.3 : Tuz hidratlarda meydana gelen faz ayrışması problemi	34
Şekil 3.4 : a) Yoğunlaştırıcı ilavesinden önce, Yoğunlaştırıcı ilavesinden b) 1,2 dk sonra, c) 5,7 dk sonra, d) Son kuru hal.....	34
Şekil 3.5 : Tipik bir DTA haznesinin şematik gösterimi	36
Şekil 3.6 : DTA termogramının karakteristik özellikleri.....	37
Şekil 3.7 : Çevrim testlerinde kullanılan klimatize kabin.....	37
Şekil 3.8 : Linseis Transient Hot Bridge ısı iletim katsayısı cihazı	38
Şekil 3.9 : Öncül Prototip	38
Şekil 3.10 : Deney düzeneğinin şematik gösterimi	39
Şekil 3.11 : Deney düzeneği prototipi	40
Şekil 3.12 : Agilent Model No: 34970A data-logger	40
Şekil 3.13 : Yüksek yalıtımlı Poliüretan (PU) kap içerisindeki prototip.....	42
Şekil 4.1 : YA_15 kodlu formülasyonun DTA termogramı	46
Şekil 4.2 : YA_26 kodlu formülasyonun DTA termogramı	46
Şekil 4.3 : YA_12-YA_15 kodlu formülasyonların DTA termogramı karşılaştırması.....	47
Şekil 4.4 : Laktik-Palmitik Asit karışımlarının ikili faz görüntüsü.....	47
Şekil 4.5 : PEG300-PEG1500 karışımlarının DTA termogramları.....	49
Şekil 4.6 : PEG400-PEG1500 karışımlarının DTA termogramları.....	49
Şekil 4.7 : Tuz hidrat karışımlarının DTA termogramları	50
Şekil 4.8 : Formülasyonların Sıcaklık-Erime entalpisi karşılaştırması grafiği	52
Şekil 4.9 : Yağ asidi ötektik karışımlarının karşılaştırılması.....	53
Şekil 4.10 : PEG ikili karışımlarının karşılaştırılması.....	53
Şekil 4.11 : Tuz hidrat karışımlarının karşılaştırılması	54
Şekil 4.12 : TH_7 Tuz hidrat karışımının ömür testi sonucu DTA diyagramlarının karşılaştırma grafiği.....	56
Şekil 4.13 : TH_6 Tuz hidrat karışımının ömür testi sonucu DTA diyagramlarının karşılaştırma grafiği.....	57
Şekil 4.14 : Croda_29 numunesinin öncül ve geliştirilmiş prototip karşılaştırma grafiği.....	59



BEYAZ EŞYA UYGULAMALARINDA ENERJİ TASARRUFU AMACIYLA FAZ DEĞİŞTİREN MALZEME HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Termal enerji depolama sistemleri arasında faz değıştiren malzemeler (FDM) son dönemde ön plana çıkmaktadır. Faz değıştiren malzemeler, ortam sıcaklığı maddenin erime sıcaklığına yükseldiğinde erimeye başlayan ve hal değışim prosesi boyunca ortamdan ısı absorbe edebilen, tam tersi durumda sıcaklık maddenin katılma noktasına kadar düştüğünde ise katılma prosesi boyunca depoladığı bu ısıyı ortama geri verebilen maddelerdir. Faz değışimlerini sabit sıcaklıkta gerçekleştirmeleri, -20°C ile +150°C gibi geniş bir aralıkta hem soğutma hem de ısıtma uygulamaları için kullanılabilir olmaları dikkat çeken özellikleridir.

Bu çalışmada beyaz eşya uygulamalarında kullanıma yönelik 25°C ile 40°C sıcaklıkları arasında faz değışimi gösteren faz değıştiren malzeme formülasyonlarının geliştirilmesi ve uygun olanların bulaşık makinesi prototipi üzerinde uygulanması hedeflenmiştir. Faz değıştiren malzemelerin bulaşık makinesi uygulamasında kullanımı sayesinde enerji tüketimini en çok etkileyen faktörlerden biri olan ısıtıcının mevcut durumdan daha az kullanımının FDM kullanımı yoluyla sağlanması ve buna bağlı olarak bulaşık makinasında tüketilen enerji miktarlarının azaltılmasına olanak sağlayacaktır. Bu amaç doğrultusunda FDM, 1. aşamada tahliye edilecek ana yıkama suyunun üzerindeki enerjiyi depolayacak ve bu enerjiyi bir sonraki aşamada sıcak periyot olan 2. durulama için şebekeden alınan soğuk suya aktararak enerji tasarrufu sağlayabilecektir. 2. Durulama adımı makineye alınan şebeke suyunun ısıtılmasının FDM kullanılarak sağlanmasının müşteriye maliyet avantajı getireceği öngörülmüştür.

Beyaz eşya uygulamalarında faz değıştiren malzemelerin kullanılmasıyla birlikte çeşitli elektronik cihazların sıcaklık kontrolü (kurutucu, fırın vs.), evaporatör ve kompresör çevresinde açığa çıkan atık ısınn geri kazanılmasıyla enerji verimliliği artırılabilir. Ayrıca buzdolabı uygulamasında kullanılması, elektrik kesintisi durumunda sıcaklık kontrollerinin faz değıştiren malzemeler aracılığıyla yapılması, kabin içi sıcaklıklarını uzun süre uygun değerlerde tutulmasına ve böylelikle gıdaların raf ömrünün artırılmasına olanak sağlayacaktır.

FDMlerin uygulama içerisinde yüksek performans gösterebilmesi için dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli özellik de donma sırasında çok az aşırı soğuma gösteriyor olmalarıdır. Kimyasal özellikleri değışmemeli, faz ayrışmasına uğramamalı, koroziv, yanıcı, zehirli ve patlayıcı olmamalıdır. İnorganik FDMler arasında tuz hidratları ön plana çıkmaktadır. İnorganik tuzların erime ısıları ve ısı depolama kapasiteleri yüksektir. Genellikle suda çözünebilen tuzlar ısı depolama amacıyla kullanılabilir. Dezavantajları arasında ise faz ayrışması ve aşırı soğuma göstermeleri ile koroziv etkiye sahip olmaları gösterilebilir. Organik bileşikler ısı depolama malzemesi olarak çeşitli önemli özelliklere sahiptir. Fiziksel ve kimyasal

olarak kararlı yapıda olmaları, aşırı soğuma göstermemeleri ve çoğunluğunun korozi olmaları ön plana çıkmaktadır. Organik faz değiştiren malzemeler içerisinde parafinler yaygın kullanıma sahiptir. Parafinler petrol türevleri olup, genel olarak C_nH_{2n+2} şeklinde belirtilen ve alkanlar olarak adlandırılan önemli bir bileşen içerirler. Saf parafinler, sadece alkanları içerir. Alkanların erime sıcaklığı karbon atomu sayısının artmasıyla artar. Karbon atomu sayısı 14 - 40 arasında olan alkanların erime sıcaklığı, 6 - 80°C aralığındadır. Parafinlerin katı durumdaki ısı genleşme katsayıları tuz hidratlarına oranla düşüktür. Parafin olmayan organik materyaller arasında yağ asitleri ve polietilen glikol grupları ön plana çıkmaktadır. Yağ asitleri, genel olarak $CH_3(CH_2)_{2n}COOH$ şeklinde belirtilir. Yağ asitlerinin erime ısıları parafinlerle karşılaştırılabilir değerlerdedir. Yağ asitleri; termodinamik, kinetik, ısı ve kimyasal kararlılık, emniyet ve maliyet bakımından, tuz hidratları, parafin ve diğer kimyasal maddelere kıyasla üstün özelliklere sahiptir. Hiç aşırı soğuma olmadan donma özelliğine sahip olduklarından, FDM olarak uygun özelliklere sahiptir. En önemli olumsuzlukları, maliyetlerinin parafinlerden 2 – 2.5 kat daha yüksek olmasıdır. Diğer bir olumsuz özellikleri de kötü kokulu olmaları ve korozi olmalarıdır. OH- ile sonlandırılmış polietilen glikoller (PEG), tekrar eden bir $-CH_2-CH_2-O-$ birimi ile önemli bir yarı-kristalimsi polimerlerdir. PEGler aynı zamanda yüksek kristallilik derecesine karşılık gelen yüksek erime ısısına sahip olduklarından dolayı TED sistemleri için FDM olarak kullanılmaktadırlar. PEG'in molekül ağırlığındaki bir artış hem erime sıcaklığını ve hem de faz geçiş ısını arttırmaktadır.

Literatürde hem organik hem de inorganik faz değiştiren malzemelerin kullanıldığı pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar genel olarak uygun FDM'nin seçimi, termal özelliklerinin iyileştirilmesi, sentezlenmesi ve ömür testlerinin değerlendirilmesi yönünde olmuştur.

Bu çalışmada, yağ asitleri, polietilen glikol (PEG) serileri ve tuz hidratları kullanılarak hedeflenen çalışma aralığı içerisinde hal değişimi gösteren 44 farklı faz değiştiren malzeme formülasyonu geliştirilmiş, termal karakterizasyonları yapılmıştır. Tuz hidratların literatürde belirtilen problemlerine çözüm bulunduğu ömür testleri yapılarak desteklenmiştir. Bunlara ek olarak, PEG formülasyonlarının termal performanslarının geliştirilmesi ve ısı alışveriş hızlarının grafit katkısı kullanılarak artırılmasının prototip üzerinde şebeke suyunun depoladığı enerjileri nasıl etkilediği araştırılmıştır.

Faz değiştiren malzeme sentez çalışmaları temelde dört grupta yürütülmüştür. İlk grupta, farklı karbon sayılı 6 farklı yağ asidinin, katı-sıvı faz değişim sıcaklıkları göz önünde bulundurularak toplam 26 farklı faz değiştiren malzeme hazırlanmıştır.

İkinci grup çalışmada; PEG300–PEG1500 ve PEG400–PEG1500 çiftleri ile geliştirilen 10 farklı formülasyon, üçüncü grup çalışmada; 2 farklı tuz hidratına katkı olarak ilave edilecek çekirdeklendirici ajan oranları değiştirilerek geliştirilen 8 farklı formülasyon incelenmiş, beyaz eşya uygulamalarına uygunluğu değerlendirilmiştir.

Son grup çalışmada ise yapılan literatür araştırması kapsamında belirlenen 2 adet PEG formülasyonuna yüksek iletkenlikli grafit parçalarının ilavesi yapılarak termal performanslarının geliştirilmesi sağlanmış ve prototip üzerinde şebeke suyunun depolayacağı enerji miktarlarını nasıl etkileyeceği araştırılmıştır.

Çalışmanın son kısmında ise bulaşık makinesine uygulanabilecek yağ aside, PEG ve tuz hidrat formülasyonları seçilerek, bunların performans ölçümleri yapılmış, enerji verimliliği hesaplamaları sürdürülmüştür.

Değerlendirmeler:

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

- Yapılan detaylı literatür araştırması sonucunda organik kaynaklı faz değiştiren malzemelerin inorganiklere göre daha kararlı olduğu ve yüksek performans gösterdiği belirlenmiştir. Fakat düşük kullanım ömürlü ve yapısal olarak kararsız olduğu bilinen tuz hidrat FDM'lerin de yapılan formülasyonlar aracılığıyla stabilizasyonları ve ömür süreleri geliştirilmiştir.
- Bu doğrultuda özellikle beyaz eşya uygulamalarında kullanabilecek 25°C ile 40°C sıcaklıkları arasında 44 farklı faz değiştiren malzeme geliştirilmiştir. Sentezlenen FDMler yağ asitleri, tuz hidratları ve PEG esaslıdır.
- Bunların yanı sıra FDMlerin termal performanslarına yüksek iletkenlikli katkının etkisi incelenmiş karakterizasyon analizleri yapılmıştır.
- YA_12 – YA_14 numuneleri 18°C/40°C, YA_15 numunesi ise 40°C/65°C aralığında geniş bir katı-sıvı faz geçişine sahiptirler. Yayvan piklerden kaynaklı, bu formülasyonlar ev aletlerinde kullanım için uygun değildir.
- PEG_4 ve PEG_9 formülasyonu hariç tüm PEG300 karışımları PEG1500 içinde düzenli erime davranışına sahiptir. PEG_9 ayrıca T_{erime_0} ve T_{donma_0} sıcaklıklar için çok yayvan piklere sahiptir.
- PEG400-PEG1500 ikili karışımlarından PEG_3, PEG_7 ve PEG_8 kodlu numunede daha göze çarpan büyüklükteki yayvan piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları limit değerleri aştığı için bulaşık makinesinde kullanıma uygun değildir.
- Prototiplerde yapılan benchmark analizlerinden yola çıkılarak uygun sıcaklık aralıkları belirlenmiş ve buna uygun FDM'ler yağ asitleri, PEGler ve tuz hidratları arasından seçilmiştir. Formülasyonların 25-40°C arasında faz değişimi göstermeleri sebebiyle bulaşık makinesi gibi yüksek çalışma sıcaklıklarına sahip beyaz eşya uygulamaları için kullanılabileceği görülmüştür.
- YA_15 kodlu %20 Kaprik Asit-%80 Stearik Asit karışımı, YA_6'dan YA_9'a kadar değişen laktik-palmitik asit karışımları, YA_10 ve YA_11 kodlu palmitik-stearik asit karışımları 50°C ve üstünde faz değişim gösterdiklerinden dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında ve fırın, kurutucu gibi ev aletlerinde kullanım için uygun görülmüştür.
- YA_18'den YA_22'ye kadar olan kaprilik-stearik asit ötektik karışımı olan formülasyonlar yaklaşık 10°C faz değişim sıcaklıklarına sahip olduklarından dondurucu bölmesinde tamamen dondurulduktan sonra elektrik kesintisi sırasında buzdolabı kabinlerinde kullanım için uygundur. Yiyecek ve içeceklerin bozunma süresinin uzatılmasına yardımcı olabilirler.
- Deney düzeneklerinin karşılaştırması yapılacak olursa geliştirilmiş prototip yardımıyla en az %50 performans artışı sağlanmıştır. Testler sırasında sıcak su boşaltılıp soğuk şebeke suyu doldurulurken bekleme süresinden kaynaklanan ısı kayıpları oluşmaktadır.
- Benchmark analizi sonuçları değerlendirilirken ana yıkama suyundan FDM üzerine depolanan enerjiyi şebeke suyuna aktarabilme süreleri göz önüne alındığında yağ asidi ve esteri esaslı Croda_21 ve Croda_29 numuneleri daha

iyi performans göstermiştir. Süreden bağımsız olarak depolanan enerji miktarları değerlendirildiği koşulda ise 30°C civarlarında faz geçişine sahip olan Croda_29 ve kaprik asit ticari FDMleri daha yüksek enerji tasarrufu sağlamaktadır.

- Grafit katkılı PEG formülasyonları seçilen PEG_1 ve PEG_6 formülasyonu ile karşılaştırıldığında erime entalpisi ve erime sıcaklıklarında düşüş gözlenmesine rağmen depolanan enerji miktarlarında bir artış sağlanmaktadır. Grafit katkısı sebebiyle termal enerjinin gizli ısı olarak soğutulmasından sorumlu olan FDMlerin formülasyon toplam kütlesi içerisindeki yüzdesi azaldığı için formülasyonların hem erime entalpisinin hem de erime sıcaklıklarının düştüğü bilinen bir gerçektir.
- Grafit katkısı sayesinde ısı iletim katsayılarında artış sağlanarak kinetik etki yaratılıp şebeke suyunun FDM'deki enerjiyi depolama süresi kısalmış ve uzun süreli deneylere kıyasla enerji kayıplarının minimize edilmesi sağlanmıştır.
- Geliştirilmiş prototip üzerinde en yüksek enerji tasarrufu YA_23 kodlu formülasyona aitken, minimum tasarruf PEG_6 kodlu numuneye aittir (Enerji miktarları deney süresinden bağımsız hesaplanmaktadır).
- Aynı sıcaklıkta (~31,5°C) faz değiştiren PEG_1/GF, PEG_6/GF ve TH_7 kodlu numuneler arasında erime entalpisi diğerlerine göre daha yüksek olan TH_7 kodlu formülasyon, üç formülasyon arasında en yüksek enerji depolama miktarına sahiptir.
- Yağ asitleri ve tuz hidratları korozif yapıda olmaları, birkaç tekrarlı deney sonrasında yapıştırıcıları kaldırarak, bakır plakayı aşındırarak prototip üzerinde kalıcı hasarlara neden olmalarından dolayı bu sistemde korozif olmayan, düşük maliyetli PEGlerin kullanımı birincil önceliğe sahip olarak görülmektedir.
- Performans ölçümleri sonucunda en yüksek enerji değerleri elde edilen YA_23, YA_25 gibi yağ asidi formülasyonları tercih edilebilir fakat yağ asitleri ve tuz hidratların prototip üzerindeki olumsuz, korozif etkileri düşünüldüğünde grafit katkılı PEG_1/GF formülasyonu hem deney süresi hem depolanan enerji miktarları bakımından tercih edilmiştir. Aynı zamanda bu formülasyonların yağ asitlerine oranla maliyet avantajları da bulunmaktadır.
- Bulaşık makinesinin bir yıkama çevriminde 923 Wsa (113,9 kJ) enerji sarfıyatı yapılmaktadır. Öncül çalışmalar sonucu seçilen PEG_1/GF formülasyonu ile büyük hacimlerde denemeler sonucu sisteme alınan şebeke suyunun aynı sıcaklık değerlerine ulaşması durumunda yaklaşık %2,5 enerji tasarrufu sağlanması mümkün olacaktır.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PHASE CHANGE MATERIALS FOR ENERGY EFFICIENCY IN WHITE GOOD APPLICATIONS

SUMMARY

Nowadays, there is considerable demand for phase change materials (PCMs) within a wide temperature range to accomplish the energy efficiency in many areas. PCMs offer tremendous potential to fulfill the growing energy needs for cooling and heating applications across various industries including construction, commercial refrigeration, textiles, transportation packaging for temperature-sensitive products, several solar energy based systems, electronics and biomedical materials. The use of different PCM technologies is expected to improve the global efforts to conserve energy in the wake of fast depleting fossil fuels. However, effective integration of PCMs in end-products remains a challenging task. The increasing demand for energy-saving and ecologically friendly systems is driving the growth of the global PCM market. The paraffin-based PCM market commands the largest share of the overall PCM market in terms of value, while salt hydrate-based PCMs lead the market in terms of volume.

PCMs that are used for the storage of thermal energy as sensible and latent heats are an important class of modern materials which substantially contribute to the efficient use and conservation of waste heat and solar energy. The storage of latent heat enables them to have considerably higher thermal energy storage densities with a smaller temperature difference between storing and releasing heat compared to sensible heat storage materials.

The basic operation principles of solid liquid PCMs is based on that PCMs absorb heat with increasing in temperature until phase change temperature, heat absorption at phase change from solid to liquid occurs at almost constant temperature and the same process repeats with release of heat during the cooling process and liquid completely converts into solid.

In this research, studies have been conducted in four different groups of which three are related with the development of suitable PCM formulations by using fatty acids, polyethylene glycols (PEGs) and salt hydrates. Another one is concerned with increasing the thermal performance of phase change materials by the way of adding some high thermal conductivity materials.

According to the theoretical knowledge, organic phase change materials have more remarkable properties in terms of working life and performance. And inorganic phase change materials also have disadvantages such as supercooling and phase separation. But these disadvantages're dissolved by the adding some agents in the salt hydrate formulations. In the light of this notion, the choice of raw materials was evaluated taking account of the temperature of developed phase change material which is desired between 25°C to 40°C.

44 different fatty acid, polyethylene glycol and salt hydrate based formulations were prepared and their thermal characterization measurements're done. Formulations for using at prototype're chosen according to application set-up temperature, chemicals' melting temperature, latent heats and thermal conductivity values. Then, these chosen formulations're used for performans measurements at both premise and advanced prototype.

Besides, the effects of adding high thermal conductivity materials such as graphite on the thermal performance at advanced prototype have been observed by two selected formulations.

The findings from this study are introduced below:

- Short-life problems of salt hydrates dissolved by the way of adding thickening agent and and nucleating agent. Also, 1650th cycle by Glaubert C salt-based formulation, 1000th cycle by Glaubert D salt-based formulation reached.
- Capric acid – palmitic acid formulations have shown wide range melting and crystallization. Moreover, lactic acid – palmitic acid formulations have shown two phase mixing by not dissolving in each other. Because of these problems, these formulations cannot be used.
- >40°C melting temperature formulations such as YA_15, YA_6 – YA_11 cannot be considered as suitable. They should be used for high temperature applications, dryer and bakery.
- PEG400–PEG1500 formulations have shown two step melting and crystallization because of their phase change characteristic. Most of PEG300–PEG1500 formulations demonstrate one step solid liquid phase change except PEG_4 and PEG_9. They also have shown wide range peaks. Due to the fact that, for dishwasher applications require more regular melting behavior, these formulations cannot be considered as suitable for white good - home appliances.
- The melting and crystallization temperatures of caprylic acid-stearic acid eutectic mixtures from YA_18 to YA_22 are approximately 10°C. Although, because of this situation, they cannot be used direct usage in refrigerator properly, especially when they are frost utterly in freezer, they can be used in fresh food cabinet if power outage is existed. This group can be extended the decay time of foods and beverages.
- Within the context of this study, it observed that tetradecane – pentadecane mixtures become prominent for home appliances with low operating temperature.
- Mixtures of PEG, fatty acid and salt hydrate based phase change materials with relatively high phase change temperature (between 25 - 40°C) can be utilized for white good applications such as in heating rinse water of dishwasher.
- Selected formulations which have melting-crystallization phase change temperature (between 25-40°C) are YA_17, YA_23 and YA_25 as fatty acid mixtures, PEG_1 and PEG_6 as polyethylene glycol mixtures, TH_6 and TH_7 as salt hydrate mixtures.

- As a result of comparison of premise and advanced prototype, minimum 50 percent of performance raise due to usage of advanced prototype. Performance of premise prototype is increased by minimizing of heat losses and improving the heat exchange rates.
- Fatty acids removed the adhesives of prototype after a few repetitive experiments. On account of the fact that fatty acids and salt hydrates are corrosive, the non-corrosive, low-cost PEGs should be used for dishwashing applications.
- When we consider the time of transferring of the stored energy from main wash water on phase change material, Croda_21 and Croda_29 coded commercial samples have shown better performance than other benchmark samples. These Croda samples are fatty acid and their esters' structured. But while considering without time of transferring the stored energy, Croda_29 and capric acid commercial PCMs, which have phase transition around 30°C, provide higher energy saving values.
- Although graphite reinforced PEG formulations (PEG_1, PEG_6) have shown smaller heat of fusion and melting temperature values, stored energy quantities of them increase. The thickening agent which is added for graphite reinforced PEG formulations works as a crosslinked medium when graphite material additives are added. Thickening agents and graphite additions decrease both melting enthalpies and melting temperatures of formulations due to that mass fractions of latent heat absorbing parts decrease in the overall PCM formulation.
- The overall thermal performance of the prepared reinforced-PCM was further enhanced with graphites with mass fraction of 1%. With improving of the heat transfer coefficient depending of adding graphites, duration of energy storage diminishs and the losses of energy minimize. This results are supplied from kinetic effects.
- While the highest energy saving value can be achieved with YA_23 formulation, the lowest savings can be handled with PEG_6. These energy values are calculated independent of the duration of the experiment.
- Between the samples of PEG_1/GF, PEG_6/GF and TH_7 changing phase at the same temperature, TH_7 which has the highest heat of fusion value supply the highest amount of energy storage.
- Fatty acids and salt hydrates cause permanent damages to the advanced prototype. For example, they remove adhesives and corrode copper plate especially at points where silicones are after several repetitive experiments. Because of these damages, using of non-corrosive and cheap PEGs has a primary priority.
- Fatty acidic formulations like as YA_23 and YA_25 with the highest energy values may be preferred as a result of performance measurements. However, when their negative and corrosive effects on prototype are considered, graphite reinforced PEG_1/GF formulation preferred with regard to both in terms of test process and amount of stored energy. At the same time, these PEG formulations have cost advantages compared to fatty acids.

- In the cycle of a dishwasher, 923 Wh energy is consumed. After experiments in large volumes approximately 2,5% energy saving will be possible with selected PEG_1/GF formulation as a result of preliminary studies if the tap water received in the system reaches the same temperature.



1. GİRİŞ

Son yıllarda, fosil yakıtların hızlı tüketimi sonucunda enerji ihtiyacı giderek artmıştır. Ayrıca CO₂ salınımı ve çevresel kirlilik meydana gelmiştir. Çevresel faktörler, dünya petrol rezervlerinin sınırlı olması ve yüksek petrol fiyatları gibi durumlar çoğu ülkede enerji verimliliği için yeni yaklaşımları ortaya çıkarmıştır. %35 pay ile binalar, enerji tüketiminde lider konumda bulunmaktadır. Mevcut durumdaki tüketim trendleri incelendiğinde, 2050 yılında binaların enerji ihtiyacının, 2010 yılındaki 117 EJ'den 173 EJ'ye artacağı öngörülmektedir. Bu da; 2050 yılında, dünya çapında tüm binalardan doğrudan salınan CO₂ miktarının günümüzdeki değerden %25 daha fazla olacağı anlamına gelmektedir. Buna ek olarak; ev aletleri ve diğer elektronik aletler son on yıl içerisinde %43'lük bir artış ile 2010 yılı içerisinde, yaklaşık olarak 2500 TWh elektrik tüketmiştir. Bu miktar da evlerdeki toplam elektrik tüketiminin neredeyse yarısı kadardır [1].

Pek çok ülke, evlerdeki enerji tüketim miktarlarını azaltmak amacıyla yeni enerji sınıfları, standartlar ve farkındalık yaratma programları üzerine çalışmaktadır. ABD'nin en çok bilinen programı olan Energy Star®, 2013 yılında, enerji tasarrufu için 10 milyar \$'ın üstünde kaynak sağlayarak sera gazı miktarını tek başına 277 milyon ton azaltmıştır. Avrupa'da, beyaz eşyalarda kullanılan enerji verimliliği sınıfları A⁺⁺⁺'tan G'ye sıralanmaktadır. Enerji tasarrufu miktarlarını arttırmak için daha yüksek verimliliğe sahip A+ ve üstü enerji tüketim seviyeleri zorunlu kılınmıştır. Bu sebeple, beyaz eşya üreticileri yeni çözüm yöntemleri bulmak ve enerji verimi daha yüksek ürünler yapmak amacıyla çalışmalar yürütmektedirler [2].

Enerji kayıplarını azaltarak enerjinin daha verimli kullanılması, enerji tüketimini azaltarak hem enerji maliyetlerini düşürmek hem de çevresel sorunları azaltmak için önemli bir destektir. Beyaz eşyaların verimliliğini artırma çabası konutlardaki enerji tüketimini doğrudan azaltacaktır. Faz değiştiren malzemeler (FDM) bu cihazların performansını geliştirmek için yeni bir yaklaşımdır. Duyulur ve gizli ısı olarak termal enerji depolamak için kullanılan FDM'ler atık ısı ve güneş enerjisinin etkin kullanımı ve korunmasına önemli ölçüde katkı sağlayan modern malzemelerin

önemli bir sınıftır. Gizli ısı depolanması, duyulur ısı depolama malzemeleriyle karşılaştırıldığında, ısıyı bırakma ve depolama arasında daha küçük bir sıcaklık farkı ile oldukça yüksek termal enerji depolama yoğunluğuna sahip olmalarını sağlar [3].

Katı-sıvı faz değişimi yapan FDM'lerin temel çalışma prensiplerine göre; FDM'ler faz değişim sıcaklığına kadar sıcaklığı arttırarak ısıyı absoplar, katıdan sıvıya faz değişimi sırasında ısı absorpsiyonu hemen hemen sabit sıcaklıkta gerçekleştirmektedir. Aynı işlem soğutma sırasında ısının serbest bırakılmasıyla tekrarlanır ve sıvı tamamen katıya dönüşür [4]. FDM'ler; organik, inorganik ve ötektik olmak üzere 3 sınıfa ayrılabilir. Ayrıca, FDM seçimi uygulama alanına ve ihtiyaçlara göre değişmektedir [5].

Tezin içerdiği uygulamada; enerji tüketimini en çok etkileyen faktörlerden biri olan ısıtıcının mevcut durumdan daha az kullanımının FDM kullanımı yoluyla sağlanması ve buna bağlı olarak bulaşık makinasında tüketilen enerji miktarlarının azaltılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda FDM, 1. aşamada tahliye edilecek ana yıkama suyunun üzerindeki enerjiyi depolayacak ve bu enerjiyi bir sonraki aşamada sıcak periyot olan 2. durulama için şebekeden alınan soğuk suya aktararak enerji tasarrufu sağlayabilmektedir.

Bu çalışmada, beyaz eşya uygulamalarına enerji verimliliği sağlamak amacıyla yağ asidi, polietilen glikol ve tuz hidrat bazlı 44 farklı faz değiştiren malzemenin hazırlanması ve termal karakterizasyonları sunulmaktadır.

Atık ısı geri kazanım uygulamalarında organik FDM'lerin düşük ısıl iletkenlikleri ve depolama kapasiteleri uygulamalarda sorun yaratmaktadır. Bu çalışmanın bir diğer amacı da, organik FDM olan PEGlerin termal performanslarının geliştirilmesi için grafit katkılarının araştırılmasıdır.

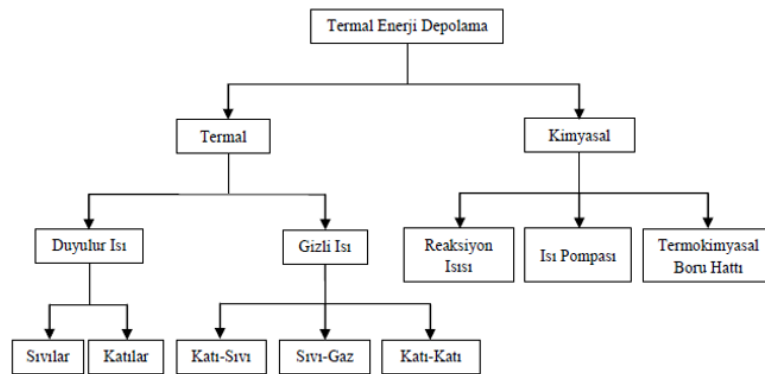
Ticari FDMler benchmark analizi yapılması amacıyla hem öncül hem de ısı kayıpları minimize edilip, FDM ve su bölmeleri arasındaki yüzey alanı arttırılarak iki bölme arasındaki ısı alışveriş hızı geliştirilmiş bulaşık makinesi prototipi üzerinde denenmiştir. Daha sonrasında erime entalpileri, erime-donma faz değişim sıcaklıkları ve ısı iletim katsayıları gibi kriterler dikkate alınarak yağ asidi, tuz hidrat ve PEG bazlı 9 adet formülasyon seçilerek geliştirilmiş prototip üzerinde performans testleri ve enerji verimliliği sonuçları araştırılmıştır.

2. TERMAL ENERJİ DEPOLAMANIN TEMEL KAVRAMLARI

2.1 Termal Enerji Depolama Sistemleri (TED)

Alternatif enerji kaynağı olarak kullanılabilecek olan termal enerji depolama sistemleri, yenilenebilir ve atık ısı kaynakları mevcut olduğu zaman enerjinin depolanmasına ve kaynaklar kesintiye uğradığı zamanlar bu depolanan enerjinin kullanılmasına imkan tanımaktadır. Termal enerji depolama sistemleri sayesinde çevreye çok zararlı olan kloroflorokarbonlara ihtiyaç duyulmadan direkt olarak soğutma-ısıtma yapılabilmektedir. Ayrıca termal enerji depolama sistemleri sayesinde elektrik enerjisine daha az gereksinim duyulmakta ve elektriğin en çok kullanıldığı günlük periyotlarda, elektrik tüketimi engellenebilmektedir. Bu sistem, enerji santrallerine duyulan ihtiyacı ve fosil yakıt kullanımını azaltarak, çevre duyarlı çözümler sunmakta ve de enerji verimliliğinin artırılmasını amaçlamaktadır. Termal enerji depolama sistemlerinin kullanım alanları binalar, elektronik cihazların korunması, beyaz eşyalar gibi farklı alanlardır [6].

Termal enerji depolama, daha sonra kullanılmak üzere sıcak ya da soğuk depolama imkanı sağlayan bir yöntemdir. Termal enerji fiziksel ve kimyasal prosesler olarak gerçekleştirilebilir ve duyulur ısı, gizli ısı ya da termokimyasal enerji olmak üzere üç formda depolanabilmektedir. Zamanla sıcak ya da soğuk geri kazanımlar için depolama yöntemi tersinir olmalıdır. Şekil 2.1’de fiziksel ve kimyasal olarak sınıflandırılmış olan bazı olası yöntemler gösterilmektedir [7].



Şekil 2.1 : Olası sıcak ve soğuk tersinir depolama yöntemleri

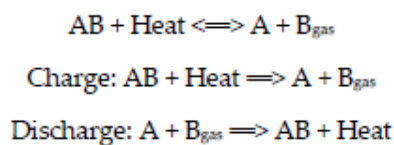
Soğutma ve ısıtma uygulamaları için bu yöntemler kullanılarak uzun dönem ve kısa dönem (gündüz-gece) depolama yapılabilir. Uzun dönem depolamanın amacı; yazın soğutma amacıyla kışın soğukluğunu veya kışın ısıtma amacıyla yazın sıcaklığını depolama gibi mevsimsel ısı depolamadır [8]. Genellikle, gizli ısı termal enerji depolama uzun dönem depolama için kullanılır. Duyulur ısı depolama uzun dönem uygulamaları için uygunken, gizli ısı depolama kısa dönem uygulamaları için önerilir [9].

2.1.1 Duyulur ısı depolama

Duyulur ısı depolama, termal enerji depolama için en iyi bilinen yöntemlerden biridir. Depolama malzemesinin kütlesini arttırarak veya yüksek özgül ısı kapasitesi yardımıyla, az bir sıcaklık farkında yüksek duyulur ısı depolama elde edilebilir. Bu nedenle, duyulur ısı depolama malzemesinin ortamı olarak genellikle su veya kayalar tercih edilirler. En sık kullanılan duyulur ısı depolama malzemesi sudur. Suyun çok sık tercih edilmesinin nedenleri; kolaylıkla temin edilebilmesi, düşük fiyatı ve yüksek özgül ısı kapasitesidir. Gazlar; hacimsel ısı kapasitelerinin düşük olmasından dolayı duyulur ısı depolama sistemlerinde genellikle kullanılmazlar. Kimyasal yada gizli ısı depolama sistemleri ile karşılaştırıldığında; duyulur ısı depolama sistemleri kullanılarak, ısı depolama ve geri kazanımı çevrimleri problemsiz bir şekilde defalarca tekrarlanabilir. Fakat, büyük depolama hacmi gereksinimi, sistem için önemli bir dezavantaj olarak kabul edilebilir. Dahası, enerjiyi depolamak için bir sıcaklık farkına ihtiyaç duymaları nedeniyle belirli sıcaklıkta çalışmak zorunda olan sistemler için uygun olmayabilirler [10,11].

2.1.2 Termokimyasal ısı depolama

Yüksek ısı ile tepkimeye giren herhangi bir kimyasal tepkime, tepkime ürünleri depolanabiliyorsa ve tepkime sırasında depolanan ısı ters reaksiyon gerçekleştiğinde serbest bırakılabiliyorsa, termal enerji depolaması için kullanılabilir [7]. Aşağıda kimyasal ısı depolamanın proses mekanizmasını gösterilmektedir.



Termokimyasal ısı depolama yönteminin en önemli özelliği tersinir tepkimelerdir. Endotermik tepkime sırasında ısı depolanırken, ekzotermik tepkimede ısı geri kazanılır. Geri kazanım olayı ya ürünlerin tekrar karıştırılması ya da katalizör ilavesi ile gerçekleştirilebilir [12]. Kimyasal reaksiyonda bulunan ya da kimyasal reaksiyon sonrası oluşan bileşenlerin türleri ve reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık bu sistemlerde dikkate alınması gereken iki önemli konudur. Diğer depolama yöntemlerinde olduğu gibi, reaksiyonun sıcaklığı, istenilen depolama sıcaklığına göre seçilmelidir. Fakat, kimyasal proseslerin doğası gereği bu ihtiyaca ulaşamaz. Buna ek olarak, kimyasal reaksiyonda gaz kullanılıyor ya da üretiliyorsa, gerekli depolama alanını ayırmak önemlidir. Fiziksel prosesler ile karşılaştırıldığında, kimyasal ısı depolama daha yüksek enerji depolama yoğunluğuna sahiptir. Fakat, aşağıdaki problemlerden dolayı kullanımı sınırlıdır:

- Uzun dönem dayanırlılıkları zayıftır ve tersinir değildir [13].
- Özel kimyasal reaksiyonlar için karmaşık reaktör tasarımı gereklidir [14,15].
- Kimyasal kararlılığı zayıftır [16].
- Geniş çalışma sıcaklık aralığına sahiptir [17,18].
- Korozyon ve zehirlidir [19].

2.1.3 Gizli ısı depolama

İstenilen sıcaklık aralığında hal değiştirebilen malzemelerde kimyasal bağları kullanarak gizli ısı şeklinde ısı depolayan sistemlerdir. Gizli ısı depolama sistemleri, duyulur ısı depolama sistemlerinden daha yüksek depolama kapasitesine sahiptirler. Katı haldeki FDM'nin ergitilmesi için birim ağırlık başına gereken ısı miktarı, FDM'nin sıcaklığını 1°C artırmak için gerekli ısı miktarından fazladır. Ergime tamamlandıktan sonra FDM'ye fazladan verilen ısı onun sadece duyulur ısını arttıracaktır.

Gizli ısı depolama yönteminin duyulur ısı depolama yöntemine göre üstün yönleri aşağıdaki gibi sunulabilir:

- Isı depolama kapasitesi yüksektir.
- Az miktarda malzeme kullanımından dolayı ısı deposu hacmi küçüktür.
- Faz değiştirebilen malzemenin birim kütlesinin ısı depolama kapasitesi 5-10 kat daha yüksektir [11].
- Faz değiştirebilen malzemenin faz değiştirme sıcaklıkları sabit sıcaklıkta ısı depolama ve geri kazanma için uygundur [20].

Depolanan enerji aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$Q = \int_{T_o}^{T_e} m * C_p * dT + mH_e + \int_{T_e}^{T_s} m * C_p * dT$$

$$= m[He + Ck(Te - Ti) + Cs(Ts - Te)] \quad (2.1)$$

C_k : Katı fazın sabit basınçta özgül ısısı (J/g°C)

C_s : Sıvı fazın sabit basınçta özgül ısısı (J/g°C)

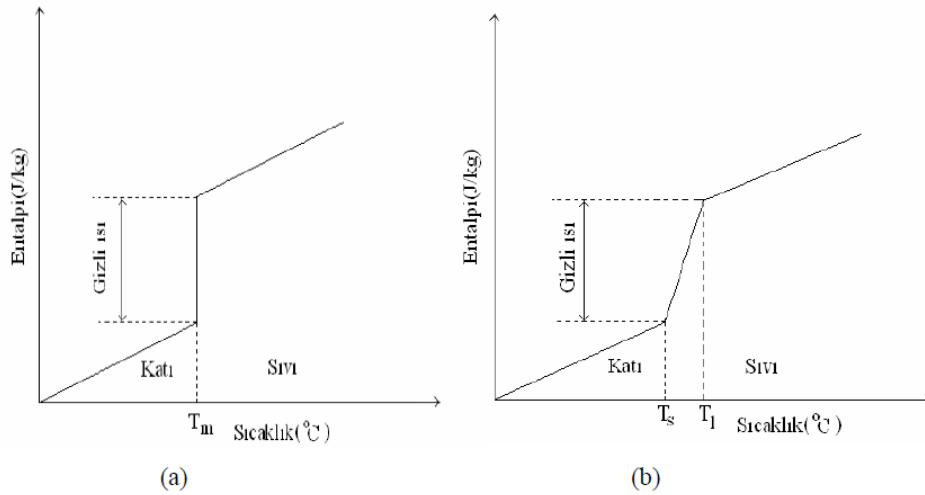
T_i : Başlangıç sıcaklığı (°C)

T_e : Erime sıcaklığı (°C)

T_s : Son sıcaklık (°C)

H_E : Erime gizli ısısı (J/g).

Bu denklemde Q; depolanan duyulur ve gizli ısıdır [21]. Faz değişim sıcaklığındaki erime ısısı (ΔH_E) aynı zamanda erime entalpisi, faz değişim entalpisi veya gizli ısı olarak da isimlendirilmektedir [22]. Saf malzemeler sabir bir sıcaklıkta faz değiştirirler. Karışımlar, alaşımlar ve saf olmayan malzemeler ise sabit bir sıcaklıkta faz değişimi göstermek yerine bir sıcaklık aralığı gösterirler.



Şekil 2.2 : Gizli ısı depolama malzemelerinin sıcaklık entalpi değişimi. (a) izotermal hal değiştirme (b) sıcaklık aralığında hal değişimi [23]

2.2 Faz Değiştiren Malzemeler ile TED Termodinamikleri

Faz değiştiren malzemeler (FDMler); ticari buzdolapları, tekstil, sıcaklığa duyarlı ürünlerin nakliye ambalajları, çeşitli güneş enerjisi bazlı sistemler, elektronikler ve biomedikal malzemeleri içeren çeşitli sanayi kollarındaki soğutma ve ısıtma uygulamaları için artan enerji ihtiyacını karşılamak için çok büyük bir potansiyel sunmaktadır [24]. Farklı FDM teknolojileri kullanımının, hızla tükenen fosil yakıtların ardından enerji korumak için küresel girişimleri geliştirmesi

beklenmektedir. Artan enerji tasarrufu ve ekolojik açıdan uygun olan sistem ihtiyacı küresel FDM pazarının büyümesini sağlamaktadır.

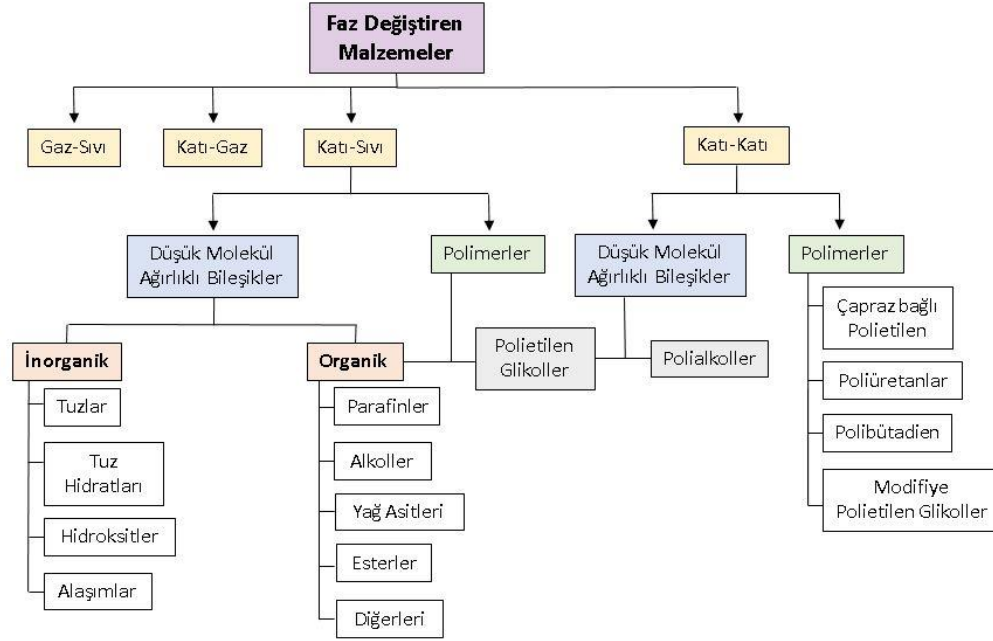
Parafin bazlı FDM piyasası, değer bakımından genel FDM pazarının en büyük payına sahipken, hacim bakımından tuz hidrat bazlı FDMler pazara liderlik yapmaktadır. Avrupa enerji tasarrufuna odaklandığını için % 42,2 ile küresel FDM pazarında karlı bir pay sunmaktadır. 2007 den 2010 mayıs tarihine kadar küresel FDM piyasasındaki toplam rekabetçi gelişmelerin en yüksek payını oluşturduğu için günümüzde, piyasa oyuncuları yeni ürün ve uygulamaların geliştirilmesine odaklanıyor. Binaları soğutmak için küresel olarak artan gereksinimden dolayı günümüzde bina ve inşaat endüstrileri organik FDMlerin en büyük uygulama pazarlarıdır. Bu uygulama, 2009'da küresel FDM pazar gelirlerine %22 katkıda bulunmuştur. FDMler, antibalistik yelek, otomotiv, tıbbi veya özel endüstriyel uygulamalar, termal kıyafet, kar tulumu gibi tekstil ürünlerinde bile kullanım alanına sahiptirler. En önemli FDM üreticisi olan anonim şirketler BASF, Honeywell, Outlast Technologies ve PCM Products'tır [25].

FDMler faz değişimi sırasında açığa çıkan termal enerjiyi gizli ısı şeklinde depolarlar. FDMlerin hem ısıtma hem de soğutma sistemlerinde kullanılabilmelerini sağlayan özellikleri sabit sıcaklıkta hal değiştirebilmeleridir. $-20^{\circ}\text{C}/ +150^{\circ}\text{C}$ gibi geniş bir sıcaklık aralığında faz değiştirmeleri sayesinde güneş enerjisinden sağlık sektörüne kadar geniş bir kullanım alanına sahiptirler [26].

Son 40 yıldır, ağırlıklı olarak tuz hidratlar, parafin vakslar, yağ asitleri, polimerler ve hem organik hem de inorganik bileşiklerin ötektik bileşikleri FDM olarak kullanılmıştır.

FDM'ler faz değişim türlerine göre; gaz-sıvı, katı-gaz, katı-katı ve katı-sıvı olarak sınıflandırılırlar (Şekil 2.3). Katı-gaz ve sıvı-gaz dönüşümleri daha yüksek gizli erime ısısı uygulamalarında kullanılır [27] fakat faz geçişi sırasında geniş hacim değişiklikleri nedeniyle bu tip hal değişimine uğrayan FDM'lerin kullanımları kısıtlıdır [28]. FDM'ler sıcaklık aralıklarına göre üç ana grupta toplanırlar. 15°C 'nin altında faz değişim sıcaklığına sahip olan düşük sıcaklık FDM'leri genellikle klima uygulamaları ve gıda endüstrisinde kullanılırken $15-90^{\circ}\text{C}$ arasında faz değiştiren orta sıcaklık FDM'leri güneş enerjisi, tıp, tekstil alanları ve bina tasarımında enerji tasarrufu uygulamalarında kullanılırlar. 90°C 'nin üstünde faz geçişi olan sahip

yüksek sıcaklık FDM'leri daha çok havacılık ve endüstriyel uygulamalar için geliştirilmiştir [29].



Şekil 2.3 : FDMlerin sınıflandırması [27]

2.2.1 Katı-katı FDMler

Katı-katı faz değişimi gerçekleştiren malzemeler önemli derecede küçük hacim değişikliklerine uğrarlar. Hacim değişimi genellikle %10 ya da daha az bir orandadır. Bu özellikleri sayesinde daha düşük faz dönüşüm ısılarına rağmen TED sistemlerinde kullanım için hem ekonomik hem de pratik olarak tercih edilirler [11]. Katı-katı FDM'ler, bir kristal yapıdan diğerine faz geçişi sırasında ısıyı kullanırlar ve katı-sıvı FDM'lere alternatif olarak görülebilirler [30]. Fakat genellikle, bu tip faz değişimine uğrayan malzemelerin, katı-sıvı faz değişimine kıyasla gizli ısı kapasiteleri daha azdır. Bazı hidrokarbon moleküler kristalleri ısıyı absorplayarak tersinir katı faz dönüşümleri gerçekleştirirler. Pentaeritritol, pentagliserin ve neopentil glikol, katı haldeki kristalin dönüşümleri ile tersinir bir şekilde ısıyı absorplayabilir. Bu bileşikler, güneş enerjisi uygulamaları için termal enerji depolama sistemlerinde kullanım için ümitlendirici termal özelliklere sahiptir [31].

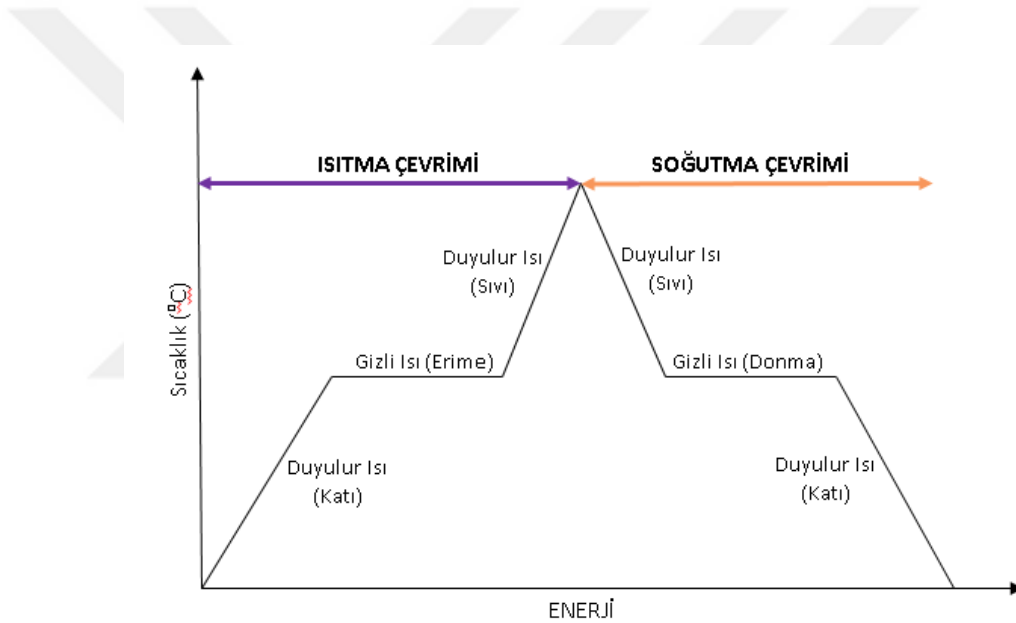
2.2.2 Sıvı-gaz FDMler

Daha yüksek gizli ısı depolama kapasitelerine sahip olmalarına rağmen, ısı depolama amacıyla sıvı-gaz faz değişimi çeşitli sebeplerle tercih edilmemektedir. Hacimde

meydana gelen büyük değişiklikler, sabit basınç sistemleri için karmaşık tasarımlara neden olur [22]. Gaz fazında malzeme depolayabilmek için yüksek basınçlar gereklidir. Bu nedenle sıvı-gaz faz dönüşümüne sahip FDM'ler uygulanabilirlik açısından pek kullanışlı değildir [32].

2.2.3 Katı-sıvı FDMler

Katı-sıvı faz değişim maddeleri, ortam sıcaklığı maddenin erime sıcaklığına ulaştığı durumda erimeye başlayan ve erime prosesi boyunca ortamdaki ısı absorblamaya devam eden, tersi olduğunda sıcaklık maddenin katılaşıma noktasına kadar düştüğü zaman ise katılaşıma prosesi boyunca depoladığı bu ısıyı ortama geri verebilen maddelerdir [26]. Faz değişim mekanizması Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Faz değişim mekanizması

Katı-sıvı FDM'ler geleneksel depolama malzemeleri gibi; ısı absorbladıklarında sıcaklıkları yükselir. Bununla birlikte, eritildiği ergime sıcaklığına ulaştıklarında, sıcaklıkta belirgin bir artış olmadan çok daha fazla miktarda ısı absorblarlar. Faz değişimi tamamlandıktan sonra ısıtma devam ederse, aktarılan bu ısı malzemede duyuşur ısı olarak depolanır. Bu depolama yöntemi, sürekli ısı veya soğuk depolama için tersinirdir. Tersinir ısı depolama yönteminin uzun süreler boyunca geçerli olması malzemelerin kullanım ömürleri için çok önemlidir [33].

Katı-sıvı FDMler, tıpkı katı-katı FDMler gibi faz dönüşümü sırasında düşük hacim değişikliğine uğramaktadırlar. Katı-sıvı FDMler, katı-katı FDMlere göre daha

yüksek faz geçiş ısılarına sahiptirler [11]. Katı-sıvı arasındaki faz değişimi, enerji yoğunluğunun yüksek olması ve hacim genişlemesiyle ilgili sorunları olmaması sebebiyle en uygun tür olarak gösterilmektedir [32].

Termal depolama uygulamaları için su, tuz hidratları, parafinler, seçilmiş hidrokarbonlar, polimerler ve metal alaşımları gibi pek çok farklı katı-sıvı FDM kullanılır.

2.2.3.1 Organik FDMler

Organik FDMler, parafinler, yağ asitleri, esterleri ve diğer organik bileşikler barındıran geniş bir malzeme yelpazesine sahiptir.

2.2.3.1.1 Parafinler

Petrol türevi olan parafinlerin genel formülü C_nH_{2n+2} dir ve "alkanlar" olarak adlandırılan bileşenlere sahiptirler. Alkanların sahip olduğu karbon atomu sayısı arttıkça erime noktaları da artmaktadır. 14-40 adet karbon atomuna sahip olan alkanların erime sıcaklığı 6-80°C aralığında yer almaktadır. Parafinler alkan zinciri uzunluklarına göre n-parafin veya izo-parafin şeklinde isimlendirilirler. Parafinler doymuş hidrokarbon grubundadır. Çift sayıda karbon atomu içeren parafinler ucuzdur ve kolay temin edilebilirler. Kimyasal olarak kararlı olan bu parafinler ısı depolama uygulamaları için tercih edilirler [34].

Ham petrol arıtımında yan ürün olarak üretilen doğal paraffin ve paraffin mumları, saf alkanlarla karşılaştırıldığında pratik uygulamalar için daha değerlidir. Diğer FDMlere göre ucuz olan parafinler büyük ölçekte üretilirler ve erime ısıları yüksektir.

Parafinlerin bu özellikleri, faz değişimi termal enerji depolama malzemelerinin gereksinimlerini karşılamaktadır [35].

Parafinler, dar bir sıcaklık aralığında yüksek gizli ısı depolama kapasitesine sahip olan, toksik olmayan ve ekolojik olarak zararsız olarak kabul edilen katı-sıvı FDMlerdir. Parafinler faz değişimi sırasında yüksek oranda hacim değişikliği gösterirler, bu da onların paketleme tasarımlarında birtakım problemlere yol açmaktadır [36]. Parafin vaksları ortalama bir TED kapasitesine sahiptir fakat termal iletkenlikleri düşük olduğu için geniş bir yüzey alanı gereklidir. İletkenliklerinin

düşük olması, erime ve katılaşma çevrimleri sırasında ısı depolama ve boşaltma hızlarını düşürmektedir [37]. Parafinlerin çeşitli faz değişim sıcaklıklarına sahip olmaları belirli gizli ısı termal enerji depolama uygulaması için uygun bir FDM seçilmesine imkan tanır. Parafinler ekonomik olarak uygundur ve tekrarlı katı-sıvı faz geçiş çevrimi sırasında faz ayrışmasına uğramazlar [38]. Farklı hidrokarbonların bir karışımı olan ticari nitelikli paraffin mumları ham petrolün damıtılmasıyla üretilirler. Genellikle, hidrokarbon zincirinin ortalama uzunluğu ne kadar fazla olursa, erime sıcaklığı ve erime ısı da o kadar yüksek olur. Bu ilişki, farklı parafinlerin fiziksel olarak karıştırılarak istenilen FDM özelliklerinin elde edilmesi amacıyla kullanılabilir. Aslında paraffin FDMlerin büyük bir kısmı farklı karbon atom sayılı doymuş hidrokarbon karışımlarıdır. Literatürdeki veriler, ticari paraffin mumların ve diğer saf parafinlerin 1000-2000 çevrimden sonra aynı özelliklere ve iyi termal kararlılığa sahip olduklarını göstermektedir. Parafin mumları, korozyoncu olmadıkları için metalik kaplar ile kullanılabilirler. Fakat, parafinlerin kimyasal benzerlikleri ve afiniteleri nedeniyle plastik kaplar ile kullanılırken dikkat edilmelidir [39].

Parafin FDMlerin en büyük problemi, gerekli ısı alışveriş hızını sağlamak için gerekli olan termal iletkenliklerinin çok düşük olmasıdır. Isı depolama ve boşaltma malzemelerinin sıcaklık değişim gradyanları küçük yani ısı alışveriş hızı olmalıdır. FDMlerin iletkenlik artırıcı katkı ilavesi ile termal iletkenliklerinin geliştirilmesi genellikle onların enerji depolama kapasitelerini azaltır. Termal iletkenlikleri arttıracak fakat enerji depolama kapasitelerindeki azalmayı önleyecek yeni parafin esaslı TED sistemleri tasarımı yapmak önemlidir [40]. Parafinlerin ısı iletkenliklerinin düşük olma sorununu çözmek için önerilen bir diğer yöntem, ısı depolama ünitelerinin büyük hacimlerde kullanılmasıdır. Isıl iletkenlik değerlerinin düşük olması depolanan ısıya geri kazanılmasını güçleştirir. Ergimiş parafinden ısı geri kazanımı sırasında, depo yüzeylerine yakın bölgelerde parafin katmanları oluşur. Bu bölge, ısıl iletkenliğin düşük olması nedeniyle ısıl yalıtıcı olarak işlev görür. Bu nedenle, ısı değiştirici tasarımına önem verilmesi gerekir [34].

Çizelge 2.1 : FDM olarak kullanılabilecek parafinler [11]

Parafin	Karbon Atomu Sayısı	T _{erime} (°C)	Erime Entalpisi (J/g)	Yoğunluk (g/cm ³)
n-Tetradekan	14	5,5	228	n.a.
n-Pentadekan	15	10	205	n.a.
n-Hekzadekan	16	16,7	237,1	0,773
n-Heptadekan	17	21,7	213	0,778
n-Oktadekan	18	28	244	0,776
n-Nonadekan	19	32	222	0,785
n-Eikosan	20	36,7	246	0,788
n-Heneikosan	21	40,2	200	0,791
n-Dokosan	22	44	249	0,794
n-Trikosan	23	47,5	232	0,796
n-Tetrakosan	24	50,6	255	0,799
n-Pentakosan	25	53,5	238	0,801
n-Hekzakosan	26	56,3	256	0,803
n-Heptakosan	27	58,8	236	0,779
n-Oktakosan	28	61,6	253	0,806
n-Nonakosan	29	63,4	240	0,808
n-Triakontan	30	65,4	251	0,775
n-Hentriakontan	31	68	242	n.a.
n-Dotrikontan	32	69,5	170	n.a.
n-Tritrikontan	33	73,9	268	n.a.
n-Tetratrikontan	34	75,9	269	n.a.

2.2.3.1.2 Parafin olmayan organik katılar

Gizli ısı depolama yöntemine uygun malzemelerin bulunduğu en geniş gruptur. Bu organik malzemelerin erime ısıları yüksek fakat ısı iletkenlikleri düşüktür. Yanıcı değildirler, parlama noktaları düşüktür. Yüksek sıcaklıklarda kimyasal bakımdan kararsızdırlar [34]. Parafin olmayan organik FDMler altında yağ asitleri, polietilen glikoller (PEG), esterler yer almaktadır.

Yağ asitleri

Genel formülleri $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ olan yağ asitleri, düşük sıcaklıktaki gizli ısı depolama sistemleri için istenilen termodinamik ve kinetik özelliklere sahip oldukları için FDM olarak kullanımları tercih edilmektedir. Parafinlere göre daha yüksek bir gizli erime ısıları değerlerine sahiptirler. Az aşırı soğuma ile veya hiç aşırı soğuma

olmadan, tekrarlanabilir erime ve donma davranışı gösterirler. Fakat, yağ asitleri teknik kalitedeki parafinlerden daha pahalıdır, biraz korozif ve de kötü kokuludur [34,11]. Yağ asidi molekülünün karbon atomu sayısının artması sonucunda erime-donma noktaları, erime ısısı ve kristalleşme derecesi artmaktadır. Yapısında çift sayıda karbon atomuna sahip karboksilik asitler, tek sayıda C atomlu olanlardan daha yüksek termal parametrelere sahiptir. Yağ asitlerinin erime ve kaynama noktaları diğerlerine oranla daha yüksektir ve doymuş yağ asitleri, donma sırasında az aşırı soğuma ile veya hiç aşırı soğuma olmadan düşük faz geçiş hacmi değişiklikleri gösterirler [41].

Çizelge 2.2 : FDM olarak kullanılabilecek yağ asitleri [21]

FDM	T _{erime} (°C)	Gizli Isı (J/g)	Isıl İletkenlik (W/mK)	Yoğunluk (kg/m ³)
Oleik Asit	13,5-16,3	-	0,1886 ^{72,5C} 0,1783 ^{90C}	863 ^{60C}
Kaprilik Asit	16 16,3	148 149	0,149 ^{39C} 0,145 ^{67,7C} 0,148 ^{20C}	901 ^{30C} 862 ^{80C} 1033 ^{10C}
Kaprik Asit	32 31,5	152,7 153	0,153 ^{38,5C} 0,152 ^{55,5C} 0,149 ^{40C}	878 ^{45C} 886 ^{40C} 1004 ^{24C}
Laurik Asit	42-44	178	0,1921 ^{72,5C} 0,1852 ^{90C}	862 ^{60C} 1007 ^{24C}
Miristik Asit	49-51 54	205 187	-	861 ^{55C} 844 ^{80C}
Palmitik Asit	64 61	185,4 203,4	0,162 ^{68,4C} 0,159 ^{80,1C}	850 ^{65C} 847 ^{80C}
Stearik Asit	69 60-61	202,5 186	0,172 ^{70C}	848 ^{70C} 965 ^{24C}

Esterler

Yağ asidi esterleri, dar bir sıcaklık aralığında katı-sıvı geçişi gösterirler. Yağ asidi esterlerinin karışımları çoklu inorganik tuz karışımları gibi ötektik oluşturabilirler ve bu sırada ya çok az aşırı soğuma gösterirler ya da hiç aşırı soğumaya maruz kalmazlar. Yağ asidi esterlerinin çoğu polimer, kozmetik, tekstil endüstrileri ve diğer uygulamalar için geniş ölçekte üretildiğinden ticari olarak mevcuttur [42]. Oda sıcaklığına yakın bir faz geçiş sıcaklığına ve yüksek bir geçiş ortalama sıcaklığına sahip metil stearat-metil palmitat, metil stearat-setil palmitat ve metil stearat-setil stearatın ötektik karışımları önemli hale gelir [43]. Parafin ve yağ asidi bazlı FDMlere kıyasla

birim kütle başına daha fazla enerji depolama kapasitesine sahip ve daha az kokuludur. Asidik fonksiyonel gruplara sahip olmadığı için daha az korozyiftirler.

Polietilen glikoller (PEG)

OH- ile sonlandırılmış polietilen glikoller (PEG), tekrar eden bir $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ birimi ile önemli bir yarı-kristalimsi polimerlerdir. Su boyaları, tekstil elyafları, kağıt kaplamalar, ambalaj malzemelerinin bir parçası olarak ve ilaçların çözünmesini sağlayan çözme maddesi olarak kullanımları mevcuttur. PEGler aynı zamanda yüksek kristallilik derecesine karşılık gelen yüksek erime ısılarına sahip olduklarından dolayı TED sistemleri için FDM olarak kullanılmaktadırlar [44]. PEGlerin TED sistemlerinde kullanılması için molekül ağırlığı önemli bir konudur (Tablo 2.3). PEGlerin erime noktaları, molekül ağırlıklarına bağlı olarak 4-70°C arasında değişirken, erime ısıları 117 J/g ile 174 J/g aralığındadır. PEG'in molekül ağırlığındaki bir artış hem erime sıcaklığını ve hem de faz geçiş ısını arttırmaktadır. Molekül ağırlığındaki değişim ayrıca kristalinite derecesini etkilemektedir. Kristalinite derecesi %83,8 ile %96,4 aralığında değişmektedir [45].

Çizelge 2.3 : Farklı molekül ağırlığındaki PEGlerin sıcaklık ve erime ısıları

Polimer	T _{erime} (°C)	Erime Entalpisi (J/g)
PEG 400	4,2	117.6
PEG 600	12,5	129.1
PEG 1000	40	168.6
PEG 3400	63,4	166.8
PEG 10000	65,9	171.6
PEG 20000	67,7	160.2
PEG 35000	68,7	166.9
PEG 100000	67	175.8
PEG 1000000	70	174

2.2.3.2 İnorganik FDMler

2.2.3.2.1 Tuz hidratları

Tuz hidratları, kristalleştirme suyu içeren inorganik tuzlardır. Faz dönüşümü sırasında tuzun dehidrasyonu oluşumuyla ya daha az su molekülü içeren bir tuz hidrat ya da tuzun susuz formu oluşur. Erime davranışına bağlı olarak tuz hidratlar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- Düzenli erime davranışına sahip olan tuz hidratlar
- Düzensiz erime davranışına sahip olan tuz hidratlar
- Yarı-düzenli erime davranışına sahip olan tuz hidratlar [11].

Ne yazık ki, potansiyel FDM olarak düşünülen tuz hidratların çoğu düzensiz erime davranışına sahiptirler. Bu nedenle, açığa çıkan su miktarı, dehidrasyon işlemi sırasında oluşan kristal tuzu çözmek için yetersizdir. Bu, malzemenin bulunduğu kap içerisinde sedimentasyonuna (çökelme), faz ayrışmasına ve yoğunluk farklılıklarına yol açabilir. Bunun sonucunda da pratik uygulamalarda ciddi teknik problemler meydana gelir. Jelleştirici ya da yoğunlaştırıcı ajan ilavesi ile ağır fazın sedimentasyonu ve segregasyonu önlenabilir. Jelleştirici ilavesi ile tuz sedimentasyonunu önlemek için üç boyutlu ağ oluşumu sağlanırken, yoğunlaştırıcı katkı ilavesi, tuz hidratın viskozitesini arttırarak hidrat moleküllerini bir arada tutmaya yardımcı olmaktadır [46]. Tuz hidrat FDMlerin bir diğer dezavantajı ise aşırı soğumaya neden olan zayıf çekirdeklenme kabiliyetleridir. Bu problemi önlemek için; FDM'ye çekirdeklendirici ajan veya az miktarda kristal çekirdeklendirici madde ilavesi yapılır [11]. Ayrıca, enerji depolama sistemlerinde, metalik bileşenlerin bazı korozyon problemleri vardır [47]. Fakat, tüm bu dezavantajlarına rağmen, tuz hidratları TED uygulamaları için uygun malzemeler olarak kabul edilmektedir. Çünkü;

- Ergime gizli ısıları yüksek,
- Erime-katılaşma sonucunda hacim değişimi az,
- Organik olanlara göre daha yüksek ısıl iletkenliğe sahip,
- Uygun faz geçiş sıcaklıklarına sahip,
- Ekonomik ve karlılık açısından rekabetçidirler [11,48].

Çizelge 2.4 : Tuz hidratların ısı depolama özellikleri [49]

Faz Değişim Malzemeleri	Erime Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	Isıl İletkenlik (W/mK)	Gizli Isı (kJ/kg)	Erime Davranışı
KF.4H ₂ O	18	-	-	330	Düzenli
CaCl ₂ .6H ₂ O	29-30	156232C 180224C	0,56161,2C 1,00823C	170-192	Düzensiz
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	32	148524C	0,544	251-254	Düzensiz
Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O	33-36	1442	-	247	Düzensiz
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	35	1522	-	256-281	Düzensiz
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	36	182836C 193724C 206514C	0,46439,9C 0,46961,2C	134-147	Düzenli
CH ₃ COONa.3H ₂ O	58	-	-	270-290	Düzensiz
Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	78	193787C 207024C 2180	0,65385,7C 0,67898,2C 1,25523C	265-280	Düzenli
Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	89	-	-	370	Düzensiz

Alaşımlar

Metalik alaşımlar, yüksek termal güvenilirlik ve tekrarlanabilirlik sağlayan yüksek sıcaklık FDM'leri olarak düşünülebilir [50]. Bir kütle veya hacim bazında en büyük faz geçiş ısısı, oldukça bol bulunan Al, Cu, Mg ve Zn elementlerinin ikili ve üçlü alaşımları için bulunmuştur. Fakat, olası malzemelerin hepsi TED sistemlerinde kullanım için uygun değildir. Diğer gizli ısı enerjisi depolama malzemeleri arasında, ötektik alüminyum alaşımları, uygun faz değiştirme sıcaklığı, yüksek gizli ısı yoğunluğu ve iyi termal kararlılıklarından dolayı yüksek sıcaklık TED sistemlerinde FDM olarak kullanım için öncelikle araştırılmıştır [51].

2.2.3.3 Ötektik FDMler

Bir ısı depolama malzemesinde istenilen sıcaklıkta eriyen FDM eldesi amacıyla ötektik FDM'lerden yararlanılır. Molekül ağırlığı küçük olan FDM'nin molekül ağırlığı yüksek olan FDM'ye istenilen mol veya kütle oranında ilave edilmesi yöntemi ile ötektik FDM karışımları elde edilebilir. Kristalleşme sırasında bileşen kristallerinin bir karışım oluşturduğu, her birinin düzenli olarak katılıp eridiği, en az iki bileşenden oluşan minimum erime noktalı karışım ötektik karışımdır [52]. Ötektikler karışımlarda amaç; daha yüksek gizli ısı ve daha spesifik erime noktası elde etmektir. Bu karışımlar segregasyona uğramadan eriyip katılaşabilirler [53].

TED uygulamalarında kullanılmak amacıyla birçok tuz hidrat ve yağ asidi karışımı bulunmaktadır.

Tuz hidratlarının ötektik karışımları

Literatürde en fazla bulunan ötektik FDM'lerdir. Binaların ısıtılması ve soğutulması, konutlarda sıcak su temini uygulamaları için uygun erime noktasına ve gizli erime ısısına sahip tuz hidrat ötektik karışımların hazırlanması ve ısı özelliklerinin belirlenmesi üzerine literatürde birçok çalışma vardır [48].

Çizelge 2.5 : Bazı tuz hidratlarının ötektik karışımları ve özellikleri [48]

Faz Değişim Malzemeleri	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime gizli ısı (kJ/kg)	Isıl İletkenlik (W/mK)	Yoğunluk (g/cm ³)
%66,6 CaCl ₂ .6H ₂ O + %33,4MgCl ₂ .6H ₂ O	25	127	-	1590
%48 CaCl ₂ + %4,3 NaCl + %0,4 KCl + %47,3 H ₂ O	26,8	188	-	1640
%47 Ca(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + %53 Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	30	136	-	-
%60 Na(CH ₃ COO).3H ₂ O + %40 CO(NH ₂) ₂	31,5	226	-	-
%61,5 Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + %38,5 NH ₄ NO ₃	52	125,5	0,494 (65 °C) 0,515 (88 °C) 0,552 (36 °C)	1515 (65 °C) 1596 (20 °C)
%58,7 Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + %41,3 MgCl ₂ .6H ₂ O	59	132,2	0,510 (65 °C) 0,565 (85 °C) 0,678 (38 °C)	1550 (50 °C) 1630 (24 °C)
%66 üre + %33,4 NH ₄ Br	76	161	0,331 (79 °C) 0,324 (92 °C) 0,649 (39 °C)	1440 (85 °C) 1548 (24 °C)
%32,5 LiF + %50,5 NaF + %17 MgF ₂	632	-	-	2105 (sıvı) 2810 (25 °C)

Yağ asitlerinin ötektik karışımları

Yağ asitleri gibi onların ötektik karışımları da termal, fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından çeşitli üstün özelliklere sahiptirler. Yağ asitleri ve onların ötektik karışımlarının bu üstün özellikleri; daha az aşırı soğuma, yüksek gizli ısı, küçük hacim değişimi, tekrarlı çevrimler sonrasında bile termal ve kimyasal dayanıklılık gibi özelliklerdir. Bu nedenle, literatürde en çok çalışılan organik ötektikler, yağ asitlerinin ötektik karışımlarıdır [54]. Baran ve Sarı'nın yaptığı çalışmalarda faz değişimi yoluyla termal enerjinin depolanması amacıyla çeşitli yağ asitlerinin ötektik

karişımlarının kullanılabileceği belirtilmiştir. Ötektik karişım; iki veya daha fazla bileşen içeren, içerdiği bileşenlerin kristallenme sırasında bir karişım oluşturduğu ve karişım oluştururken herbir bileşenin düzenli olarak eriyip katılaştığı karişımdır. Ötektik karişımın erime noktası içerdiği bileşenlerin ikisinden de daha düşüktür. Ötektik karişımlar farklı molekül ağırlıklı FDMler kullanılıp belirli mol ve ktle oranında ilave edilmesiyle hazırlanabilmektedir. Tablo 2.6’da ötektik yağ asitleri karişımlarının bileşim oranlarının yanısıra erime sıcaklıkları ve erime ısıları da verilmektedir [55] .

Çizelge 2.6 : Bazı yağ asitlerinin ötektik karişımları ve zellikleri

Yağ Asidi Karişımı	Bileşim Oranı (% wt)	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Isısı (J/g)
Kaprik - Palmitik	75,2 – 24,8	22,1	152
Kaprik - Stearik	86,6 – 13,4	26,8	160
Laurik - Miristik	62,6 – 37,4	32,6	156
Laurik - Palmitik	64,0 – 36,0	32,8	165
Laurik - Stearik	75,5 – 24,5	37,3	171
Miristik - Palmitik	51,0 – 49,0	42,6	169,7
Miristik - Stearik	65,7 – 34,3	44,2	181
Palmitik - Stearik	64,9 – 35,1	52,3	181,7

İdeal FDM, istenilen termofiziksel, kinetik ve kimyasal özelliklere bağlı olarak bazı kriterleri karşılamalıdır [11,56,57]:

Termal zellikler:

- ✓ İstenilen alışma aralığında erime sıcaklığı,
- ✓ Birim hacim başına yüksek faz geçiş gizli ısısı,
- ✓ İlave duyulur ısı depolamasını sağlamak için yüksek bir özgül ısı,
- ✓ Her iki fazın da yüksek termal iletkenliği.

Fiziksel zellikler:

- ✓ Faz değişimi sırasında küçük bir hacim değişikliği,
- ✓ çalışma sıcaklığında düşük buhar basıncı,
- ✓ Uygun faz dengesi,
- ✓ FDMnin düzenli erime ve katılaşma davranışı göstermesi,
- ✓ Yüksek yoğunluk.

Kinetik özellikler:

- ✓ Aşırı soğuma göstermemesi,
- ✓ Yüksek çekirdeklenme hızı,
- ✓ Yeterli kristalleşme, kristal büyüme, hızı.

Kimyasal özellikler:

- ✓ Uzun süreli kimyasal kararlılık,
- ✓ Tamamen tersinir katılaşma/erime çevrimi,
- ✓ İnşaat malzemeleri ile uyumluluk,
- ✓ Kullanılacak malzemeler üzerinde korozyon etkisinin olmaması,
- ✓ Güvenliği sağlamak için toksik, yanıcı ve patlayıcı olmamalıdır.

FDMler, büyük miktarlarda kolaylıkla bulunabilir olmalıdır [57]. Uygulamada, bu kriterlerin büyük bir kısmı çoğu FDM tarafından karşılanmamaktadır. Bununla birlikte, nanomalzemeler de dahil olmak üzere, enerji depolama için yeni geliştirilen malzemelerin tasarımı ve karakterizasyonu ile ilgili son yıllarda kaydedilen ilerleme, kullanım ömrünün genişletilmesi ile performans artırılması için yeni imkanlar yaratılmıştır [11,56,57].

Isı verimliliğini arttırabilmek amacıyla FDM'lerin olası uygulama alanları Tablo 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7 : Termal enerji depolamasında FDM'lerin uygulamaları [48,49]

Kullanım Alanları	
1	Soğutma: Kurulu gücün azaltılması
2	Yiyecek, içecek ve günlük ürünlerin soğutulması
3	Motorların soğutulması: Elektrik ve içten yanmalı motorlar
4	Isıtma ve sıhhi sıcak su
5	Medikal uygulamalar: Kan, organ, ilaç vs. taşınması
6	Binalarda pasif depolama
7	Yaşam alanlarında sıcaklık seviyesini koruma
8	Kimyasal reaksiyonlardaki ekzotermik sıcaklık piklerini düzeltme
9	Güneş enerjisinin termal depolanması
10	Arabalarda termal konfor alanı sağlanması
11	Elektronik cihazların termal korunması
12	Uzay araçlarının termal uygulamaları
13	Sıcak ya da soğuk iklim donanımı
14	Kaldırım ve köprülerde gece buzlanmasını minimize etme
15	Soğutucu yelek ve kask üretimi

2.3 Literatür Çalışmaları

Dinçer ve Rosen'in araştırmalarına göre termal enerji depolama sistemleri enerji tüketimini azaltmak için kullanılabilir. Enerji tasarrufu, yüksek enerji depolama yoğunluğu ve izotermal davranışından dolayı gizli ısı depolama aracılığıyla ısıtma ve/veya soğutma uygulamaları için sağlanabilmektedir [59].

Telkes ve Raymond 1940'larda faz değiştiren malzemelerde gizli ısı depolamayı araştırmaya başladı. Fakat, bu çalışmalar 1970'lerin sonundaki enerji krizine kadar ilgi çekmedi. 1970'lerin sonlarından bu yana gizli ısı depolama sistemleri üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır [60]. 1971'de D.V. Hale, M.J. Hoover ve M.J.O'Neill, "Lunar Roving Vehicle" ve "Skylab" için FDM termal koruma sistemi tasarlamak adına öncü bir araştırma yaptı [61]. Bir diğer önemli araştırma W. Humphries ve E. Griggs tarafından 1977 yılında yayınlandı [62]. Bu yayınlar, 1970'lerin sonundaki küresel enerji krizi doğrultusunda, faz değişimi ile termal enerji depolamanın küçük ölçekli uzay araçları için nasıl uygulandığını ve sonrasında güneş enerjisi sistemleri ve binalar için daha geniş ölçekte uygulanmaya başlandığını gösterdi [63,64].

Uygulama alanlarına bağlı olarak, organik FDM'ler ilk olarak, faz değişim sıcaklıklarına bakılarak seçilmelidir. 15°C'nin altında faz değişimi gösteren malzemeler soğutma uygulamalarında kullanılırken, 90°C'nin üzerinde bir sıcaklıkta faz değiştiren malzemeler absorpsiyonlu soğutma cihazları için kullanılırlar. 18-65°C civarında faz değişimi gösteren organik FDM'ler ve karışımları, tekstil sektöründe ve binalarda termal konfor uygulamaları için uygundur [65]. Son 25 yılda, FDM'ler ile ilgili farklı literatür incelendiğinde, 190'dan fazla araştırma makalesi yayınlandığı görülmüştür. FDM'ler üzerine yayınlanan en eski değerlendirmeler A. Abhat'a aittir. Abhat, gizli ısı depolama sistemleri için erime sıcaklıkları 0-120°C olan olası malzemeleri araştırdı. Bu çalışmada, faz değiştiren malzemeler, parafinler, yağ asitleri, inorganik tuz hidratları ve ötektik bileşikler olarak sınıflandırılmıştır. Faz değiştiren malzemelerin erime ve donma davranışları, özellikle diferansiyel taramalı kalorimetre (DTA) yöntemi ile araştırılmıştır [9].

Zalba ve arkadaşlarının yaptığı incelemede, Abhat tarafından önerilen FDM'lerin sınıflandırılması tartışıldı. Ticari ve ticari olmayan FDM'lerin termofiziksel özellikleri, ısı transfer analizi ve farklı termal enerji depolama uygulamaları ile birlikte verilmiştir [48].

Faz değiştiren malzemeler ile termal enerji depolama ve uygulamaları üzerine yapılan en son alışmalar Sharma ve arkadaşları tarafından gerçekleştirildi. Bu çalışmalarda; faz değiştiren malzemelerin sınıflandırılması, FDM’lerin gizli erime ısısı ve erime sıcaklıklarını lme teknikleri, güneş enerjili su ısıtma sistemleri, güneş enerjili hava ısıtma sistemleri, güneş ocakları, sera ve bina uygulamaları gibi termal enerji depolama sistemleri incelendi [11]. Öztürk’un yaptığı deneysel çalışmada, sera ısıtmasında güneş enerjisini depolamak için FDM olarak 6 ton parafin kullanıldı. Bu çalışmada, sistem verimliliği için, enerji ve enerjinin kullanılabilir hale getirilen kısmının (ekserji) analizleri yapıldı [20].

Faz değiştiren malzemelerin termal dayanıklılıkları üzerine literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Porisini yaptığı çalışmalarda ticari olarak kullanılan Glaubert tuzu ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 1/2\text{NaCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NaOH} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ tuz hidratlarının termal dayanıklılık testlerini gerçekleştirmiş ve 5650 termal çevrim sonucunda tuz hidratların karakterizasyon testlerini yapmıştır [66].

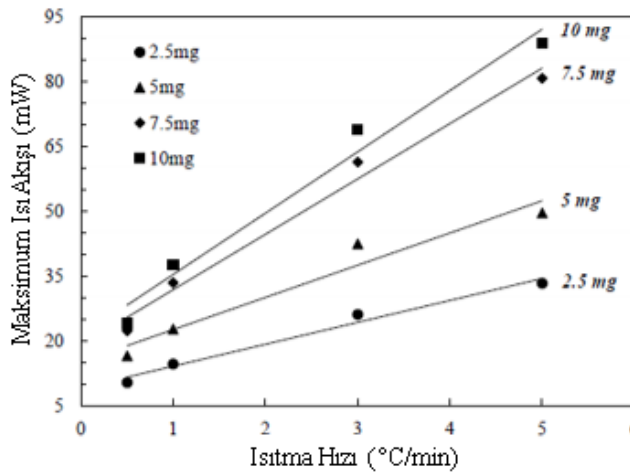
Sarı ve arkadaşları tektik FDM’ler üzerine yaptıkları çalışmalarda 360 tekrarlı çevrim testi sonucunda; hazırladıkları laurik asit-palmitik asit (%75,5-24,5), miristik asit-palmitik asit (%58-42) ve palmitik asit-stearik asit (%64,2-35,8) tektik karışımlarını incelemiştir [67]. Karaipekli ve arkadaşları kaprik asit-stearik asit (%83-17) karışımının hazırlanması ve DTA analizi yardımıyla termal dayanıklılık, termal özelliklerinin belirlenmesi üzerine odaklanmıştır. 5000 çevrim sonunda, KA-SA karışımının faz değişim sıcaklıkları ve gizli ısıları üzerindeki değişimlerin düzensiz olduğu sonucuna varmışlardır [68]. Sharma ve Shukla farklı yüzdelerde kaprik asit içerikli laurik asit, miristik asit, palmitik asit ve stearik asit ikili karışımları hazırlayarak 1200 termal çevrim testi sonucunda termal dayanıklılıklarını incelemiştir [69].

Rami Mohammad’ın “Termal enerji depolama için faz değiştiren malzemelerin termal karakterizasyonu” üzerine yaptığı yüksek lisans çalışmasında optimum ölçüm koşullarını belirlemek adına farklı ısıtma hızlarında ve örnek ağırlıklarında DTA lmleri alınmıştır. Düşük ısıtma hızları olan $0,5^\circ\text{C}/\text{dk}$ ve $1^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızları, faz değişim sıcaklığını belirlemek için iyi bir ayırma duyarlılığı sağlasa da özellikle 2,5 mg gibi küçük örnek ağırlıkları için gizli ısı ölçümlerinin hassasiyeti daha düşüktür. Artan ısıtma hızı veya numune ağırlığı ile gizli ısı hassasiyetindeki artış, sinyal gürültüsündeki çok küçük bir artışla ilişkili daha büyük bir ısı akış sinyalinden

kaynaklanır. Bu nedenle, ideal ısıtma hızını ve numune ağırlığını belirlemek, aynı anda hem yüksek hassasiyet hem de ayırma duyarlılığı sağlamak için önemlidir. Artan ısıtma hızı veya numune ağırlığı ile numunelerin erime sıcaklıkları önemli bir derecede artmaktadır. Örneğin; 2,5 mg kütleli kaprik asitin erime sıcaklığı 3 °C/dk ısıtma hızı için 30,64 °C gözlenmiş ve daha yüksek numune ağırlıklı ölçümlerde (5 mg, 7,5 mg ve 10 mg) bu değerler sırasıyla 31,10°C, 31,82°C ve 32,10°C'lere kaymıştır [70].

Ayrıca diğer bir çalışmada S.O. Kasap [71], ısıtma hızları veya numune ağırlıkları ile erime entalpilerinin artışının, cihaz hassasiyeti ve ayırım duyarlılığından kaynaklandığını gözlemlemiştir. Sıcaklık gradyanının numune üzerinden geliştirildiği ve iletim yoluyla aktarılan ısı hızının dikkate alınması önerildiği için çok fazla numune ağırlığı ve yüksek ısıtma hızları istenmemektedir.

DTA hassasiyeti, pik yüksekliğine karşılık gelen ısı akışı değeri ile ifade edilebilmektedir [70,72]. Isıtma hızı ve örnek ağırlığının DTA hassasiyeti ve ayırım duyarlılığına etkisi aşağıdaki Şekil 2.5 ile doğrulanmıştır [70].



Şekil 2.5 : Miristik asitin farklı numune ağırlıkları ve ısıtma oranları için maksimum ısı akışı

Literatürde, atık ısıdan yararlanmak için gizli ısı depolama ile ilgili birkaç çalışma bulunmaktadır. Gu ve arkadaşları, ev tipi sıcak suyu ısıtmak için kullanılan klima sisteminden çıkan atık ısıyı geri kazanım için FDM geliştirdi. Bu çalışmada, klima sistemi için atık ısının çıkış sıcaklığı yaklaşık 35-45°C'dir. Teknik kalite paraffin vaks ve laurik asit-sıvı paraffin karışımları FDM olarak kullanıldı [73].

Ev aletleri için FDM uygulamalarında gizli ısı depolanması üzerine literatürde bulunan az sayıda çalışma, buzdolabı ve derin dondurucular üzerinedir. FDM'lerin bulaşık ve çamaşır makinelerinde kullanımına ilişkin birkaç patent de bulunmaktadır. Azzouz ve arkadaşları FDM kullanarak buzdolaplarında enerji verimliliğini arttırmayı önerdi. Evaporatör sıcaklığının, buzdolabı evaporatörüne yakın bir FDM depolama birimi eklenerek kontrol edilebileceği gösterildi [74].

Longardner ve arkadaşlarının patentinde, bulaşık ve çamaşır makinesi uygulamaları için, bir FDM ısı değiştirici (eşanjör) tasarımı yayınlandı. İki silindirik hazne içeren ısı değiştiricinin FDM'li iç haznesinin, akışkandan elde edilen atık ısıyı dış haznede depolaması amaçlanmıştır [75]. Werner tarafından hazırlana patentte, bulaşık makinesinin kurutma performansını arttırmak amacıyla FDM kullanıldı. Bu patentte, kurutma işlemindeki nemli sıcak havanın atık ısısı, bir FDM'li ısı değiştirici aracılığıyla geri kazanılmıştır [76].

Gök ve arkadaşları, ev aletlerinde açığa çıkan atık ısının farklı kaynaklarda depolanma potansiyelini araştırmıştır. Bu amaç doğrultusunda, atık ısının sıcaklığında eriyen faz değiştiren malzemeler geliştirilmiştir [77].

Literatürdeki araştırmalarda, parafin gibi organik FDMlerin düşük ısı iletkenliğe sahip olmasının önemli bir dezavantaja yol açtığı gözlenmiştir. Isıl iletkenliği arttırmak amacıyla birçok farklı yöntem önerilmektedir. Bir yöntemde, parafin, iyi termal iletkenlik ve emici özelliklere sahip olan genişlemiş (expand) grafitin porlarına yerleştirilmiştir [78,79].

Halime Paksoy ve Nurten Sahan yaptıkları çalışmada; T_m'si 56-58°C olan parafine %10 nano magnetit katarak nano kompozit elde etmişler ve bunun sonucunda parafinin termal depolama kapasitesini %20 oranında arttırmışlardır. İlave sonucunda parafinin gizli ısı değeri 119 J/g'dan 144 J/g'a artmıştır [80].

Cabeza ve ark. (2002)'ın, FDM olarak su/buz ile çalışan bir soğutma sisteminde ısı transferini arttırabilmek için üç farklı zenginleştirme metodu (paslanmaz çelik, bakır ve FDM-Grafit kompoziti) uyguladıkları çalışmaları vardır. Paslanmaz çelik parçaların FDM içerisine ilave edilmesi ile ısı akışının önemli derecede değişmediği, bakır parçalar ile aynı işlem tekrarlandığında özellikle erime esnasında ısı transferinde önemli miktarda zenginleşme sağlandığı fakat grafit kompozit karışımların kullanılması sayesinde bakır ile elde edilen ısı transfer oranından daha büyük oranda zenginleşme sağlandığı sonucunu elde etmişlerdir. FDM içerisine

sadece yüksek iletkenlikli metal parçaların (bakır ve grafit matriks) ilavesinin ısı transferi üzerinde etki meydana getirdiği sonucuna vardılar [81].

Karaman ve arkadaşları polietilen glikol (PEG)/diatomit kompozitlerine sırasıyla ağırlıkça %3, %5, %8 ve %10 oranlarında genişmiş grafit (GG) katkısı yapmışlardır. GG katkılı ve katkısız kompozitlerin erime ve donma zamanları karşılaştırılarak termal iletkenliklerindeki artışlar doğrulanmıştır. %10 GG katkısı ile 0,32 W/mK olan termal iletim katsayısı 0,67 W/mK'e yükseltilmiştir [82].

Sarı ve Karaipekli erimiş FDM'nin akmasını önlemek amacıyla %55 genişmiş perlit (GP) içeren kaprik asit/GP kompozitleri geliştirmişlerdir. Kompozitlerin termal iletkenliklerini geliştirmek için %10 GG katkısı yapmış ve sonucunda %64 oranında iyileşme elde etmişlerdir. Bu kompozitlerin 5000 termal çevrim sonucunda kimyasal dayanıklılıkları iyidir [83]. Yaptıkları bir diğer çalışmada %55 GP kullanarak kaprik ve miristik asit kompozitleri hazırlamış, %10 GG ilavesi ile %58 oranında termal iletkenlik iyileşmesi sağlamışlardır [84]. Yine kaprik-miristik asit ile yaptıkları çalışmalarda bu kez vermikülit kullanarak kararlı formda bir kompozit elde etmiş ve %2 GG katkısı sonucunda kompozitin ısı iletim katsayısını %85 oranında arttırmışlardır [85]. Alkan ile yaptıkları çalışmada laurik asit/%60 GP/%10 GG kompoziti ile %86 iyileştirme sağlamışlardır [86].

Jiao, Ji ve Fang yaptıkları çalışmalarda farklı bileşimlerde laurik asit-stearik asit kompozitleri hazırlamış, LA-SA (7:3) kompozitinin iyi bir gizli ısı depolama malzemesi olduğunu belirtmişlerdir. Kararlı formda FDM eldesi için inorganik destek malzemesi olarak genişmiş perlit kullanmışlardır [87].

Harikrishnan ve arkadaşları, ana malzeme olarak sodyum dodesilbenzen sülfonat (SDBS) paketleme ajanı ile laurik-stearik asit (70:30) karışımını kullanıp, katkı olarak TiO_2 , ZnO ve CuO nanopartiküllerini tercih etmişlerdir. %1 oranında yapılan TiO_2 , ZnO ve CuO nanopartikül ilavesi sonucunda numunelerin termal iletkenlikleri sırasıyla %34,85, %46,97 ve %62,12 oranında arttırılmıştır [88].

R. Mohammad'ın yüksek lisans çalışmasında yaptığı diğer bir inceleme FDM'lerin termal performanslarını geliştirmek üzerinedir. Bu amaç doğrultusunda yüksek termal iletkenliğe ve özgün yapıya sahip olan nano grafen yassı parçacıklar (NGP) FDM'ye farklı miktarlarda ilave edilmiş ve %10 NGP ilavesi ile; termal iletkenlik %97,7, katı fazdaki özgül ısı kapasitesi %42, sıvı fazdaki özgül ısı kapasitesi ise %52 arttırılmıştır. Bu tür nano katkılar kullanıldığı durumlarda genellikle meydana gelen katkıların dibe çökme problemi, jelleştirici/yoğunlaştırıcı bir malzeme olan metil

hidroksietil selüloz (MHE-S) ilavesi ile aşılmıştır. Fakat FDM karışımına herhangi bir katkı eklendiğinde, FDMlerin ölçülen gizli ısı değerlerinin azalması beklenir. Çünkü; bu ilave malzemeler tüm FDM karışımı içerisinde belirli bir kütle fraksiyonu kaplar ve termal enerjinin gizli ısı olarak soğurulmasından sorumlu olan FDMlerin toplam kütle içerisindeki yüzdesi azalmaktadır. Gizli ısı değerlerindeki bu azalmanın sonucu olarak, toplam termal enerji depolama değerlerinin de aynı miktarda azalması beklenir. Fakat,duyulur ısıdaki artışlar sayesinde toplam TED üzerine etkileri ihmal edilebilmektedir [70].





3. MATERYALLER VE METODLAR

3.1 Malzemeler

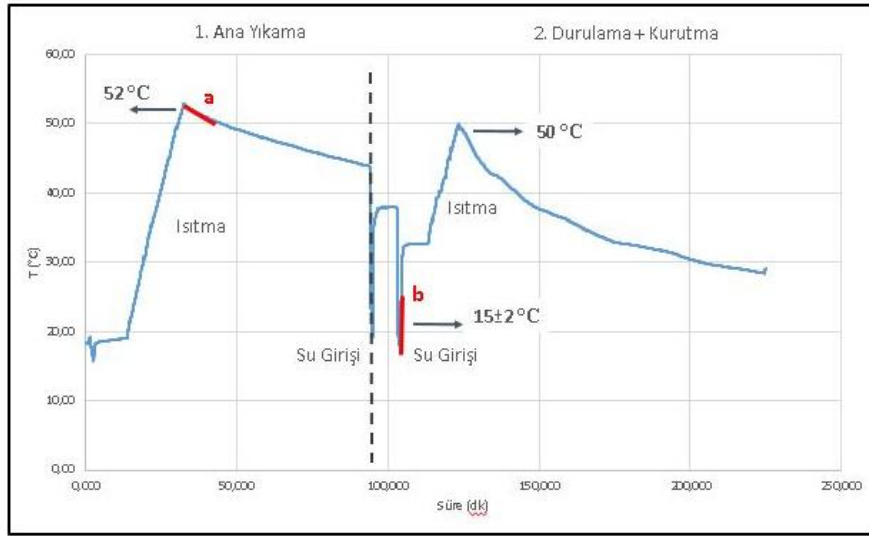
Bu araştırmada, FDM formülasyonları 4 farklı grup altında toplanmıştır. FDM formülasyonlarından birinci grup yağ asitleri, ikinci grup polietilen glikoller (PEG), üçüncü grup ise tuz hidrat kullanılarak hazırlanmıştır. Son grup altında da ısı iletim katsayısını arttırmak ve daha efektif ısı depolayan FDM eldesi amacıyla PEG/grafit ve yağ asidi/grafit formülasyonları yapılmıştır.

Deneysel çalışmaların ilk ayağı olan yağ asidi karışımları hazırlamada farklı molekül ağırlıklı altı farklı yağ asidi kullanılmıştır. Karışımlar bulaşık makinasının çalışma sıcaklıklarına uygun olacak şekilde (60/15 °C) erime sıcaklıkları dikkate alınarak sentezlenmiştir. Ek olarak, beyaz eşya uygulamalarında uygunluğunu denetlemek için üç farklı polietilen glikol kullanılarak alternatif organik FDM karışımları ve inorganik tuz hidrat karışımları hazırlanmıştır. Bu amaçlar doğrultusunda; saf yağ asidi olarak kaprilik asit (>99%, Merck), laktik asit (>99%, Merck), kaprik asit (>99%, Merck), laurik asit (>99%, Merck), palmitik asit (>99%, Merck) ve stearik asit (>99%, Merck), saf polietilen glikol olarak PEG300 (>90%, Tekkim), PEG400 (>90%, Tekkim) ve PEG1500 (>90%, Tekkim), tuz hidrat olarak ise glauber C tuzu (>90%, Alkim) ve glauber D tuzu (>90%, Alkim) kullanılmıştır. Glauber tuzu sodyumsülfat dekahidrat olarak da isimlendirilmektedir. Tuz hidrat karışımlarında uyumlaştırıcı olarak yoğunlaştırıcı ajan (>90%, LGChem) ve çekirdeklendirici ajan (>90%, Eti Maden) kullanılmıştır.

Saf yağ asitleri, PEGler ve tuz hidratlarının faz değiştirme sıcaklıkları ve entalpi değerleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Malzemelerin bazıları geniş sıcaklık aralıklarında faz değişimi göstermektedirler. Ayrıca bazı formülasyonların iki aşamalı faz değişimi vardır, bu değerler T_{erime_0} ve T_{donma_0} olarak ilgili sütunda sunulmuştur.

3.1.1 Faz değişim sıcaklığı belirleme

Atık ısı depolama ve geri kazanım sıcaklıklarını belirlemek amacıyla, bulaşık makinesinin yıkama çevrimleri ve sıcaklık aralıkları Şekil 3.1’de sunulmuştur. Ana yıkama çevriminde sisteme yüklenen 3,2 lt su yıkama adımı için 52°C’ye ısıtılır ve ilk birkaç dk içerisinde sıcaklık 43-44 °C’lere düşmektedir. Bulaşık makinesinde birinci durulama suyu soğuk olarak kullanılmaktadır ve çok fazla kir içermektedir. Normal bir bulaşık makinesi çevriminde, ikinci durulama adımında şebekeden alınan 15±2°C’lik 3,2 lt su, kullanılmadan önce 50 °C’lere kadar bir sıcaklığa ısı değiştirici kullanılarak ısıtılmaktadır. Bu sıcaklığa çıkılmasının amacı makine içerisinde kullanılan yüklerin kurutma performanslarını arttırmaktır. Ana yıkama suyundan depolanan atık ısı, ikinci durulama çevriminde 3,2 lt şebeke suyunun ısıtılması için sarfedilen enerji tüketimini azaltmak amacıyla kullanılacaktır. Bulaşık makinesinin yıkama çevriminde atık ısının geri kazanımının sağlanacağı alan Şekil 3.1’de “b” olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : Bulaşık makinesi yıkama çevrimlerinin sıcaklık-zaman diyagramı (a: atık ısı depolama, b: atık ısı geri kazanımı)

3.1.2 FDM seçimi

TED sistemleri için, FDM malzemelerinin faz dönüşümünü tamamlaması önemlidir. Diğer bir deyişle, faz değiştirme işlemi tamamlanmazsa, sistem erime ısısının tamamını serbest bırakmayacak veya depolayamayacaktır. Bu nedenle, faz dönüşümünün erime sıcaklık aralığı, bir TED sisteminde FDM performansının belirlenmesinde en önemli parametrelerden biridir [70]. Bu nedenle hem DTA

ölçümlerinde sıcaklık aralığı belirlemede hem de deney düzeneğine uygun FDM seçiminde faz dönüşümünün tamamlanacağı aralık belirleyici etken olmuştur. Aşağıdaki tabloda faz dönüşüm sıcaklığı (T_{erime}) değerleri ve gizli erime ısısı değerleri ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Kullanılan FDMlerin erime faz değişimi karakteristikler

Kimyasal Adı	T_{erime} (°C)	Erime Entalpisi (J/g)
PEG300	-24,81	47,28
PEG400	-3,41	54,74
PEG1500	39,10	153
Kaprilik Asit	15	138,5
Laktik Asit	18	113,8
Kaprik Asit	31,02	158,8
Laurik Asit	43,84	188,6
Palmitik Asit	62,20	211,8
Stearik Asit	67,93	199,43
Glaubert C	31,68	118,9
Glaubert D	32,23	110,5

Erime sıcaklık aralığı dar olan FDMler daha iyi termal performansa sahiptir. Çünkü; bu FDMler daha küçük sıcaklık aralığında tamamen eriyebilir ve gizli erime ısını depolayabilirler [70].

Özgül ısı kapasitesi, duyulur ısı prosesi (faz değişiminden önce ve sonra) sırasında termal enerji depolamasını tanımlarken önemli bir parametredir. FDMlerin özgül ısı kapasiteleri DTA analizi yoluyla belirlenmiştir. Malzemelerin faz geçişi öncesi $C_p^{katı}$, faz geçişinden sonra ise $C_p^{sıvı}$ değerleri modulated DTA programı (MSDS) kullanılarak ölçülmüştür. Faz geçişi sırasında elde edilen eğrinin altında kalan alandan yararlanılarak gizli erime ısısı değerleri (LH) hesaplanmaktadır. C_p ve gizli erime ısısı değerleri için elde edilen deneysel sonuçlar aşağıdaki Tablo 3.2’de verilmiştir.

Genel olarak, ideal FDMleri kullanan ısı depolama sistemleri üç ayrı basamak üzerinden gerçekleşir. İlk olarak, sıcaklık, sistemin başlangıç sıcaklığına kadar duyulur ısıtma yoluyla eşit bir hızda yükseltilir. Sıcaklık erime sıcaklığına ulaştığında, malzeme katıdan sıvıya faz değiştirirken, gizli erime ısını depolayana kadar sıcaklık artışı göstermez. Bununla birlikte, asıl FDMler tek bir sıcaklığa sahip olmak yerine çok dar bir faz dönüşüm sıcaklık aralığına sahiptir. Faz geçişi sırasında

çok küçük bir artış gözlenir, çünkü; bu enerjinin çoğu FDMlerin sıcaklığını arttırmak yerine gizli ısı yoluyla onların moleküler veya atomik bağlarını kırmak için kullanılır [89]. Başka bir deyişle, faz geçişi sırasında, enerji, sıcaklık artışı yerine FDMlerin bağ yapısında depolanır.

Çizelge 3.2 : FDMlerin özgül ısı kapasitesi ve gizli erime ısıları değerleri

Kimyasal Adı	$C_p^{katı}$ (J/g°C)	$C_p^{sıvı}$ (J/g°C)	LH (J/g)
PEG300	1,163	3,170	47,28
PEG400	1,549	2,995	54,74
PEG1500	1,989	2,327	153
Kaprilik Asit	2,255	3,484	138,5
Laktik Asit	2,971	3,516	113,8
Kaprik Asit	2,605	3,620	158,8
Laurik Asit	2,063	3,003	188,6
Palmitik Asit	1,984	2,586	211,8
Stearik Asit	2,329	2,704	199,43
Croda_21	1,938	2,134	203,2
Croda_29	2,425	2,459	194,9
Glaubert	4,273	4,401	110,5

Malzeme, maksimum depolama kapasitesini (erime gizli ısıları) depoladığında tamamen eriyik hale gelmektedir. Sıcaklık, FDMnin özgül ısıları ile orantılı bir hızda düzgün bir şekilde tekrar yükseldiğinde, verilen ilave ısı, sıvı fazda duyulur ısı olarak depolanır. Bu yüzden, TED sistemlerinde depolanan enerjinin toplam miktarı;

$$Q = [\int_{T_1}^{T_e} C_{p_{katı}} \times dT + \int_{T_e}^{T_2} C_{p_{sıvı}} \times dT] \quad (3.1)$$

Kullanılan FDM'leri seçerken dikkate alınması gereken kriterler ve malzeme özellikleri aşağıdaki gibidir [9];

- Erime noktası,
- Gizli ısı,
- Termal kararlılık,
- Kimyasal dayanım,
- Toksik etki,
- Korozyon etki,
- Maliyet.

Şekil 3.1’de gösterildiği gibi a veya b sıcaklık aralıklarında faz değiştiren FDMler ve bulaşık makinesindeki atık ısıyı depolama için yüksek depolama kapasitesine sahip malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaç doğrultusunda 25°C–40°C aralığında faz değiştiren FDMler araştırılmıştır. Bu sıcaklık aralığında faz değiştiren FDMler içerisinde yağ asitleri ve PEGlerin ötektik karışımları, tuz hidrat formülasyonları seçilmiştir. Tuz hidratların düzensiz erime, faz ayrışması ve aşırı soğuma gibi problemleri eklenen ajanlar sayesinde elimine edilmiştir. Fakat yağ asitleri ve tuz hidratları korozif etkileri nedeniyle çeşitli dezavantajlara sahiptir. PEGlerin ötektik karışımları; yüksek depolama kapasiteleri, termal ve kimyasal stabiliteleri, toksik ve korozif olmayan yapıları gibi avantajlara sahip oldukları için bu sistemde birincil önceliğe sahiptirler.

Bulaşık makinelerinin atık ısı sıcaklıklarına göre cihazda kullanıma en uygun erime sıcaklığına sahip FDM tespiti için yapılan prototip içerisinde aşağıdaki ticari FDM’ler test edilmiştir.

- Croda-A ($T_e=21^\circ\text{C}$) – Croda Europe Ltd.
- Croda-B ($T_e=29^\circ\text{C}$) – Croda Europe Ltd.
- PEG600 ($T_e=18^\circ\text{C}$) – Tekkim
- Laktik asit ($T_e=18^\circ\text{C}$) – Merck
- Kaprik asit ($T_e=31^\circ\text{C}$) – Merck
- 1-Tetradekanol ($T_e=38^\circ\text{C}$) – Merck

3.2 Karışımların Hazırlanması

Yağ asitleri, PEGler ve tuz hidratlarının karışımları farklı yüzdeler kullanılarak hazırlanmıştır.

3.2.1 Yağ asidi karışımlarının hazırlanması

Farklı yüzdelerde kaprilik asit, laktik asit, kaprik asit, laurik asit, palmitik asit ve stearik asit içeren toplam 26 adet yağ asidi ötektik karışımı sentezlenmiştir.

Tablo 3.3’te verilen karışımların bileşimleri, saf yağ asitlerinin faz değişim sıcaklıkları dikkate alınarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.3 : Yağ Asidi formülasyonları

Kod no	Bileşim (w%)
YA_1	%60 Kaprik Asit - %40 Laktik Asit
YA_2	%75 Kaprik Asit - %25 Laktik Asit
YA_3	%50 Kaprik Asit - %50 Laktik Asit
YA_4	%65 Kaprik Asit - %35 Laktik Asit
YA_5	%80 Kaprik Asit - %20 Laktik Asit
YA_6	%75 Laktik Asit - %25 Palmitik Asit
YA_7	%70 Laktik Asit - %30 Palmitik Asit
YA_8	%60 Laktik Asit - %40 Palmitik Asit
YA_9	%50 Laktik Asit - %50 Palmitik Asit
YA_10	%60 Palmitik Asit - %40 Stearik Asit
YA_11	%64,20 Palmitik Asit - %35,8 Stearik Asit
YA_12	%75,2 Kaprik Asit - %24,8 Palmitik Asit
YA_13	%80 Kaprik Asit - %20 Palmitik Asit
YA_14	%89 Kaprik Asit - %11 Palmitik Asit
YA_15	%20 Kaprik Asit - %80 Stearik Asit
YA_16	%70 Kaprik Asit - %30 Stearik Asit
YA_17	%83 Kaprik Asit - %17 Stearik Asit
YA_18	%90 Kaprilik Asit - %10 Stearik Asit
YA_19	%85 Kaprilik Asit - %15 Stearik Asit
YA_20	%80 Kaprilik Asit - %20 Stearik Asit
YA_21	%70 Kaprilik Asit - %30 Stearik Asit
YA_22	%60 Kaprilik Asit - %40 Stearik Asit
YA_23	%74 Laurik Asit - %26 Palmitik Asit
YA_24	%70 Laurik Asit - %30 Palmitik Asit
YA_25	%64 Laurik Asit - %36 Palmitik Asit
YA_26	%54 Laurik Asit - %46 Palmitik Asit

3.2.2 Polietilen glikol karışımlarının hazırlanması

Farklı yüzdelerde PEG300, PEG400 ve PEG1500 içeren toplam 10 adet polietilen glikol karışımı sentezlenmiştir. Karışımların bileşimleri Tablo 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4 : PEG formülasyonları

Kod no	Bileşim (w%)
PEG_1	%40 PEG400 - %60 PEG1500
PEG_2	%50 PEG400 - %50 PEG1500
PEG_3	%60 PEG400 - %40 PEG1500
PEG_4	%75 PEG300 - %25 PEG1500
PEG_5	%65 PEG300 - %35 PEG1500
PEG_6	%60 PEG300 - %40 PEG1500
PEG_7	%90 PEG400 - %10 PEG1500
PEG_8	%80 PEG400 - %20 PEG1500
PEG_9	%90 PEG300 - %10 PEG1500
PEG_10	%80 PEG300 - %20 PEG1500

3.2.3 Tuz hidrat karışımlarının hazırlanması

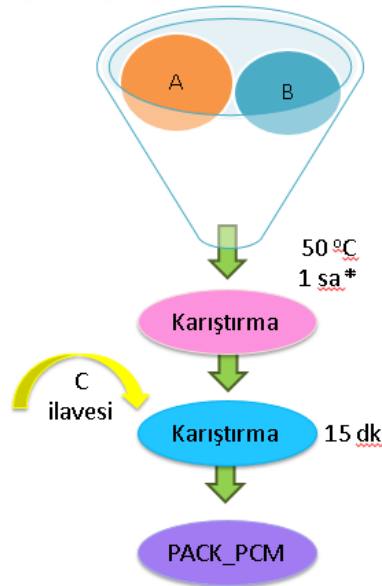
Tablo 3.1’de verilen DTA sonuçları ele alındığında glauber tuzunun erime ve donma sıcaklıkları arasında çok büyük farklar olduğu gözlenmiştir. Erime ve donma sıcaklıkları arasındaki bu yüksek farkın aşırı soğumadan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Isıtma sırasında glauber tuzunda 30 °C civarında gözlenen faz ayrışması çeşitli ajanlar ilavesi ile önlenmiştir. Bu çalışmada aşırı soğuma önleyici olarak çekirdeklendirici ajan, faz ayrışmasını minimize etme amacıyla da yoğunlaştırıcı/uyumlaştırıcı ajan kullanılmıştır.

Glauber tuzu ve çekirdeklendirici ajan hesaplanan miktarlarda tartılarak beher içerisine konulur. 50-55°C sıcaklık aralığında ısıtıcı karıştırıcı kullanılarak tuz ve çekirdeklendirici ajanın homojen olarak karışması sağlanır. Faz ayrışması (Şekil 3.3) gözlendikten sonra karışım içerisine yoğunlaştırıcı ilavesi yapılarak manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Yoğunlaşma sağlandıktan sonra karıştırma işlemi bitirilir. Sentez basamakları Şekil 3.2’deki gibidir.

A: Tuz Hidrat

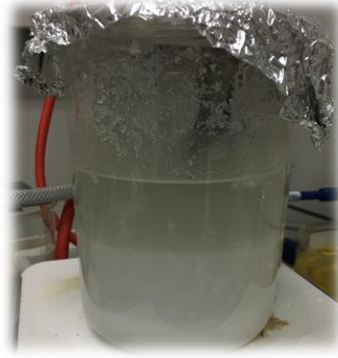
B: Çekirdeklendirici Ajan

C: Yoğunlaştırıcı Ajan’dır.

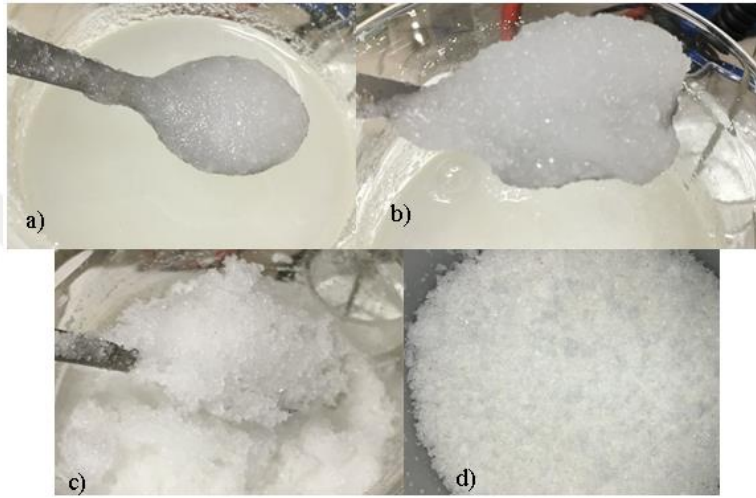


Şekil 3.2 : Tuz hidrat karışımları için akım şeması

Aşağıdaki Şekil 3.4 yoğunlaştırıcı ilavesinin formülasyonda meydana getirdiği değişimi göstermektedir.



Şekil 3.3 : Tuz hidratlarda meydana gelen faz ayrışması problemi



Şekil 3.4 : a) Yoğunlaştırıcı ilavesinden önce, Yoğunlaştırıcı ilavesinden b) 1,2 dk sonra, c) 5,7 dk sonra, d) Son kuru hal

Farklı yüzdelerde çekirdeklendirici ve uyumlaştırıcı/yoğunlaştırıcı ajan içeren 8 adet tuz hidrat formülasyonu sentezlenmiş ve bileşimleri Tablo 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Tuz hidrat formülasyonları

Kod	Tuz Hidrat Bileşim oranı (%w)	Çekirdeklendirici Ajan Oranı (%w)	Yoğunlaştırıcı Ajan Oranı (%w)
TH_1	94 C	3	3
TH_2	94 D	3	3
TH_3	92 C	5	3
TH_4	92 D	5	3
TH_5	91,5 C	5,5	3
TH_6	91,5 D	5,5	3
TH_7	90 C	7	3
TH_8	90 D	7	3

3.3 Termal Performansı Geliştirilmiş Karışımların Hazırlanması

Bu çalışmada, inorganik tuzlara ve yağ asitlerine oranla düşük termal iletkenlik dezavantajına sahip olan polietilen glikoller malzeme olarak seçilmiştir. FDMlerin termal performanslarının geliştirilmesi amacıyla yüksek iletkenlikli grafit katkı formülasyonlar geliştirilmiştir.

Çizelge 3.6 : Termal performansı geliştirilmiş formülasyonlar

Kod no	Bileşim (w%)
PEG_1/GF	%40 PEG400 - %60 PEG1500 + %1 GF
PEG_6/GF	%60 PEG300 - %40 PEG1500 + %1 GF

3.4 Karışımların Hazırlanması

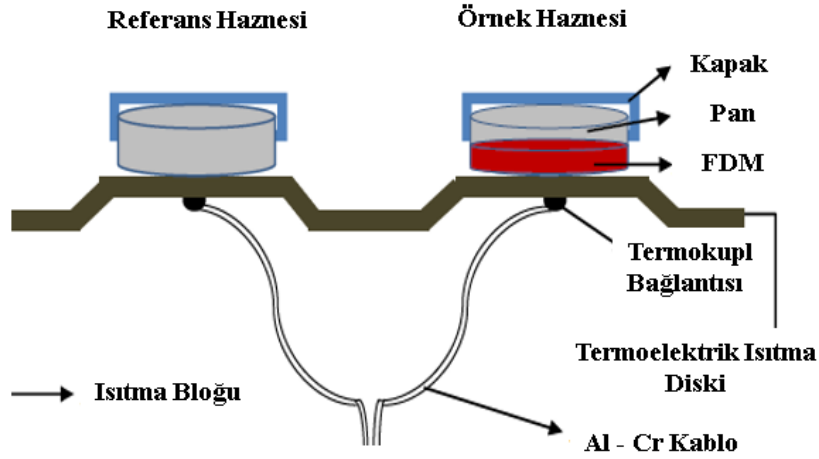
3.4.1 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DTA)

FDMlerin termal analizi için TA-Instruments DSC Q200 kullanılmıştır. DTA ölçümleri inert azot atmosferi altında 50 ml/dakika akış hızında gerçekleştirildi. Tüm DTA termal analizleri, 2°C/dk ısıtma ve soğutma hızında gerçekleştirildi. İyi ve doğru ölçümler elde etmek amacıyla FDM formülasyonlarının termal analizleri için sıcaklık genellikle, geniş bir tarama aralığında (-35°C ile 80°C arasında) değiştirilmiştir.

Cihazın ısı akış kalibrasyonu indiyum referansı ile gerçekleştirilmiş, sıcaklık kalibrasyonu ise indiyum ve çinko referansları ile gerçekleştirilmiştir. Safır, özgül ısı analizi için ısı ve sıcaklık kalibrasyonlarını takiben dahili referans olarak kullanılmıştır. Analizler sırasında, Tzero Aluminum Hermetik pan ve kapaklar kullanılmıştır. Ayrıca, FDMlerin termal özellikleri, DTA programının ikinci ısıl çevrimleri baz alınarak değerlendirilmiştir.

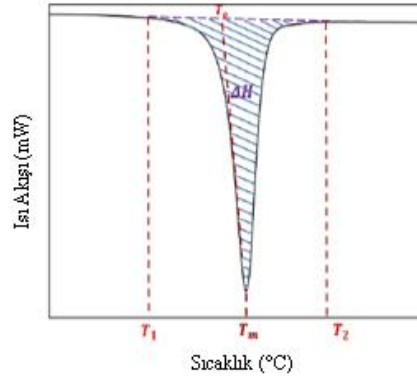
DTA analizleri yardımıyla, erime ve donma sıcaklıkları, erime ve donma gizli ısıları ve hızlandırılmış çevrim (ömür) testlerinden sonra termal performanstaki değişiklikler Arçelik A.Ş. Merkez Ar-Ge Malzeme Teknolojileri Departmanı'nda belirlenmiştir. Araştırmada sunulan her bir DTA sonucu, ondalık sistemdeki sapmaları en aza indirgeyebilmek için en az iki kez ölçüm alınarak hesaplanmıştır.

DTA analizlerinde sistem, boş yani referans pan ile numune içeren panın sıcaklığını arttırmak için gerekli ısı miktarlarındaki farkı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçmektedir. Tipik bir DTA haznesinin şematik gösterimi Şekil 3.5'te gösterilmektedir [70].



Şekil 3.5 : Tipik bir DTA haznesinin şematik gösterimi

Dönüşüm gibi termal olaylar sırasında, referans panın sıcaklığını korumak için numunenin bulunduğu kaba veya numune kabından sistem radyal olarak aktarılır. DTA, numune ve referans sıcaklıklarını termokupl (ısı sensörü) bağlantıları ile ölçmektedir. Termokupllar bir sıcaklık farkı algıladığında, örnek ve referanstan soğuk olanın sıcaklığı diğeri ile aynı seviyeye gelecek miktarda ısı verilir. Numune sıcaklığı referans pandan daha yüksekse termokuplların çıkış elektriksel potansiyeli pozitifken, referans panın sıcaklığı numuneninkinden düşük olduğu durumda termokuplların çıkış elektriksel potansiyelleri negatiftir. Numunenin olduğu pan içine ısı akışı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür ve referans ile numune arasındaki sıcaklık farkı FDM numunesinin özgül ısısını göstermektedir. Pandan ısı akışındaki farkın ölçülmesi, temas halindeki ince levhalardaki sıcaklıkların ölçülmesiyle sağlanır; burada, örnek ve referans arasındaki ısı kapasiteleriyle orantılı bir sinyal meydana gelir. DTA ölçümlerinin sonuçları sıcaklığa karşılık ısı akışının termogram eğrisidir. Şekil 3.6 tipik bir DTA termogramını göstermektedir [70]. Numunelerin erime gizli ısıları pikin altında kalan alan kullanılarak hesaplanmaktadır.



Şekil 3.6 : DTA termogramının karakteristik özellikleri

3.4.2 Klimatize kabin

ACS Challenge 250 klimatize kabin (Şekil 3.7) hem hızlandırılmış erime/donma çevrimleri hem de performans ölçümleri için kullanıldı.



Şekil 3.7 : Çevrim testlerinde kullanılan klimatize kabin

Programda; hızlandırılmış erime/donma çevrimleri için; ilk olarak TH_6 ve TH_7 kodlu faz değiştiren malzemelerin tamamen donmasını sağlamak için 1,5 saat -25°C’de tutulur. 0,5 saat içerisinde klimatize kabin sıcaklığı 45°C’ye yükseltilir ve 1,5 saat bu sıcaklıkta sabit tutulur.

3.4.3 Isı iletim katsayısı cihazı

Malzemelerin ısı iletim katsayısı ölçümleri Şekil 3.8’de verilen moleküler yapıdaki Linseis Transient Hot Bridge model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Bu model, numunenin termal iletkenliğini, termal yayılmasını, termal efüsivitesini ve özgül ısı değerlerini ölçer. Toz, jel ve sıvı numunelerin birden farklı özellikleri birkaç dk

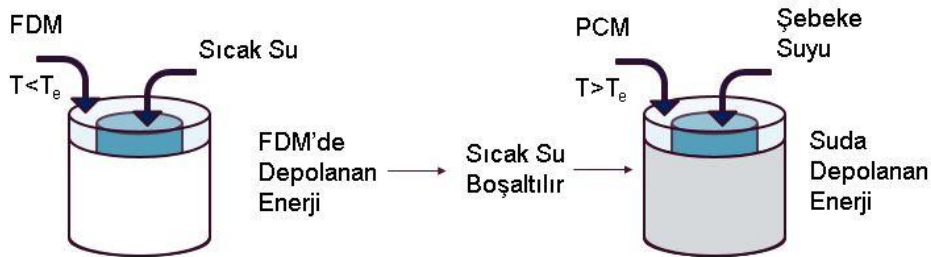
içerisinde ölçülebilmektedir. Gözenekli veya geçirgen numuneler için kolay bir ölçüm sunmaktadır. Numune hazırlanması çok kolaydır. Ölçüm esnasında aynı iki numunenin arasına prob sıkıştırılır, ısı akışı ölçülür. Farklı numuneler için farklı problemler mevcuttur. Ölçüm efektif, yüksek hassasiyette, yüksek doğrulukta, geniş bir sıcaklık aralığında ve hızlıdır.



Şekil 3.8 : Linseis Transient Hot Bridge ısı iletim katsayısı cihazı

3.5 Öncül Prototip Kurulumu

Bulaşık makinesinin öncül prototipinde iç içe geçmiş iki adet farklı çapta paslanmaz çelik kap kullanılmıştır. Dış kap içerisine FDM, içteki kaba ise su konularak deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada (soldaki görsel) sıcak suyun enerjisi erime sıcaklığının altında bir sıcaklıkta kullanılan FDM'ye hapsedilmiştir. Şekil 3.8'de gösterildiği üzere FDM'de enerji depolandıktan (erime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa sahip FDM) ve su ile FDM'nin sıcaklıkları ısı dengeye ulaştıktan sonra sıcak su boşaltılarak içteki hazne içerisine soğuk şebeke suyu doldurulmuştur. Deneyin ikinci aşamasında (sağdaki görsel), FDM'nin birinci aşamada depoladığı ısının soğuk suya aktarılması ve şebeke suyunun sıcaklığının artırılması hedeflenmiştir. Burada FDM'nin iç haznedeki suyun seviyesini tamamen sarması beklenmektedir. Deneyler strafor kap içerisinde gerçekleştirilmiştir.

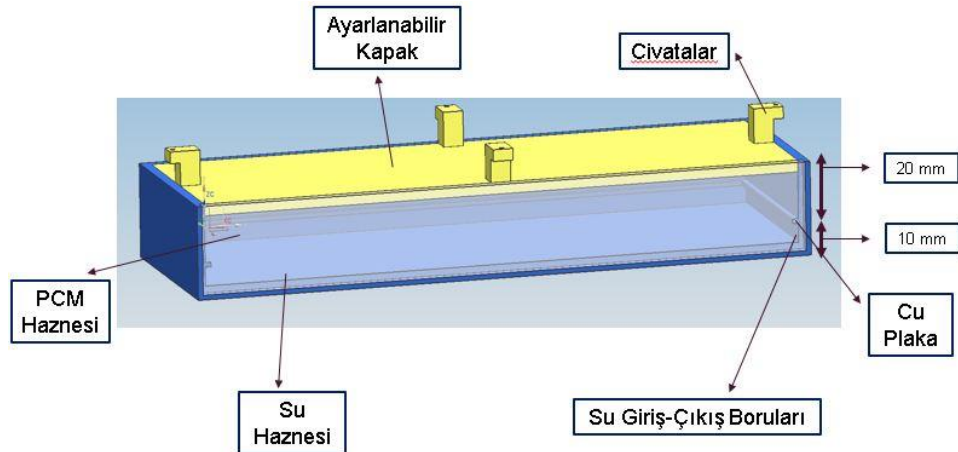


Şekil 3.9 : Öncül Prototip

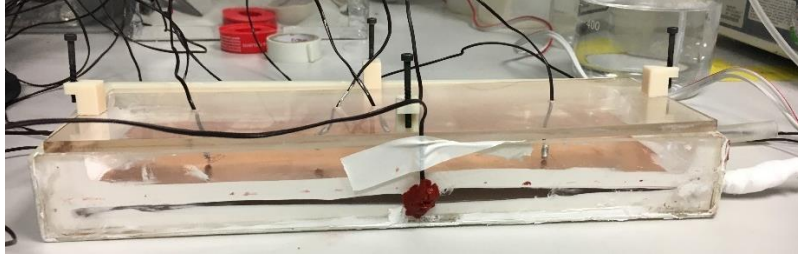
Gerek ısı kayıplarının önlenmesi, gerek dış ve iç kap arasındaki ısı alışveriş hızının artırılması amacıyla öncül prototip geliştirilerek Şekil 3.10’da görseli verilmiş prototip ile deneysel çalışmalara devam edilmiştir.

3.6 Deney Düzeneği Kurulumu

Bulaşık makinesindeki atık ısının depolanması ve şebeke suyuna aktarılarak geri kazanımı deneyleri için kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3.10’da verilmiştir. Deney kabının dış malzemesi ısı kayıplarını minimize etmek amacıyla prototip yapımında kullanılan yüksek yalıtımlı polimerik malzemeden yapılmış, ön plaka olarak da suyun alt bölmeyi tamamen doldurduğunu gözlemlemek amacıyla şeffaf, yalıtkan bir pleksiglas tercih edilmiştir. Alt su haznesi ile üst FDM haznesinin temas ettiği plaka ısı iletiminin hızlı olabilmesi amacıyla iletkenliği yüksek olan bakır malzemeden yapılmıştır. Burada kullanılan bakır plakanın kalınlığı termal bariyer oluşumunu önlemek amacıyla mümkün olabildiğince ince tercih edilmiştir. İlk olarak 2 mm kalınlıklı bakır plaka deney düzeneğinde kullanılmış ve bakır plaka kendi üzerinde ısıyı tuttuğu, termal bariyer oluşturduğu gerekçeleri nedeniyle plaka 0.5 mm’lik yeni bakır plaka ile değiştirilmiştir. Sıcaklık değerlerini okuyabilmek için FDM bölmesinde, kabın sağ ve soluna birer, orta kısmına farklı yüksekliklerde üç adet olmak üzere beş adet termokupl (ısı çifti) kullanılırken, su haznesinde ise su giriş ve çıkışında birer, orta kısımda bir adet olmak üzere toplam üç adet termokupl kullanılmıştır. Toplamda sekiz adet termokupl ile deney düzeneğinin sıcaklık değerleri datalogger (veri kaydedici) kullanılarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.10 : Deney düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 3.11 : Deney düzeneği prototipi

3.6.1 Data-logger (Veri kaydetme cihazı)

Termal çiftler aracılığı ile ölçülen sıcaklık verilerinin programlanabilen zaman aralıklarında Agilent 34970A markalı veri kaydedici cihaz kullanılarak veriler her 5 saniyede bir toplanmış ve kaydedilmiştir. Veri kaydetme cihazı, veri kontrol birimi ve 24 kanallı bir çıkarılabilir panelden oluşmaktadır. Atık ısının depolanması ve geri kazanım deneysel düzeneğinde sıcaklıkları okumak için kullanılan sekiz adet termokupl, bu 24 kanaldan sekizine yerleştirilmiştir.



Şekil 3.12 : Agilent Model No: 34970A data-logger

3.6.2 Termokupl (Termal çiftler)

Deney düzeneğindeki su ve FDMlerin sıcaklık ölçümlerinde T tipi (N/N-24-TT) termokupllar (Bakır ve Nikel teli) kullanılmıştır. Kullanılan termokuplların hassasiyeti $\pm 0,5$ °C ve çalışma sıcaklık aralıkları (-184 °C)-(+371 °C)'dir.

3.7 Performans Testleri

Performans testleri; bulaşık makinasının 2. durulama adımında alınan şebeke suyunun sıcaklığının artırılmasının enerji tasarrufuna etkisini ölçmek amacıyla gerçekleştirildi. Bu amaç doğrultusunda; faz değiştiren malzemeler kullanılarak ana

yıkama suyunun enerjisi depolanır. Kurutma performansını arttırmak adına 2. durulama adımı sıcak su ile gerçekleştirilmektedir. 2. durulama adımında bulaşık makinasına alınan şebeke suyunun sıcaklığının, ana yıkama suyunun enerjisini depolayarak sıcaklığı arttırılan FDM kullanılarak arttırılması sağlanır. Ana yıkama suyunun sıcaklığı 43-44°C aralığındadır. Şebeke suyunun sıcaklığı ise $15\pm 2^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Bulaşık makinasının normal çevriminde bir ısıl değıştirici kullanılarak 2. Durulama suyunun sıcaklığı 60-65°C'lere çıkarılmaktadır.

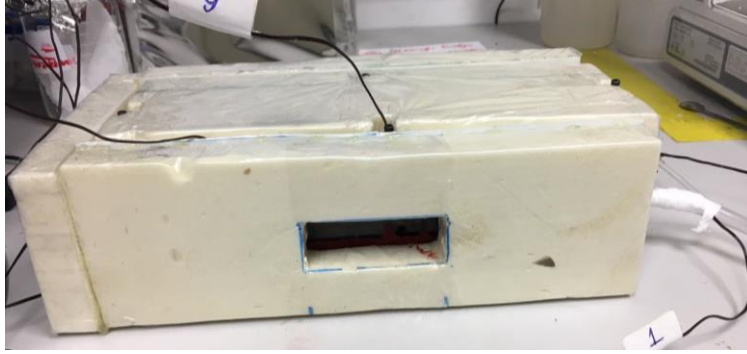
Bulaşık makinasında ana yıkama suyunun sıcaklığını depolayıp 2. durulama adımında alınan şebeke suyunun ısıtılması amacıyla kullanılabilecek en uygun FDMler erime noktası 25-40°C olanlar arasından seçildi. Her formülasyon 500 gr miktarlarında hazırlandı ve Şekil 3.12'de verilen deney düzeneği içerisinde 150-200 ml aralığında FDM kullanıldı. Termal çiftler (termokupllar) deney düzeneğinin alt bölmesi olan su bölmesine ve üst bölmesi olan FDM bölmesine yerleştirildi. Sıcaklık değeri her 30 sn'de bir data-logger (veri kaydedici) cihazı kullanılarak kaydedildi. Seçilen FDMler bulaşık makinasının iç ortam sıcaklığı olan 25°C'de tutularak performans testleri başlatıldı.

Düzeneğin alt bölmesine öncelikle 43-44°C su basılmış, termal dengeye gelene kadar 10-15 dk beklenilmiştir. Bekleme süresi sonunda FDM üst hazneye yerleştirilip prototipin kapağı kapatılarak PU yalıtımlı kap içerisinde deneye başlanmıştır. Deney süresince prototipin görüntüsü Şekil 3.13'te gösterildiği gibidir. FDM'de enerji depolandıktan (erime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa sahip FDM) ve su ile FDM'nin sıcaklıkları ısı dengeye ulaştıktan sonra sıcak su boşaltılarak içteki hazne içerisine soğuk şebeke suyu doldurulmuştur. Deneyin ikinci aşamasında, FDM'nin birinci aşamada depoladığı ısının soğuk suya aktarılması, şebeke suyunun sıcaklığının arttırılması ve 2. durulama adımındaki suyun sıcaklığının 60-65°C'lere ulaştırılması için harcanacak enerji miktarlarının minimize edilmesi hedeflenmiştir.

Performans ölçümleri; aşağıda listelenen basamaklara göre gerçekleştirildi;

- 43-44°C sıcaklığındaki ana yıkama suyunun enerjisi, ortam sıcaklığında bir FDM kullanılarak depolandı.
- FDM ve alt bölmede bulunan suyun sıcaklığı termal dengeye ulaştığında su sistemden uzaklaştırıldı.

- $15\pm 2^{\circ}\text{C}$ şebeke suyu sisteme alınarak ana yıkama suyunun enerjisini depolamış FDM'den şebeke suyuna bir ısı akışı gerçekleştirildi.
- FDM ve su haznesinden okunan sıcaklık değerleri sabit bir seviyeye ulaşp ısı alışverişi sona erdiğinde deney sonlandırıldı.



Şekil 3.13 : Yüksek yalıtımlı Poliüretan (PU) kap içerisindeki prototip

Deney düzeneğinde ilk olarak benchmark çalışması olarak ticari FDM'ler kullanılarak hangi sıcaklık aralığında faz değiştiren FDMlerin bulaşık makinesi prototipinde daha etkin çalışacağı kararlaştırılmış ve bu deneyler sonucu bulaşık makinesinde kullanıma uygun FDMler, yapılan formülasyonların arasından seçilmiştir. FDMlerin şebeke suyuna aktardığı enerji miktarı hesapları Bölüm 3.8'deki formüller kullanılarak hesaplanmış ve makinenin bir yıkama sonunda tükettiği enerji ile kıyaslanarak % enerji tasarrufu hesabı yapılmıştır.

3.8 Enerji Verimliliği Hesaplamaları

Bulaşık makinesinin birinci yıkama çevriminde sistemden uzaklaştırılan atık ısının FDM üzerinde depolanmasının ve ikinci durulama çevriminde makineye alınan şebeke suyunun ön ısıtmasında bu ısının geri kazanımının enerji tasarrufu üzerine etkisi incelenmiştir. Faz değişim enerjisine bağlı olarak FDM'nin depoladığı gizli ısı (Q_g) Eşitlik 3.2 ile hesaplanmaktadır.

$$Q_g = m_{FDM} \times \Delta H_g \quad (3.2)$$

Formüldeki, m_{FDM} (kg) madde miktarı, ΔH_g (kJ/kg) faz değişim entalpisinin değişimi'dir. Katı-sıvı faz dönüşümlü malzeme için katı haldeki duyulur ısı (Q_k) Eşitlik 3.3 ile, erime gizli ısı depolandığında sıvı haldeki duyulur ısı (Q_s) Eşitlik 3.4 ile hesaplanmaktadır.

$$Qk = mFDM \times Cp(k) \times (Te - Ti) \quad (3.3)$$

$$Qs = mFDM \times Cp(s) \times (Ts - Te) \quad (3.4)$$

Formüldeki $C_{p(k)}$ ve $C_{p(s)}$ (kJ/kg°C) katı ve sıvı FDM'nin ısı kapasitesi, T_e (°C) erime-donma sıcaklığı, T_i (°C) ilk sıcaklığı ve T_s (°C) son sıcaklığı ifade etmektedir.

FDM üzerinde depolanan toplam enerji (Q_T) Eşitlik 3.5 ve geri kazanılan toplam enerji (Q_T) Eşitlik 3.6'da verilmektedir.

$$QT = Qg + Qk \quad (3.5)$$

$$QT = Qg + Qs \quad (3.6)$$

TED sistemlerinde depolanan toplam enerji (Q_T) Eşitlik 3.7 ile hesaplanmaktadır.

$$QT = Qg + Qk + Qs \quad (3.7)$$

Yukarıdaki formüllerden yararlanılarak bir bulaşık makinesi çevriminde ne kadar FDM kullanılması gerektiği hesaplanabilir.

$$m(su) \times Cp(su) \times (Ts - Ti) = mFDM \times Cp(k) \times (Ts - Te) + mFDM \times \Delta Hg \quad (3.8)$$



4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

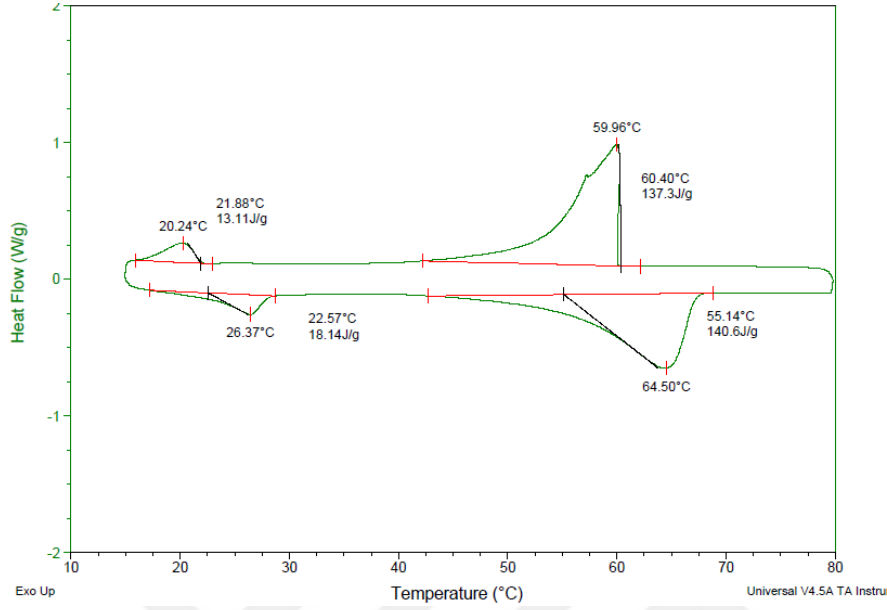
4.1 Yağ Asidi Ötektik Karışımları

Bu çalışmada 26 adet yağ asidi ötektik karışımı hazırlanmıştır. Tablo 4.1’de formülasyonların katı-sıvı faz değişim sıcaklıkları ve entalpi değerleri sunulmuştur.

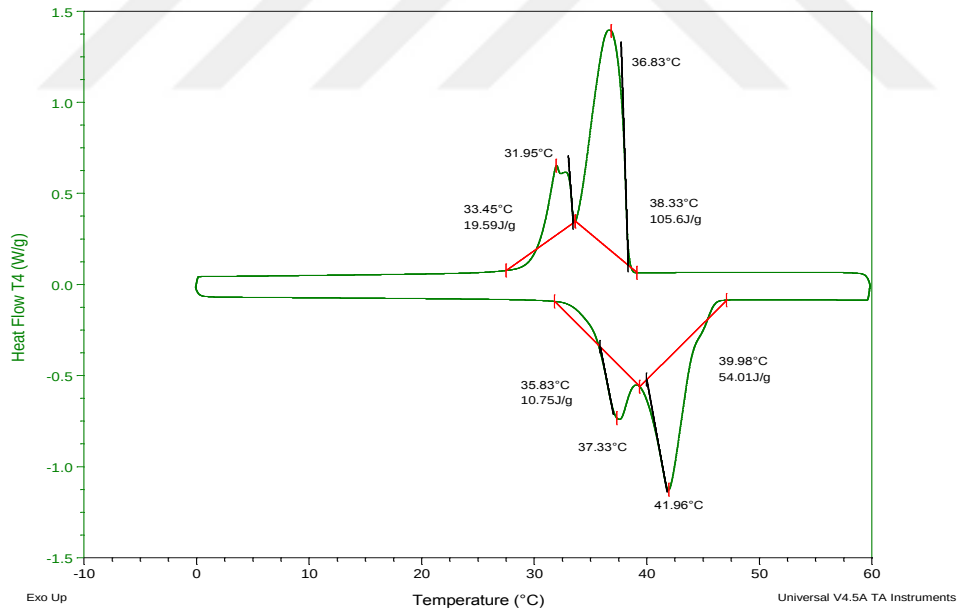
Çizelge 4.1 : Yağ asidi karışımları için faz değişim analiz dataları.

Kod	T _{erime_0} (°C)	T _{erime_1} (°C)	Erime Entalpisi (J/g)	T _{donma_0} (°C)	T _{donma_1} (°C)	Donma Entalpisi (J/g)
YA_1	n.a.	25,68	93,51	n.a.	24,07	97,52
YA_2	n.a.	24,57	146,7	n.a.	24,24	148,5
YA_3	n.a.	25,23	77,75	n.a.	23,22	82,24
YA_4	n.a.	24,59	103,1	n.a.	23,49	106,8
YA_5	n.a.	26,91	113,8	n.a.	25,38	118,4
YA_6	n.a.	59,06	23,79	n.a.	56,51	20,75
YA_7	n.a.	54,65	55,55	n.a.	52,63	58,72
YA_8	n.a.	59,10	45,99	n.a.	57,78	45,29
YA_9	n.a.	58,85	62,31	n.a.	57,44	60,29
YA_10	n.a.	53,24	182,1	n.a.	53,76	187,6
YA_11	n.a.	53,95	187,6	n.a.	53,35	194,0
YA_12	n.a.	24,22	194,0	n.a.	22,67	195,1
YA_13	n.a.	24,01	152,6	n.a.	18,45	151,1
YA_14	n.a.	23,86	148,3	n.a.	20,13	156
YA_15	22,57	55,14	140,6	21,88	60,40	137,3
YA_16	n.a.	25,80	125,6	n.a.	25,03	115,0
YA_17	n.a.	25,56	158,0	n.a.	24,30	152,2
YA_18	n.a.	14,32	120,3	n.a.	12,78	108,5
YA_19	n.a.	14,08	109,7	n.a.	12,19	98,27
YA_20	n.a.	13,65	116,6	n.a.	12,33	114,3
YA_21	n.a.	13,20	99,62	n.a.	11,74	100,3
YA_22	n.a.	12,64	76,56	n.a.	12,26	73,52
YA_23	n.a.	34,8	166,8	n.a.	32,58	167,4
YA_24	n.a.	34,06	152	n.a.	34,44	n.a.
YA_25	n.a.	32,46	151,7	n.a.	36,73	150,9
YA_26	35,83	39,98	54,01	33,45	38,33	105,6

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de gösterilen YA_15 ve YA_26 kodlu formülasyonlar iki basamaklı erime ve donma karakteristiği gösterirler. Diğer formülasyonlar tek basamaklı katı-sıvı faz geçişine sahiptirler.

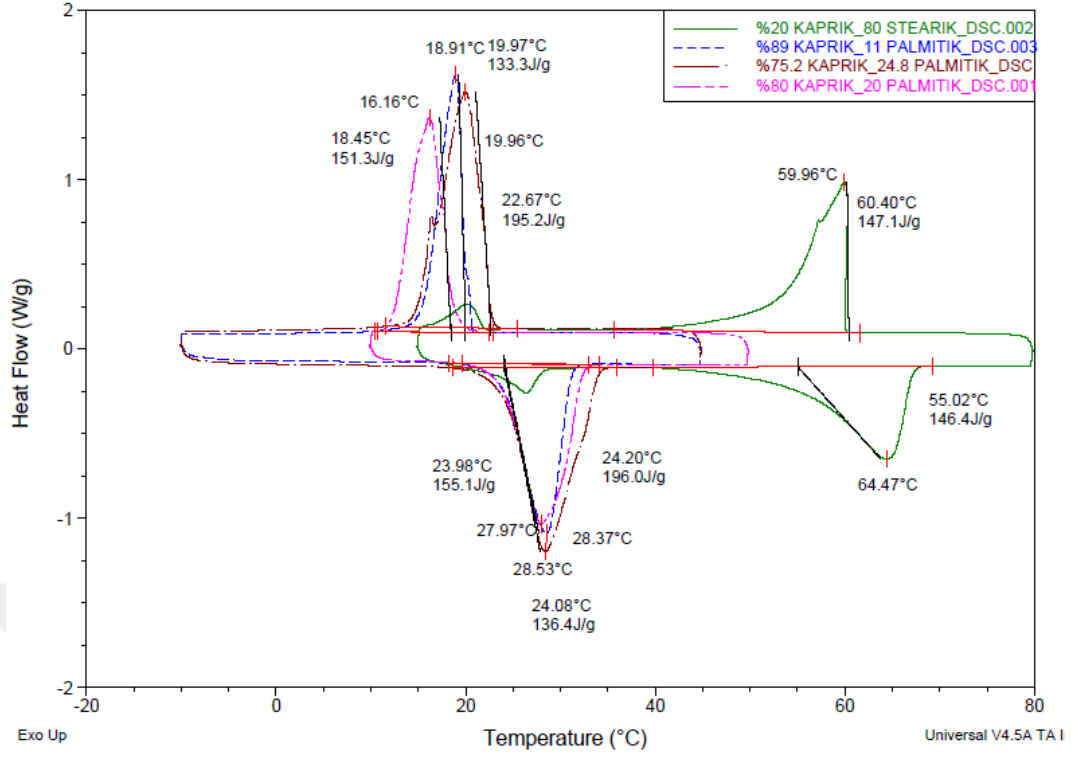


Şekil 4.1 : YA_15 kodlu formülasyonun DTA termogramı



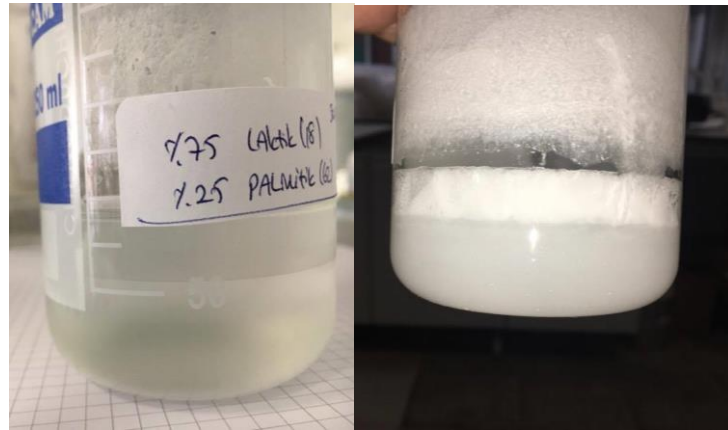
Şekil 4.2 : YA_26 kodlu formülasyonun DTA termogramı

YA_12-YA_14 numuneleri 18°C/40°C, YA_15 numunesi ise 40°C/65°C aralığında geniş bir katı-sıvı faz geçişine sahiptirler. Yayvan piklerden kaynaklı, bu formülasyonlar ev aletlerinde kullanım için uygun değildir.



Şekil 4.3 : YA_12-YA_15 kodlu formülasyonların DTA termogramı karşılaştırması

YA_6 kodlu numuneden YA_9 kodlu numuneye kadar olan formülasyonlar birbiri içerisinde çözünmeyip ikili faz şeklinde ayrışırlar. Numuneler Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Bu nedenle bu formülasyonlar FDM olarak kullanıma uygun değildirler.



Şekil 4.4 : Laktik-Palmitik Asit karışımlarının ikili faz görüntüsü

4.2 Polietilen Glikol Karışımları

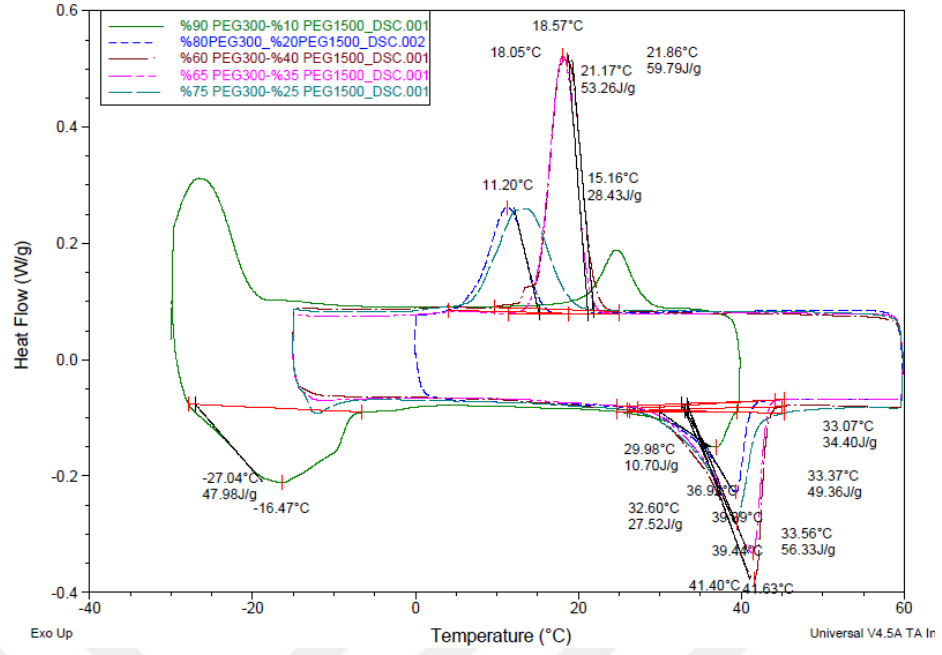
Bu çalışmada 10 adet polietilen glikol (PEG) ötektik karışımı hazırlanmıştır. Tablo 4.2’de PEG300 ve PEG400 ile PEG1500’ün hazırlanan ikili karışımlarının katı-sıvı faz değişim sıcaklıkları ve entalpi değerleri sunulmuştur. PEG_5, PEG_6 ve PEG_10 formülasyonları hariç diğer tüm PEG formülasyonları iki basamaklı erime-donma faz değişim karakteristiği gösterir. Tüm formülasyonlar 29 ile 36°C aralığında değişmektedir.

Çizelge 4.2 : Polietilen Glikol Karışımları için faz değişim analiz dataları.

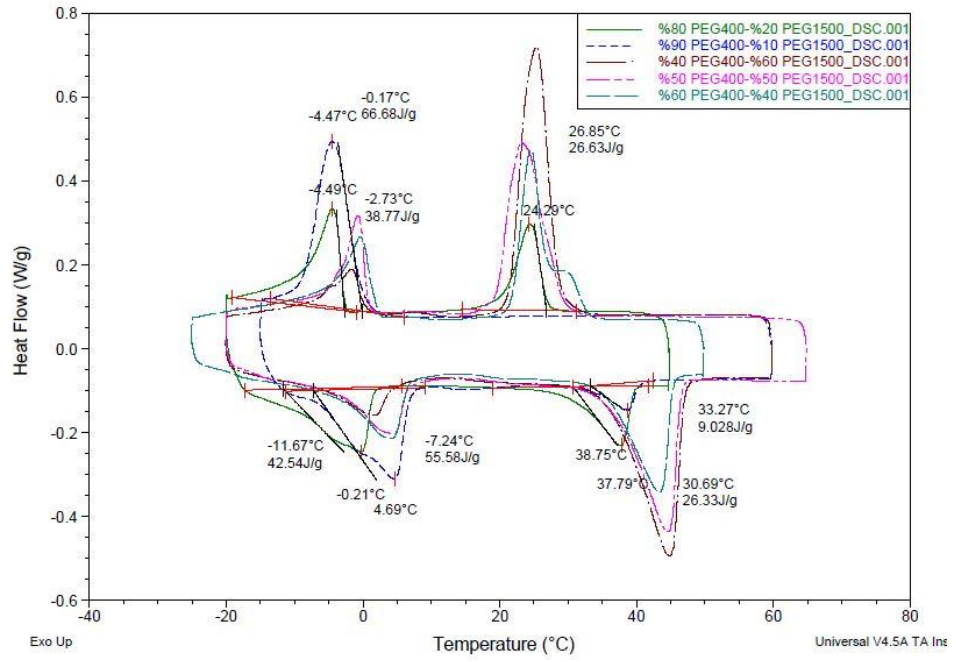
Kod	T _{erime_0} (°C)	T _{erime_1} (°C)	Erime Entalpisi (J/g)	T _{donma_0} (°C)	T _{donma_1} (°C)	Donma Entalpisi (J/g)
PEG_1	-6,21	36,37	82,03	0,21	28,51	91,61
PEG_2	-3,97	36,48	68,58	0,68	28,22	74,93
PEG_3	-3,95	35,30	49,58	1,84	27,21	57,83
PEG_4	-13,92	33,05	34,71	n.a.	18,65	38,10
PEG_5	n.a.	33,27	50,59	n.a.	21,17	53,15
PEG_6	n.a.	33,63	54,71	n.a.	21,85	58,61
PEG_7	-7,34	33,18	9,262	-0,06	n.a.	n.a.
PEG_8	-11,78	30,90	24,23	-2,71	26,84	26,31
PEG_9	-26,13	29,84	11,18	-20,60	28,12	13,48
PEG_10	n.a.	32,64	27,06	n.a.	15,16	29,03

PEG300 ve PEG1500 ikili karışımlarının katı-sıvı faz değişim eğrileri Şekil 4.5’te verilmiştir. PEG_4 ve PEG_9 formülasyonu hariç tüm PEG300 karışımları PEG1500 içinde düzenli erime davranışına sahiptir. PEG_9 ayrıca T_{erime_0} ve T_{donma_0} sıcaklıklar için çok yayvan piklere sahiptir. PEG300-PEG1500 karışımlarının DTA termogramlarını gösteren grafik Şekil 4.5’te verilmiştir.

PEG400 ile PEG1500 ikili karışımlarının katı-sıvı faz değişim eğrileri Şekil 4.6’da verilmiştir. Tüm PEG400-PEG1500 karışımları ikili pik göstermektedir. PEG_3, PEG_7 ve PEG_8 kodlu numunede daha göze çarpan büyüklükteki yayvan piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları limit değerleri aştığı için bulaşık makinesinde kullanıma uygun değildir. PEG400 – PEG1500 karışımlarının DTA termogramları Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.5 : PEG300-PEG1500 karışımlarının DTA termogramları



Şekil 4.6 : PEG400-PEG1500 karışımlarının DTA termogramları

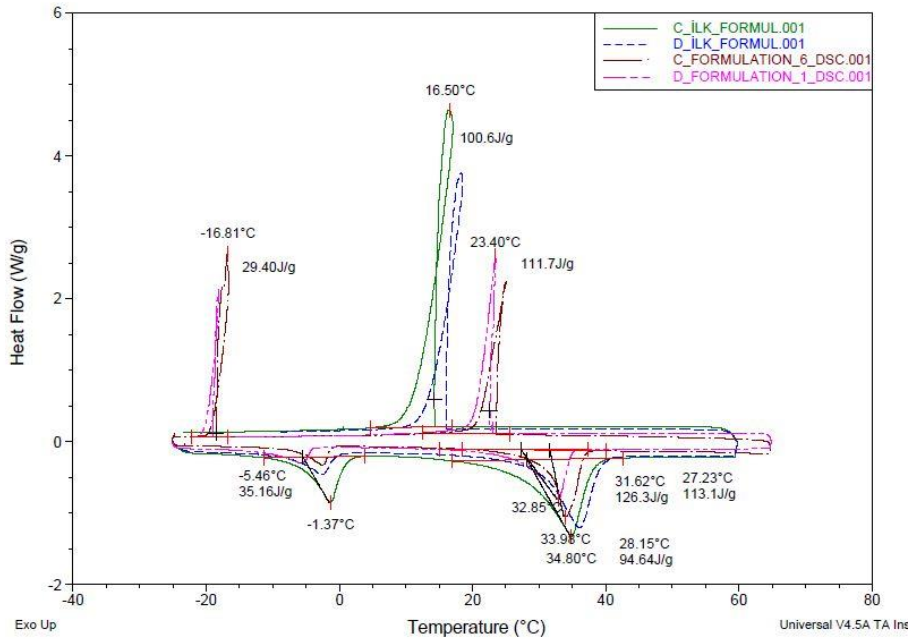
4.3 Tuz Hidrat Karışımları

Bu çalışmada 8 adet tuz hidrat karışımı hazırlanmıştır. Tablo 4.3'te farklı bileşimlerde çekirdeklendirici ve uyumlaştırıcı ajan içeren tuz hidrat karışımlarının karışımlarının katı-sıvı faz değişim sıcaklıkları ve entalpi değerleri sunulmuştur.

Çizelge 4.3 : Tuz hidrat karışımları için faz değişim analiz dataları.

Kod	T _{erime_0} (°C)	T _{erime_1} (°C)	Erime Entalpisi (J/g)	T _{donma_0} (°C)	T _{donma_1} (°C)	Donma Entalpisi (J/g)
TH_1	-5,05	28,6	81,46	n.a.	16,39	98,71
TH_2	-6,77	30,87	73,16	n.a.	18,3	74,68
TH_3	-6,44	29,35	108,6	-24,32	24,76	122,5
TH_4	-4,97	29,83	87,34	-18,51	24,77	102,5
TH_5	-9,32	31,44	116,3	-25,59	24,55	112
TH_6	-6,85	30,75	115,5	-16,56	25,52	108,4
TH_7	-8,26	31,58	117	-24,34	24,22	119,2
TH_8	-4,84	31,24	91,41	-15,19	26,01	104,1

Şekil 4.7'de gösterilen tuz hidrat karışımlarının tamamında 0°C'nin altında gözlenen pikler formülasyonların hidratlı yapılarındaki suyun piklerinin görselidir. Kristalizasyon eğrilerindeki kıvrımlar DTA ölçümlerinde, reaksiyonun süresinin hızlı olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.7 : Tuz hidrat karışımlarının DTA termogramları

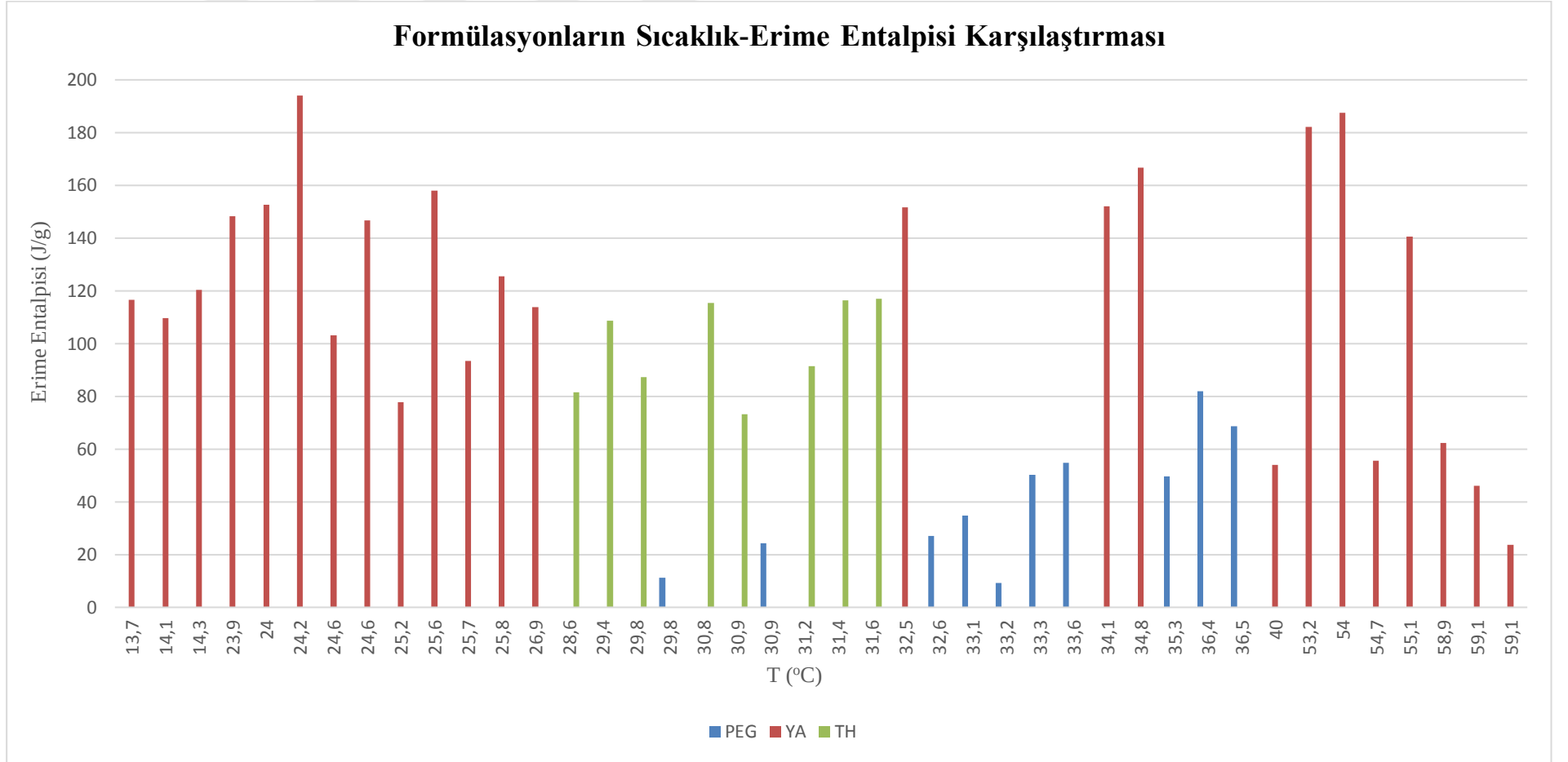
Şekil 4.8 hazırlanan tüm yağ asidi, PEG ve tuz hidrat karışımlarının DTA termogramlarından alınan sonuçlardan yola çıkılarak sıcaklık/erime entalpisi değerlerinin karşılaştırmasına aittir. Sıcaklık/Erime Entalpisi karşılaştırma grafiğinde yer alan 25°C - 40°C sıcaklık aralığında faz değiştiren formülasyonların bulaşık makinesinde kullanım için uygun olduğu tespit edilmiştir. Bulaşık makinesinde hangi FDM'nin kullanıma uygun olduğuna karar verilmesi aşamasında makinenin iç sıcaklığı olan 25°C dikkate alınmıştır.

YA_18'den YA_22'ye kadar olan kaprilik-stearik asit ötektik karışımı olan formülasyonlar 12,64°C - 14,32°C aralığında faz değişim sıcaklıklarına sahiptirler. Bu sıcaklık aralığında faz değiştiren formülasyonlar buzdolabı kabinlerinde kullanım için uygun FDM formülasyonlarıdır.

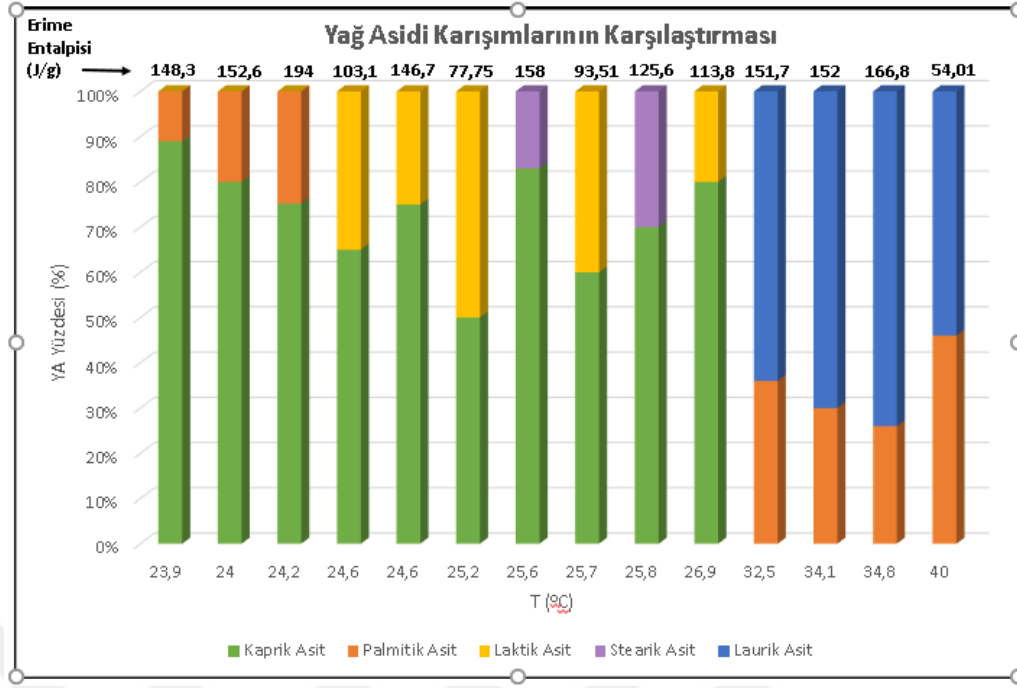
YA_2 ve YA_4 kodlu kaprik-laktik asit karışımları, YA_12, YA_13 ve YA_14 kodlu kaprik-palmitik asit karışımları 25°C'nin altında faz değişim sıcaklığına sahip olup 25-40°C çalışma bölgesi sıcaklık aralığı tespit edilmiş olan bulaşık makinesi içerisinde kullanım için uygun değildirler.

YA_15 kodlu %20 Kaprik Asit-%80 Stearik Asit karışımı, YA_6'dan YA_9'a kadar değişen laktik-palmitik asit karışımları, YA_10 ve YA_11 kodlu palmitik-stearik asit karışımları 50°C ve üstünde erime-donma faz değişim sıcaklıklarına sahiptirler. Bu karışımlar yüksek sıcaklık uygulamalarında ve fırın gibi ev aletlerinde kullanım için uygundur.

Tablo 4.1'de gösterilen yağ asitlerinin çoğu bulaşık makinesi prototipinde kullanım için uygun formülasyonlardır. Bulaşık makinesinde kullanıma uygun, 25-40°C çalışma bölgesi sıcaklık aralığında bulunan yağ asidi, tuz hidrat ve polietilen glikol karışımları Şekil 4.8 çubuk grafiğinde sunulmuştur.

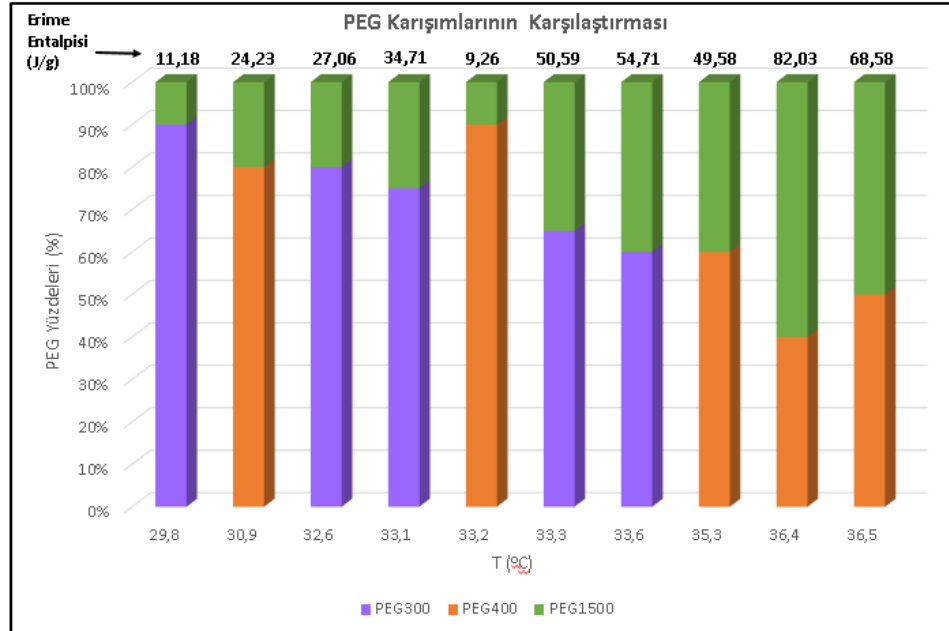


Şekil 4.8 : Formülasyonların Sıcaklık-Erime entalpisi karşılaştırması grafiği



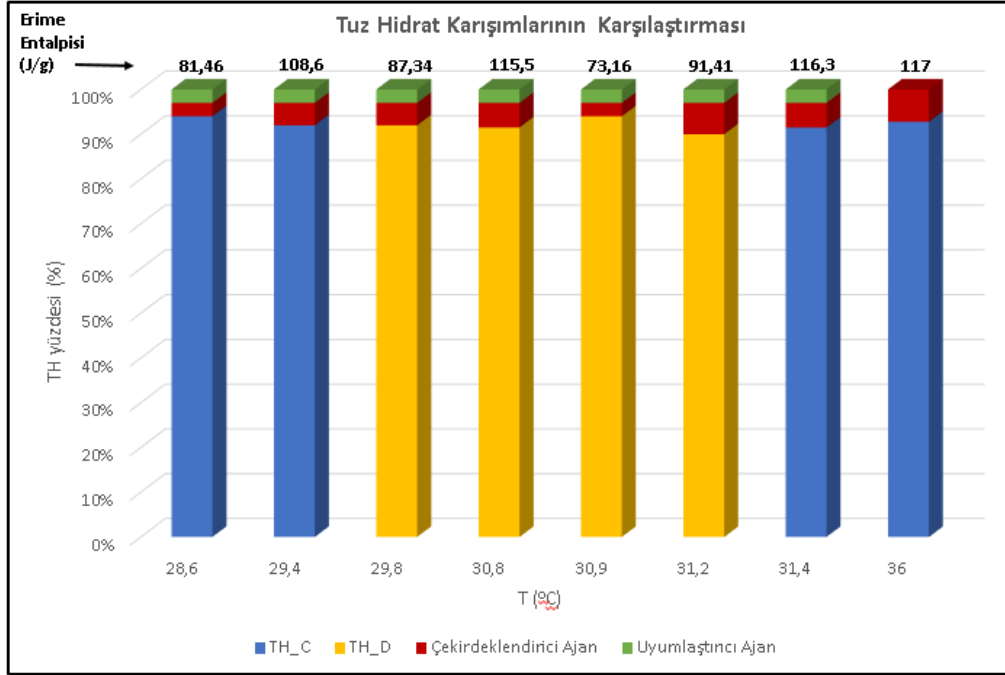
Şekil 4.9 : Yağ asidi ötektik karışımlarının karşılaştırılması

Şekil 4.9 bulaşık makinesi prototipi için seçilen sıcaklık aralığında bulunan yağ asidi karışımlarının karşılaştırması grafiğini içermektedir. Formülasyonlar içerisinde en yüksek erime entalpi değerlerine sahip olan YA_17, YA_23 ve YA_25 prototipte test edilmek üzere seçilmiştir.



Şekil 4.10 : PEG ikili karışımlarının karşılaştırılması

Şekil 4.10 bulaşık makinesi prototipi için seçilmiş olan sıcaklık aralığında bulunan PEG karışımlarının karşılaştırması grafiğini içermektedir. Formülasyonlar içerisinde en yüksek erime entalpi değerlerine sahip olanlar arasından PEG_1 ve PEG_6 prototipte test edilmek üzere seçilmiştir. PEG_2 ve PEG_5 formülasyonları diğerlerine göre yüksek entalpi değerlerine sahip olmalarına rağmen sırasıyla PEG_1 ve PEG_6 formülasyonlarına çok yakın erime sıcaklığına sahip oldukları için tercih edilmemişlerdir.



Şekil 4.11 : Tuz hidrat karışımlarının karşılaştırılması

Şekil 4.11 bulaşık makinesi prototipi için seçilen sıcaklık aralığında bulunan tuz hidrat formülasyonlarının karşılaştırması grafiğini içermektedir. Formülasyonlar içerisinde en yüksek erime entalpi değerlerine sahip olan TH_6 kodlu D tuzu içerikli formülasyon ve TH_7 kodlu C tuzu içerikli formülasyon prototipte test edilmek üzere seçilmiştir.

4.4 Hızlandırılmış Çevrim Testleri

Tuz hidratların literatürde bahsedilen faz ayrışması ve aşırı soğuma gibi problemlerini minimize edebilmek adına sırasıyla yoğunlaştırıcı ajan ve çekirdeklendirici ajan içeren formülasyonlar yapılmıştır. Bölüm 4.3'te seçilmiş olan TH_6 ve TH_7 kodlu tuz hidrat formülasyonlarının kullanım ömürlerine karar verilmesi ve az önce değinilen sorunlara çözüm bulunup bulunmadığının

araştırılması amacıyla geliştirilen ve optimize edilen 2 formülasyona klimatize kabin kullanılarak ömür testi yapılmıştır. Test için formülasyonlar laboratuvar ölçeğinde üretilip cam kaplar içerisine alınarak nem kabinlerinde otomatik programlama yöntemiyle çevrimler gerçekleştirilmiş, belli çevrim sonrası DTA ölçümleri yapılarak ısı özellikleri çevrim öncesi halleriyle kıyaslanmıştır. Nem kabinleri -20°C ile +45°C sıcaklık aralıklarında bir çevrimin toplam süresi yaklaşık 3,5 saat olacak şekilde programlanmıştır. Nem kabini her bir çevrimde ilk olarak -20°C’de 90 dk süreyle bekleyip, +45°C’ye 25 dk içerisinde çıkmaya programlanmıştır. Ve ulaştığı +45°C’de 90 dk süreyle beklemektedir.

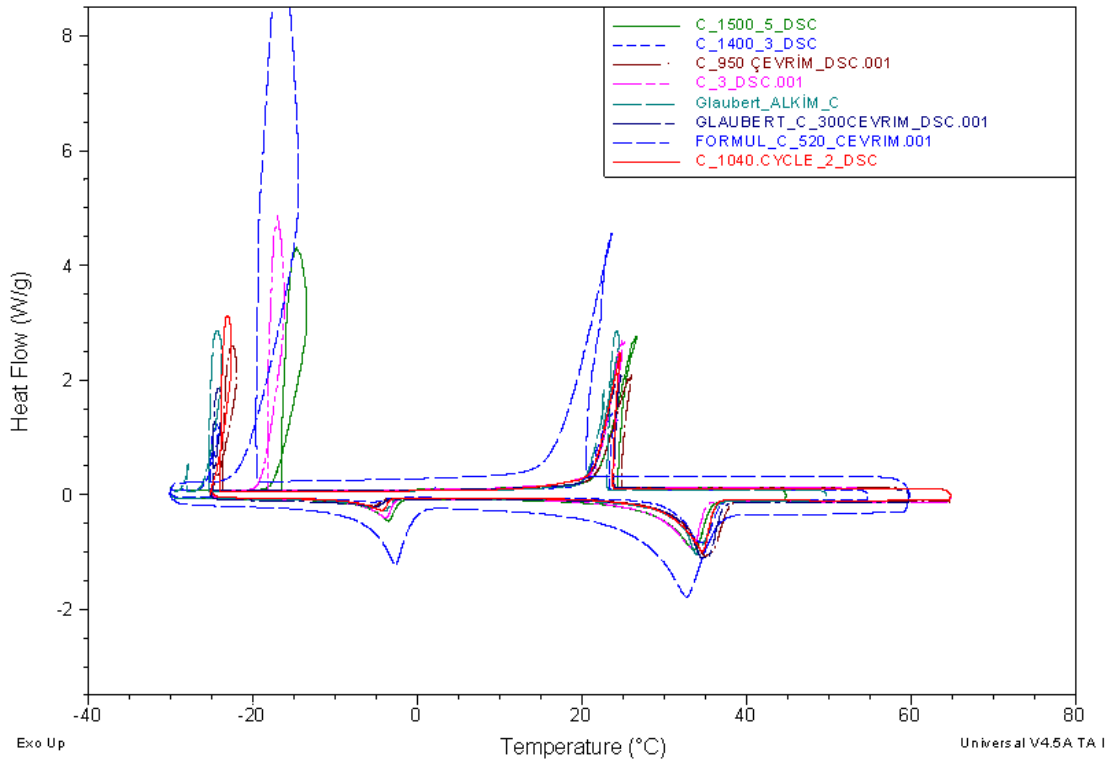
Geliştirilen formülasyonlar içinden seçilen C ve D formülasyonu ömür testlerine tabi tutulmuştur. Ömür testine alınan numunelerden ve formülasyonlardan belirli zaman aralıklarında örnek alınıp DTA karakterizasyonları yapılmıştır. DTA analiz sonuçları Tablo 4.4’te sunulmuştur.

Çizelge 4.4 : Tuz Hidrat karışımlarının çevrim testi sonuçlarının faz değişim analiz dataları

Kod_Cevrim	T _{erime_0} (°C)	T _{erime_1} (°C)	Erime Entalpisi (J/g)	T _{donma_1} (°C)	T _{donma_0} (°C)	Donma Entalpisi (J/g)
TH_7	-8,26	31,58	117	-24,34	24,22	119,2
TH_7_300_CEVİRİM	-10,03	31,86	129,3	n.a.	24,72	113,7
TH_7_520_CEVİRİM	-5,93	26,95	122,8	n.a.	23,63	133,3
TH_7_820_CEVİRİM	-6,36	27,35	88,97	-21,65	25,62	121,4
TH_7_950_CEVİRİM	-10,62	31,64	147	-22,44	26,11	134,1
TH_7_1040_CEVİRİM	-8,24	29,45	122,02	-19,66	25,02	125,63
TH_7_1300_CEVİRİM	-9,82	29,35	120,12	-20,47	24,54	119,97
TH_7_1500_CEVİRİM	-9,22	29,46	122,36	-18,38	25,31	118,37
TH_7_1650_CEVİRİM	-9,92	30,55	134,68	-20,41	25,71	126,24
TH_6	-6,85	30,75	115,5	-16,56	25,52	108,4
TH_6_100_CEVİRİM	-5,67	26,25	119,8	-12,25	24,21	126,6
TH_6_215_CEVİRİM	-6,52	29,75	143,55	-13,04	25,39	145,68
TH_6_500_CEVİRİM	-5,09	29,34	132,45	-13,28	25,35	127,7
TH_6_750_CEVİRİM	-6,67	29,42	141,20	-14,15	26,83	146,13
TH_6_850_CEVİRİM	-6,59	29,58	142,38	-13,60	26,11	145,90

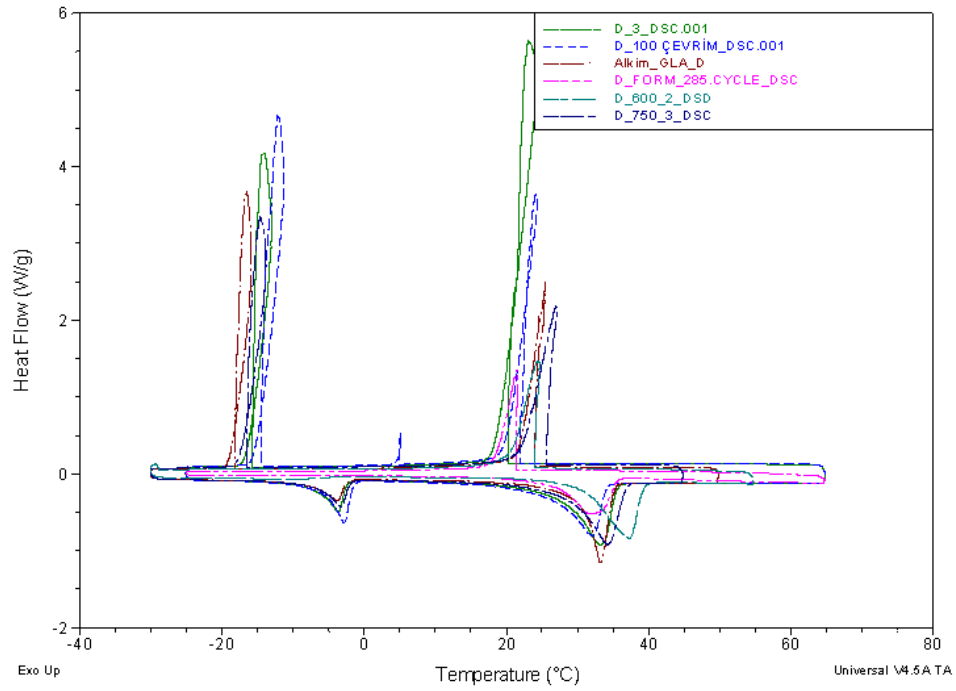
1650. çevrimi tamamlamış TH_7 Formülasyonunun klimatize kabinde ömür çevrimlerine ait DTA sonuçları yukarıda verilmiştir. 820. Çevrim sonrasında alınan numunenin erime entalpisi sonucu tolere edilebilir sınırlar içerisinde yer almaktadır.

Erime entalpisindeki bu düşüşün formülasyonun homojen olmayan bir kısmından alınmış numuneye DTA analizi yapılması sonucu kaynaklandığı düşünülmektedir. DTA analizlerinde çok küçük miktar (mg mertebesinde) numunelere analiz yapılmasından kaynaklı böyle hatalara rastlanmaktadır. Çevrim testleri sonucunda erime entalpilerindeki artış, tekrarlı çevrimler sonucunda formülasyonun daha homojen karışmasından kaynaklanmış olabilir. 1650. Çevrim başarı ile geçilmiş olup DTA diyagramları Şekil 4.12’de sunulmuştur.



Şekil 4.12 : TH_7 Tuz hidrat karışımının ömür testi sonucu DTA diyagramlarının karşılaştırma grafiği

1000. çevrimi tamamlamış TH_6 Formülasyonunun klimatize kabinde ömür çevrimlerine ait DTA sonuçları Tablo 4.4’te verilmiştir. Çevrim testleri sonucunda erime entalpilerindeki artışlar, yine TH_7 kodlu formülasyonda olduğu gibi tekrarlı çevrimler sonucunda formülasyonun daha homojen karışmasından kaynaklanmış olabilir. 1000 Çevrim başarı ile geçilmiş olup DTA diyagramları Şekil 4.13’te sunulmuştur.



Şekil 4.13 : TH_6 Tuz hidrat karışımının ömür testi sonucu DTA diyagramlarının karşılaştırma grafiği

4.5 Performans Ölçüm Sonuçları

Öncül prototip ve ısı kayıpları minimize edilip, iki bölme arasındaki ısı alışveriş hızı geliştirilmiş prototipe ait test sonuçları Tablo 4.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Öncül ve geliştirilmiş prototip test sonuçları

FDM	Öncül Prototip Depolanan Enerji (kJ)	Yeni Prototip Depolanan Enerji (kJ)	Erime Entalpisi (J/g)
Croda_29	6,45	14,31	194,9
Croda_21	3,65	9,414	203,2
PEG 600_18	4,39	11,55	115,3
Laktik Asit_18	6,02	11,30	113,8
1-tetradekanol_38	6,28	9,665	n.a.
Kaprik Asit_31	3,47	13,18	158,8

Bölüm 3.5’te bahsedilen öncül prototipteki birkaç hatanın tespiti yapılarak ısı bazı özellikleri geliştirildikten sonra tamamlanan yeni prototip kullanılarak elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’te sunulmuştur. Verilen sonuçlar sıcak durulama adımında kullanılacak olan soğuk şebeke suyunda, FDM aracılığı ile depolanan enerji miktarlarını göstermektedir. FDM’den aktarılabilecek enerji de Bölüm 3.7’de anlatıldığı

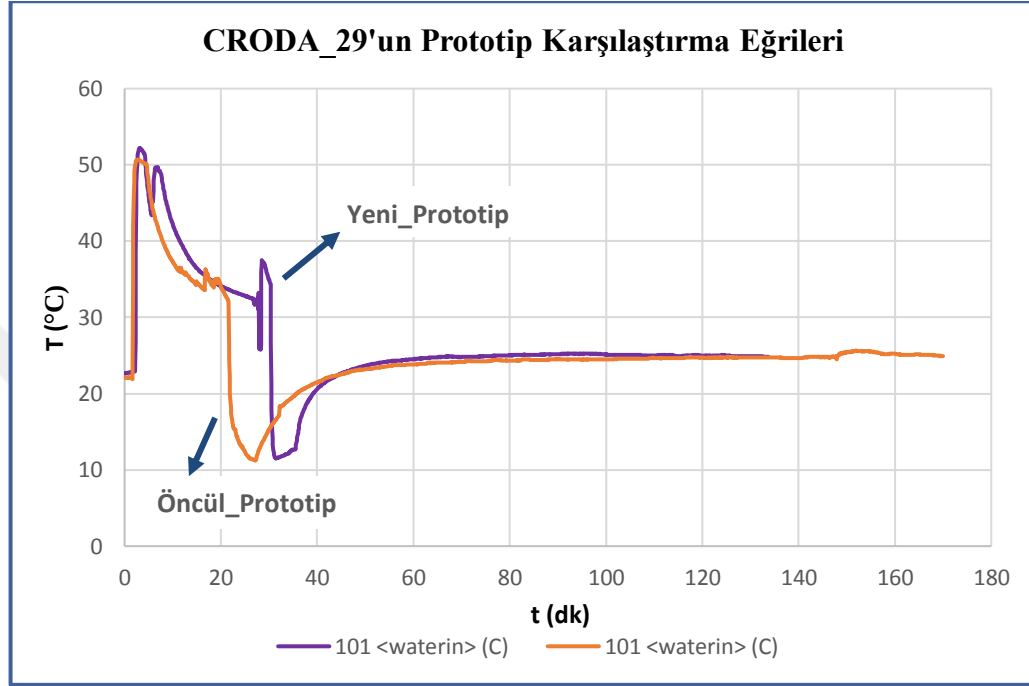
üzere ana yıkama suyunun ısısının FDM üzerinde depolanması sonucu elde edilmektedir. Ticari malzemeler kullanılarak benchmark analizi yapılmasının amacı bulaşık makinesi prototipinde hangi tür FDM ve hangi sıcaklıkta faz dönüşümüne uğrayan FDM'nin daha aktif ve şebeke suyunda daha yüksek enerji depolanmasını sağlayarak çalışacağını tespit etmektir.

Croda_21, Croda_29, PEG 600, kaprik asit, 1-tetradekanol ve laktik asit kullanılarak 2. durulama adımıdaki şebeke suyunda depolanan enerji miktarları sırasıyla 3,65kJ, 6,45kJ, 4,39kJ, 3,47kJ, 6,28kJ ve 6,02kJ'dur. Deney düzeneklerinin karşılaştırması yapılacak olursa geliştirilmiş prototip yardımıyla ortalama %50 performans artışı sağlanmıştır. Öncül prototipten geliştirilmiş prototipe geçildiğinde depolanan enerji miktarlarında en fazla artış kaprik asit isimli ticari FDM ile elde edilirken, en düşük artış 1-tetradekanol isimli FDM'de gözlenmektedir. Depolanan enerji miktarlarına bakıldığında en iyi sonuçlar erime sıcaklıkları $30\pm 1^{\circ}\text{C}$ olan Croda_29 ve kaprik asite aittir. Fakat depolama süreleri de dikkate alındığında en yüksek enerji miktarları yağ asidi ve esteri bazlı ticariler olan Croda_21 ve Croda_29'da gözlenmektedir. Ticari Croda'ları PEG600 ticari FDM numunesi takip etmektedir.

Numunelerin faz değişim sıcaklıkları değerlendirildiğinde $18-21^{\circ}\text{C}$ 'de erime-donma faz değişim sıcaklığına sahip numunelerin prototipte kabul edilebilir sonuçlar verdiği gözlenmektedir. Fakat laboratuvar ortamında yapılan bu deneyler başarılı olarak gözükseler de bulaşık makinesinin iç hazne sıcaklıkları (yaklaşık 25°C) düşünüldüğünde ortamda sürekli faz değiştirmiş halde olacak FDM'lerin tercih edilmesinin yanlış olacağı kanaatine varılmıştır. Bu sonuca varılmasının sebebi ise Şekil 2.4'te bahsedilen sabit sıcaklıkta faz değişimi sırasında depolanacak enerjilerden bu numunelerde çoğu zaman (soğuk kış günleri hariç) yararlanılamayacak olmasıdır. Ve hatta sıcak yaz günlerinde ev içerisinde fazla güneş alımından kaynaklı makine iç sıcaklıklarının 28°C 'lere ulaşmasının mümkün olduğu düşünüldüğünde bulaşık makinesi içerisinde en faydalı çalışabilecek olan numunelerin $28-35^{\circ}\text{C}$ aralığında faz değiştiren FDM'ler olacağı ön görülmüş ve yapılan formülasyonlar içerisinde YA_17, YA_23, YA_25, PEG_1, PEG_6, TH_6 ve TH_7 kodlu numuneler prototipte denenmek üzere seçilmişlerdir.

Aşağıda gösterilen grafik Croda_29 kodlu numunenin öncül ve geliştirilmiş prototipte elde edilen test sonuçlarının karşılaştırması grafiğidir. Şebeke suyunun sıcaklıkları yaklaşık $10-12^{\circ}\text{C}$ arttırılarak $25-26^{\circ}\text{C}$ seviyelerine çıkarılmıştır. Her iki

prototipte de şebeke suyu benzer sıcaklıklara ısıtılmış fakat mor ile gösterilen geliştirilmiş prototip bu değere turuncu ile gösterilen öncül prototipten daha hızlı ulaşmıştır. Bu sonuç; geliştirilmiş prototipte ısı kayıpları minimize edilip, FDM ve su bölmeleri arasındaki yüzey alanı arttırılarak iki bölme arasındaki ısı alışveriş hızı geliştirilmesi sonucu gerçekleşmiştir.



Şekil 4.14 : Croda_29 numunesinin öncül ve geliştirilmiş prototip karşılaştırma grafiği

Geliştirilmiş prototip üzerinde test edilmek üzere seçilen formülasyonlara ait test sonuçları Tablo 4.6’da sunulmuştur.

Çizelge 4.6 : Seçilen formülasyonların geliştirilmiş prototip test sonuçları

FDM	Başlangıç Sıcaklık (°C)	Bitiş Sıcaklık (°C)	Depolanan Enerji Su_(kJ)	T _{erime_1} (°C)	Erime Entalpisi (J/g)
PEG_1	15	20,5	6,904	36,37	82,03
PEG_1/GR	15	20,9	7,406	31,81	71,99
PEG_6	15,3	20,2	6,150	33,63	54,71
PEG_6/GR	15	20,2	6,527	31,63	52,96
TH_6	15	20,7	7,155	30,75	115,5
TH_7	15	21	7,531	31,58	117
YA_17	15	20,7	6,778	25,56	158,0
YA_23	15,2	21,3	7,657	34,8	166,8
YA_25	15	21	7,531	32,46	151,7

Seçilen formülasyonlar ile geliştirilmiş prototip üzerinde yapılan testler sonucunda en yüksek enerji tasarrufu, PEG ya da tuz hidratlara kıyasla daha yüksek erime entalpisine sahip olan YA_23 kodlu formülasyona aitken, minimum tasarruf düşük erime entalpili olmasına rağmen PEG_6 kodlu numuneye aittir.

Testler sırasında kullanılan 2. durulama yani şebeke suyunun sıcaklığı 15°C yerine 10-11°C alınarak deneyler tekrarlandığında PEG_1 formülasyonu 6,904kJ yerine 16,31kJ, PEG_6 formülasyonu 8,661kJ yerine 15,44kJ ve PEG_1/GF formülasyonu 7,406kJ yerine 13,81kJ enerji kazancı sağlamaktadır. Bu durum ana yıkama suyunun enerjisini depolamış olan FDM ile 2. durulama adımıında sisteme basılan şebeke suyu arasındaki ΔT sıcaklık farkından kaynaklanmaktadır. FDM ve şebeke suyu arasındaki ΔT sıcaklık farkı açıldıkça kinetik faktör daha fazla sistemi etkilemeye başlayacağı için daha yüksek miktarlarda kJ enerji depolanması sağlanacaktır.

Aynı sıcaklıkta (~31,5°C) faz değiştiren formülasyonlar karşılaştırıldığında PEG_1/GF, PEG_6/GF ve TH_7 kodlu numunelerin depoladıkları enerji miktarları ile formülasyonların erime-kristalizasyon entalpileri arasında doğru orantı vardır. Erime entalpisi diğerlerine göre daha yüksek olan TH_7 kodlu formülasyon,  formülasyon arasında en yüksek enerji depolama miktarına sahiptir.

Isı iletim katsayısı düşük olan PEG formülasyonlarının termal performanslarının arttırılması amacıyla geliştirilmiş olan PEG_1/GF ve PEG_6/GF numunelerinin geliştirilmiş prototip üzerinde yapılan testlerinin sonuçları Tablo 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 : Termal performansı geliştirilmiş formülasyonların geliştirilmiş prototip test sonuçları

Kod	T _{erime_0} (°C)	T _{erime_1} (°C)	Erime Entalpisi (J/g)	T _{donma_0} (°C)	T _{donma_1} (°C)	Donma Entalpisi (J/g)
PEG_1	-6,21	36,37	82,03	0,21	28,51	91,61
PEG_1/GF	n.a.	31,81	71,99	n.a.	23,87	72,88
PEG_6	n.a.	33,63	54,71	n.a.	21,85	58,61
PEG_6/GF	n.a.	31,63	52,96	n.a.	19,34	51,97

Grafit katkılı PEG formülasyonları seçilen PEG_1 ve PEG_6 formülasyonu ile karşılaştırıldığında erime entalpisi ve erime sıcaklıklarında düşüş gözlenmekte fakat depolanan enerji miktarlarında bir artış sağlanmaktadır. Grafit katkısı sebebiyle termal enerjinin gizli ısı olarak soğurulmasından sorumlu olan FDMlerin

formülasyon toplam kütlesi içerisindeki yüzdesi azaldığı için formülasyonların hem erime entalpisinin hem de erime sıcaklıklarının düştüğü bilinen bir gerçektir. Bu düşüşe rağmen depolanan enerji miktarlarında gözlenen artış malzemelerin termal performanslarının geliştirilmesinin olumlu bir sonucudur. Grafit katkısı sayesinde ısı iletim katsayılarında artış sağlanarak kinetik etki yaratılıp şebeke suyunun FDM'deki enerjiyi depolama süresi kısalmış ve uzun süreli deneylere kıyasla enerji kayıplarının minimize edilmesi sağlanmıştır.





5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, beyaz eşyalarda enerji verimliliğini arttırmak, harcanan enerji miktarından tasarruf etmek amacıyla yağ asidi, polietilen glikol ve tuz hidrat bazlı 44 farklı faz değiştiren malzeme formülasyonu sentezlenmiştir. Literatürdeki verilere göre organik faz değiştiren malzemeler çalışma ömürleri ve performansları yönünden daha dikkat çekici özelliklere sahiptirler. İnorganik faz değiştiren malzemeler olan tuz hidratların literatürde değinilen dezavantajları aşırı soğuma göstermeleri ve faz ayrışmasına uğramalarıdır. Ham malzemelerin seçimi, arzu edilen 10°C ile 60°C aralığında geliştirilen faz değiştiren malzemelerin sıcaklığı dikkate alınarak değerlendirildi.

Bunun yanında, ısı iletim katsayısı düşük olduğu bilinen polietilen glikol bazlı faz değiştiren malzeme formülasyonlarının termal performanslarının geliştirilmesi amaçlanarak grafit katkılarının termal performanslarına etkisi araştırıldı.

Bu çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular aşağıdaki gibidir:

- Saf organik ve inorganik FDM'lerin depolama kapasiteleri küçük olduğu ve ergime sıcaklıkları depolamaya pek uygun olmadığı için karışım FDMlerin kullanımı tercih edilmiştir.
- Erime sıcaklık aralığı dar olan FDMler daha iyi termal performansa sahiptir. Çünkü; bu FDMler daha küçük sıcaklık aralığında tamamen eriyebilir ve gizli erime ısını depolayabilirler.
- Yağ asidi karışımları dikkate alındığında YA_15 ve YA_26 kodlu formülasyonlar iki basamaklı erime ve donma karakteristiği gösterirler. Diğer formülasyonlar tek basamaklı katı-sıvı faz geçişine sahiptirler. YA_6 kodlu numuneden YA_9 kodlu numuneye kadar olan formülasyonlar birbiri içerisinde çözünmeyip ikili faz şeklinde ayrıştıkları için FDM olarak kullanıma uygun değildirler.

- YA_12 – YA_14 numuneleri 18°C/40°C, YA_15 numunesi ise 40°C/65°C aralığında geniş bir katı-sıvı faz geçişine sahiptirler. Yayvan piklerden kaynaklı, bu formülasyonlar ev aletlerinde kullanım için uygun değildir.
- PEG_4 ve PEG_9 formülasyonu hariç tüm PEG300 karışımları PEG1500 içinde düzenli erime davranışına sahiptir. PEG_9 ayrıca Terime_0 ve Tdonma_0 sıcaklıklar için çok yayvan piklere sahiptir.
- PEG400-PEG1500 ikili karışımlarından PEG_3, PEG_7 ve PEG_8 kodlu numunede daha göze çarpan büyüklükteki yayvan piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları limit değerleri aştığı için bulaşık makinesinde kullanıma uygun değildir.
- Tuz hidratların düzensiz erime, faz ayrışması ve aşırı soğuma gibi problemleri içerisine ilave edilen ajanlar sayesinde elimine edilmiştir. Faz ayrışması için yoğunlaştırıcı ajan kullanılırken, aşırı soğuma problemini minimize edebilmek için çekirdeklenme hızını arttıracak çekirdeklendirici ajan kullanılmıştır. Sorunlarına çözüm bulunmuş formülasyonlar arasından seçilmiş olan TH_6 ve TH_7 kodlu formülasyonlar klimatize kabinde hızlandırılmış çevrim testine tabii tutulmuştur. Ömür testi sonucunda TH_7 ile 1650, TH_6 ile ise 1000 çevrim sağlıklı bir şekilde geçilmiştir.
- Tuz hidrat karışımlarının tamamında DTA diyagramlarında 0°C'nin altında gözlenen pikler formülasyonların hidratlı yapılarındaki su piklerinin görselidir. Kristalizasyon eğrilerindeki kıvrılmalar DTA ölçümlerinde, reaksiyonun süresinin hızlı olmasından kaynaklanmaktadır.
- Bulaşık makinesinde kullanılacak formülasyonların faz değişim sıcaklıklarına karar verme aşamasında makinenin iç sıcaklığı olan 25°C göz önünde bulundurulmuştur. Bulaşık makinesinde kullanılacak formülasyonların 25-40°C sıcaklık aralığında faz değiştiren, yüksek gizli ısıya sahip aynı zamanda da yüksek termal iletme sahip olan malzemeler olmasına karar verilmiştir.
- Yukarıdaki kriterler dikkate alındığında formülasyonlar içerisinden YA_17, YA_23, YA_25, PEG_1, PEG_6, TH_6 ve TH_7 prototipte test edilmek üzere seçilmiştir. PEG bazlı formülasyonların düşük olan termal performanslarının geliştirilmesi amacıyla %1 grafit ilaveli yeni PEG

formülasyonları geliştirilmiş ve prototip üzerinde test edilerek performans artışlarının gözlenmesine karar verilmiştir.

- YA_18'den YA_22'ye kadar olan kaprilik-stearik asit ötektik karışımı olan formülasyonlar yaklaşık 10°C faz değişim sıcaklıklarına sahiptirler. Bu formülasyonlar dondurucu bölmesinde tamamen dondurulduktan sonra elektrik kesintisi sırasında buzdolabı kabinlerinde kullanım için uygundur. Yiyecek ve içeceklerin bozunma süresinin uzatılmasına yardımcı olabilirler.
- YA_2 ve YA_4 kodlu kaprik-laktik asit karışımları, YA_12, YA_13 ve YA_14 kodlu kaprik-palmitik asit karışımları çalışma koşullarının altında faz değişimi göstermektedirler.
- YA_15 kodlu %20 Kaprik Asit-%80 Stearik Asit karışımı, YA_6'dan YA_9'a kadar değişen laktik-palmitik asit karışımları, YA_10 ve YA_11 kodlu palmitik-stearik asit karışımları 50°C ve üstünde faz değişim gösterdiklerinden dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında ve fırın gibi ev aletlerinde kullanım için uygundur.
- Bulaşık makinesinin öncül prototipinde iç içe geçmiş iki adet farklı çapta paslanmaz çelik kap kullanımından kaynaklı termal bariyer etkisi göstermiştir. Isı iletim katsayısı yaklaşık 20 kat daha yüksek olan bakır plaka kullanılarak bu sorun giderilmiştir. Geliştirilmiş prototipte su ve FDM arasında ısı iletiminin hızlı olabilmesi için ısı alışverişinin gerçekleşeceği yüzey de mümkün olduğunca büyük tutulmuştur. Gerek ısı kayıplarının önlenmesi, gerek yalıtım miktarlarının artırılması için PU bir dış kap içerisinde deneyler sürdürülmüştür. İlk olarak kullanılan 2 mm kalınlıklı bakır plaka kendi üzerinde ısıyı tuttuğu ve termal bariyer oluşturduğu gerekçeleri nedeniyle 0.5 mm'lik yeni bakır plaka ile değiştirilmiştir.
- Deney düzeneklerinin karşılaştırması yapılacak olursa geliştirilmiş prototip yardımıyla yaklaşık %50 performans artışı sağlanmıştır. Testler sırasında sıcak su boşaltılıp soğuk şebeke suyu doldurulurken bekleme süresinden kaynaklanan ısı kayıpları oluşmaktadır.
- Ticari malzemeler kullanılarak benchmark analizi yapılmasının amacı bulaşık makinesi prototipinde hangi tür FDM ve hangi sıcaklıkta faz dönüşümüne

uğrayan FDM'nin daha aktif ve şebeke suyunda daha yüksek enerji depolanmasını sağlayarak çalışacağını tespit etmektir.

- Performans testleri sonucunda enerji depolama sürelerinden bağımsız olarak depoladığı enerji sonuçları kabul edilebilir düzeyde olan, 18-21°C aralığında faz değişimi gösteren numuneler [bulaşık makinesinin iç hazne sıcaklıkları (yaklaşık 25°C) düşünüldüğünde] ortamda sürekli faz değiştirmiş halde olacaklarından dolayı tercih edilmemişlerdir. Bunun sebebi sabit sıcaklıkta faz değişimi sırasında depolanacak enerjilerden bu numunelerde çoğu zaman (soğuk kış günleri hariç) yararlanılamayacak olmasıdır. Ve hatta sıcak yaz günlerinde makine iç sıcaklıklarının 28°C'lere ulaşmasının mümkün olduğu düşünüldüğünde bulaşık makinesinde durulama suyunu ısıtma uygulamasında en faydalı çalışabilecek olan numunelerin 28-35°C aralığında faz değiştiren FDM'ler olacağı ön görülmüştür.
- Benchmark analizi sonuçları değerlendirilirken ana yıkama suyundan FDM üzerine depolanan enerjiyi şebeke suyuna aktarabilme süreleri göz önüne alındığında yağ asidi ve esterli esaslı Croda_21 ve Croda_29 numuneleri daha iyi performans göstermiştir. Süreden bağımsız olarak depolanan enerji miktarları değerlendirildiği koşulda ise 30°C civarlarında faz geçişine sahip olan Croda_29 ve kaprik asit ticari FDMleri daha yüksek enerji tasarrufu sağlamaktadır.
- Yağ asitleri ve tuz hidratları korozif yapıda olmaları nedeniyle çeşitli dezavantajlara sahiptir. Birkaç tekrarlı deney sonucunda yapıştırıcıları kaldırarak, özellikle silikon yapıştırıcıların olduğu noktalarda bakır plakayı aşındırarak prototip üzerinde kalıcı hasarlara neden olmuşlardır. PEGlerin ötektik karışımları; depolama kapasiteleri, termal ve kimyasal stabiliteleri, toksik ve korozif olmayan yapıları, maliyetleri gibi avantajlara sahip oldukları için bu sistemde birincil önceliğe sahiptirler.
- Grafit katkılı PEG formülasyonları seçilen PEG_1 ve PEG_6 formülasyonu ile karşılaştırıldığında erime entalpisi ve erime sıcaklıklarında düşüş gözlenmekte fakat depolanan enerji miktarlarında bir artış sağlanmaktadır. Grafit katkısı sebebiyle termal enerjinin gizli ısı olarak soğutulmasından sorumlu olan FDMlerin formülasyon toplam kütlesi içerisindeki yüzdesi azaldığı için formülasyonların hem erime entalpisinin hem de erime

sıcaklıklarının düştüğü bilinen bir gerçektir. Bu düşüşe rağmen depolanan enerji miktarlarında gözlenen artış malzemelerin termal performanslarının geliştirilmesinin olumlu bir sonucudur. Grafit katkısı sayesinde ısı iletim katsayılarında artış sağlanarak kinetik etki yaratılıp şebeke suyunun FDM'deki enerjiyi depolama süresi kısalmış ve uzun süreli deneylere kıyasla enerji kayıplarının minimize edilmesi sağlanmıştır.

- Geliştirilmiş prototip ile yapılan testlerin sonucunda; 25-36°C aralığında ergime davranışı gösteren FDMlerin arasından seçilmiş olan 7 adet formülasyonun ve termal performansı geliştirilmiş grafit katkılı 2 adet formülasyonun depoladığı enerji benzer miktarlarının çok farklı olmadığı tespit edilmiştir. Formülasyonların şebeke suyu üzerinde depoladığı enerji miktarları yaklaşık 7 kJ değerindedir.
- Geliştirilmiş prototip üzerinde en yüksek enerji tasarrufu, PEG ya da tuz hidratlara kıyasla daha yüksek erime entalpisine sahip olan YA_23 kodlu formülasyona aittir, minimum tasarruf düşük erime entalpili PEG_6 kodlu numuneye aittir (Enerji miktarları deney süresinden bağımsız hesaplanmaktadır.).
- Formülasyonlar içerisinde aynı sıcaklıkta (~31,5°C) faz değiştiren PEG_1/GF, PEG_6/GF ve TH_7 kodlu numunelerin depoladıkları enerji miktarları ile formülasyonların erime-kristalizasyon entalpileri arasında doğru orantı vardır. Erime entalpisi diğerlerine göre daha yüksek olan TH_7 kodlu formülasyon, üç formülasyon arasında en yüksek enerji depolama miktarına sahiptir.
- Geliştirilmiş prototip üzerinde gerçekleştirilen deneyler arasında en hızlı çalışan sistem PEG_6/GF kullanıldığı durumda gerçekleşmiştir. Yaklaşık 9-10 dk içerisinde 15°C'lik şebeke suyunun 22,5°C'ye ısıtılması sağlanmaktadır. Bu durum süre avantajı sağlayacağı gibi olası enerji kayıplarının da ortadan kaldırılması bakımından avantaj sağlayacaktır.
- Grafit katkılı formülasyonların katı hallerindeki ısı iletim katsayısı (K) sonuçları değerlendirildiğinde termal değerler üzerinde çok efektif bir katkı gözlenememiştir. Bu nedenle sıvı haldeki K sonuçları ölçülüp sonuçlar değerlendirilmelidir.

- Geliştirilmiş prototip ile gerçekleştirilen deneyler farklı sıcaklıklarda şebeke suları kullanılarak tekrarlandığında daha soğuk (10-11°C) şebeke suyu ile yapılan deneyler ile daha yüksek enerji tasarrufu miktarları elde edilmiştir. 10°C şebeke suyu kullanıldığı durumda, aynı FDM formülasyonu kullanılarak, 15°C şebeke suyu kullanıldığı duruma kıyasla yaklaşık 2 kat daha fazla enerji tasarrufu değeri elde edilmiştir. Bu durum ana yıkama suyunun enerjisini depolamış olan FDM ile 2. durulama adımında sisteme basılan şebeke suyu arasındaki ΔT sıcaklık farkından kaynaklanmaktadır. FDM ve şebeke suyu arasındaki ΔT sıcaklık farkı açıldıkça kinetik faktör daha fazla sistemi etkilemeye başlayacağı için daha yüksek miktarlarda kJ enerji depolanması sağlanacaktır. Kinetik etkiden dolayı suyun ısınma hızı arttığı için enerji kayıplarının da minimuma düşmesi planlanmaktadır. Sivas, Erzurum gibi Türkiye'nin soğuk iklime sahip illerinde ılıman iklime sahip illere kıyasla daha fazla enerji harcanmaktadır. Daha düşük sıcaklığa sahip şebeke suları ile yapılan deneylerin sonuçları gözönüne alındığında bu durumun sert hava şartlarına sahip şehirlerdeki bu olumsuz durumu azaltıp fırsata çevirme imkanı sağlayabilir kanısına varılmıştır.
- Performans ölçümleri sonucunda en yüksek enerji değerleri elde edilen YA_23, YA_25 gibi yağ asidi formülasyonları tercih edilebilir fakat yağ asitleri ve tuz hidratların prototip üzerindeki olumsuz, korozyif etkileri düşünüldüğünde grafit katkılı PEG_1/GF formülasyonu hem deney süresi hem depolanan enerji miktarları bakımından tercih edilmiştir. Aynı zamanda bu formülasyonların yağ asitlerine oranla maliyet avantajları da bulunmaktadır.
- Bulaşık makinesinin bir yıkama çevriminde 923 W/sa (113,9 kJ) enerji sarfiyatı yapılmaktadır. Kullanılan su miktarı min 3,2lt'dir. 300 ml su ile yapılan prototip deneyleri öncül çalışmalar kabul edilerek PEG_1/GF formülasyonu ile büyük hacimlerde denemeler sonucu sisteme alınan şebeke suyunun aynı sıcaklık değerlerine ulaşması durumunda yaklaşık %2,5 enerji tasarrufu sağlanması mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **IEA**, 2013. Transition to Sustainable Buildings, Strategies and Opportunities to 2050. Report.
- [2] **Yusufoglu, Y., Apaydin, T., Yilmaz, S., & Paksoy, H. O.** (2015). Improving performance of household refrigerators by incorporating phase change materials. *International Journal of Refrigeration*, 57, 173-185.
- [3] **Pielichowska, K., & Pielichowski, K.** (2014). Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in Materials Science*, 65, 67-123.
- [4] **Tyagi, V.V., et al.**, 2011. Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(2): 1373-1391.
- [5] **Pendyala, S.** (2012). Macroencapsulation of phase change materials for thermal energy storage.
- [6] **Cabeza, L. and Mehling, H.**, 2007, "Temperature Control with Phase Change Materials". *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption – Fundamentals, Case Studies and Design*, 234, 251 – 257.
- [7] **Mehling H., Cabeza L. F.**, 2008. *Heat and cold storage with PCM*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1, 5, 7, 11.
- [8] **Bakema, G., Snijders, A.L., Nordell, B.**, (1994). *Underground Thermal Energy Storage-State of the Art Report*. If Technology, Arhen, The Netherlands.
- [9] **Abhat, A.**, (1983). Low Temperature Latent Heat Thermal Energy Storage: Heat Storage Materials. *Solar Energy*, 30(4): 313-332.
- [10] **Lane, G.A.**, 1983. *Solar Heat Storage: Latent Heat Material*, vol. II, CRC Press, p. 83.
- [11] **Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C.R., Buddhi, D.**, 2009. Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materials and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13: 318-345.
- [12] **Yılmaz, S.** (2008), Soğutma Uygulamaları İçin Faz Değiştiren Maddelerde Termal Enerji Depolama, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [13] **Hauer, A.**, 2007. Sorption theory for thermal energy storage. Chapter 24 in *Book: Thermal energy storage for sustainable energy consumption*. NATO Science Series, Springer, Netherlands, Volume 234, Part VI, 393–408.

- [14] **Zondag, A.H., Kalbasenka, A., Van Essen, M., 2008.** First studies in reactor concepts for thermochemical storage. In: Proceedings of 1st International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings (Eurosun 2008), Lisbon, Portugal.
- [15] **Turton, R., Bailie, R.C., Whiting, W.B., Shaeiwitz, J.A., 2008.** Analysis, synthesis and design of chemical processes. 3rd Edition, Prentice Hall, New Jersey, U.S.A.
- [16] **Gil, A., Medrano, M., Martorell, I., Lázaro, A., Dolado, P., Zalba, B., Cabeza, L.F., 2010.** State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1 –concepts, materials and modellization. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14, 31–55.
- [17] **Kato, Y., Yamada, M., Kanie, T., Yoshizawa, Y., 2001.** Calcium oxide/carbon dioxide reactivity in a packed bed reactor of a chemical heat pump for high-temperature gas reactors. *Nucl. Eng. Des.* 210, 1–8.
- [18] **Kato, Y., Takahashi, R., Sekiguchi, T., Ryu, J., 2009.** Study on medium-temperature chemical heat storage using mixed hydroxides. *Int. J. Refrig.* 32, 661–666.
- [19] **Ervin, G., 1977.** Solar heat storage using chemical reactions. *J. Solid State Chem.* 22, 51– 61
- [20] **Öztürk, H.H., 1997.** The Research on Storage of Solar Energy in Phase Change Material (PCM) for Greenhouse Heating. PhD Thesis, Ç.Ü. Institute of Natural and Applied Sciences, Adana. (In Turkish)
- [21] **Karaipekli, A., 2006.** Faz değişimli enerji depolama maddelerinde ısı iletkenliğinin zenginleştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- [22] **Mehling, H., Cabeza, L.F., 2008.** Heat and Cold Storage with PCM, An Up to Date Introduction into Basics and Applications. Series Editors: Prof. Dr. – Ing.Dieter Mewes, Prof. Dr. –Ing. E.H. Franz Mayinger. Berlin, Germany.
- [23] **Basal, B., 2007.** Eş eksenli üç borulu ısı eşanjörlerinde faz değıştiren madde kullanarak ısı enerji depolanmasının incelenmesi, *Yüksek lisans Tezi*, K.A.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [24] **Ventola, L., Calvet, T., Cuevas-Diarte, M.A., Metivaud, V., Mondieig, D., Oonk, H., (2002).** From concept to application. A new phase change material for thermal protection at –11 °C, *Mater. Res. Innovat.* 6: 284–290.
- [25] **Sarier, N., & Onder, E. (2012).** Organic phase change materials and their textile applications: an overview. *Thermochimica Acta*, 540, 7-60.
- [26] **Alay, S. ve Alkan, C., 2012,** Tekstil lif teleflerinden ısı depolama özellikli lif üretim olanaklarının araştırılması, 1-7.
- [27] **Rathod, M.K. and Banerjee, J., 2013,** Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18: 246-258.

- [28] **Abhat, A.**, 1983. Low Temperature Latent Heat Thermal Energy Storage: Heat Storage Materials. *Solar Energy*, 30(4): 313-332.
- [29] **Liu, M., Saman W, Bruno F.**, 2012. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems. *Renew Sust Energy Rev*, 16: 2118–32.
- [30] **Chandra, D., Chellappa R, Chien W.**, 2005. Thermodynamic assessment of binary solid-state thermal storage materials. *J Phys Chem Solids*, 66: 235–40.
- [31] **Benson, D.K., Burrows, R.W., Webb, J.D.**, 1986. Solid state phase transition in pentaerythritol and related polyhydric alcohols. *Sol Energy Mater*, 13: 133-152.
- [32] **Gracia, Á. D.** (2013). Thermal analysis of a ventilated facade with phase change materials (PCM).
- [33] **Aydın, A.**, 2010. The Synthesis and thermal properties of novel organic phase change materials, Ph.D. Thesis, İTÜ Institute of Science and Technology, İstanbul.
- [34] **Mazman, M.**, 2006. Gizli ısı depolaması ve uygulamaları, Doktora tezi, Ç.Ü. Fen Bil. Ens., Adana.
- [35] **Kenisarin, M. M.** (2014). Thermophysical properties of some organic phase change materials for latent heat storage. A review. *Solar Energy*, 107: 553-575.
- [36] **Hasnain, S.M.**, 1998. Review on sustainable thermal energy storage Technologies, Part I: heat storage materials and techniques. *Energy Conversion and Management* 39 (11): 1127-1138.
- [37] **Gong ZX, Mujumdar AS.**, 1996. Enhancement of energy charge–discharge rates in composite slabs of different phase change materials. *Int J Heat Mass Transfer*, 39: 725–33.
- [38] **Kaygusuz K, Sari A.**, 2007. High density polyethylene/paraffin composites as form–stable phase change material for thermal energy storage. *Energy Sources Part A*, 29: 261–70.
- [39] **Akgun M, Aydın O, Kaygusuz K.**, 2007. Experimental study on melting/solidification characteristics of a paraffin as PCM. *Energy Convers Manage*, 48: 669–78.
- [40] **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 Mass Transfer*, 45:4781–92.
- [41] **Pielichowski K, Flejtuch K.**, 2003. Differential scanning calorimetry study of blends of poly(ethylene glycol) with selected fatty acids. *Macromol Mater Eng*, 288: 259–64.
- [42] **Aydın AA.**, 2013. Fatty acid ester-based commercial products as potential new phase change materials (PCMs) for thermal energy storage. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 108: 98–104.

- [43] **Nikolic R, Marinovic-Cincovic M, Gadzuric S, Zsigrai IJ.,** 2003. New materials for solar thermal storage—solid/liquid transitions in fatty acid esters. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 79: 285–92.
- [44] **Pielichowski K, Flejtuch K, Pielichowski K.,** 2004. Step-scan alternating DSC study of melting and crystallisation in poly(ethylene oxide). *Polymer*, 45: 1235–42.
- [45] **Pielichowski K, Flejtuch K.,** 2002. Differential scanning calorimetry studies on poly(ethylene glycol) with different molecular weight for thermal energy storage materials. *Polym Adv Technol*, 13: 690–6.
- [46] **Cabeza LF, Svensson G, Hiebler S, Mehling H.,** 2003. Thermal performance of sodium acetate trihydrate thickened with different materials as phase change energy storage material. *Appl Therm Eng*, 23: 1697–704.
- [47] **Cabeza LF, Roca J, Nogues M, Mehling H, Hiebler S.,** 2002. Immersion corrosion tests on metal–salt hydrate pairs used in latent heat storage in the 48 to 58 °C temperature range. *Mater Corros*, 53: 902–7.
- [48] **Zalba, B., Marin, M.J., Cabeza, L.F. and Mehling, H.,** 2003, Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, *Applied Thermal Engineering*, 23: 251–283.
- [49] **Sarı, A.,** 2011. Faz Değişimi Yoluyla Isıl Enerjinin Depolanması ve Bu Alanda Yapılan Çalışmalar
- [50] **Liu M, Saman W, Bruno F.,** 2012. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems. *Renew Sust Energy Rev*, 16: 2118–32.
- [51] **Sun JQ, Zhang RY.,** 2005. Review of thermal energy storage with metal phase change materials. *Mater Rev*, 19: 99–101.
- [52] **Sharma, S. D., Sagara, K.,** 2005. Latent Heat Storage Materials and Systems: A Review. *International Journal of Green Energy* 2: 1-56.
- [53] **Farah S., Fardoun F., Biwole P.H.,** 2016. Phase Change Materials (PCM) for cooling applications in buildings: A review. *Energy and Buildings*, 129: 396-431.
- [54] **Shilei, L., Neng, Z., Feng, G.H.,** 2006. Eutectic mixtures of capric acid and lauric acid applied in building wallboards for heat energy storage. *Energy Build*, 38: 708-711.
- [55] **Baran, G., Sarı, A.,** 2003. Phase change and heat transfer characteristics of a eutectic mixture of palmitic and stearic acids as PCM in a latent heat storage system. *Energy Conversion and Management* 44: 3227–3246.
- [56] **Khudhair AM, Farid MM.,** 2004. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials. *Energy Convers Manage*, 45: 263–75.
- [57] **Tyagi VV, Buddhi D.,** 2007. PCM thermal storage in buildings: a state of art. *Renew Sust Energy Rev*, 11: 1146–66.

- [58] **Çevik, M.**, 2012. Faz değıştiren maddelerle duvar ısı yalıtımının deneysel olarak araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üni Makine Eğitim Anabilim Dalı, Elazığ.
- [59] **Dinçer, İ., Rosen,** 2002. Thermal Energy Storage Systems and Applications, Wiley and Sons Publishing Company, New York, USA.
- [60] **Agyenim, F., Hewitt, N., Eames, P., Smyth, M.**, 2010. A Review of Materials, Heat Transfer and Phase Change Problem Formulation for Latent Heat Thermal Energy Storage Systems (LHTESS). Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14: 615-628.
- [61] **Hale, D.V., Hoover, M.J., O'Neill, M.J.** Phase Change Materials Handbook, NASA CR-61363, Marshall Space Flight Center, AL, 1971.
- [62] **Kato, Y., Yamada, M., Kanie, T., Yoshizawa, Y.**, 2001. Calcium oxide/carbon dioxide reactivity in a packed bed reactor of a chemical heat pump for high-temperature gas reactors. Nucl. Eng. Des. 210: 1–8.
- [63] **Pauken, M., Emis, N., Watkins, B.**, (2007). Thermal energy storage technology developments, AIP Conf. Proc. 880 (1): 412–420.
- [64] **D. Buddhi, R.L. Sawhney, P.N. Seghal, N.K. Bansal,** (1987). A simplification of the differential thermal analysis method to determine the latent heat of fusion of phase change materials, J. Phys. D: Appl. Phys. 20: 1601–1605.
- [65] **Feldman, D., Shapiro, M.M., Banu, D.**, (1986). Organic phase change materials for thermal energy storage, Sol. Energ. Mater. 13 (1): 1–10.
- [66] **Porisini, F.C.**, 1988. Salt hydrates used for latent heat storage: corrosion of metals and reliability of thermal performance. Solar Energy, 28 (3): 197-200.
- [67] **Sari, A., Sari, H., Onal, A.**, 2004. Thermal properties and thermal reliability of eutectic mixtures of some fatty acids as latent heat storage materials. Energy Conversion and Management, 45: 365-376.
- [68] **Karaipekli, A., Sari, A., Kaygusuz, K.**, 2009. Thermal properties and thermal reliability of capric acid/stearic acid mixture for latent heat thermal energy storage. Energy sources, 31: 199-207.
- [69] **Sharma, A., Shukla, A.**, 2015. Thermal cycle test of binary mixtures of some fatty acids as phase change materials for uilding applications. Energy and Buildings, 99: 196-203.
- [70] **Saeed, R.M.R.**, 2016. Thermal characterization of phase change materials for thermal energy storage, Master Thesis, MISSOURI UNI of SCI.&TECH. Master of Sci. In Nuclear Eng., USA.
- [71] **Kasap, S.O.**, Principles of electronic materials and devices. 2006: McGraw-Hill.
- [72] **Braga, C.I., M.C. Rezende, and M.L. Costa,** 2011. Methodology for DSC calibration in high heating rates. Journal of Aerospace Technology and Management,. 3(2): 179-192.

- [73] **Gu, Z., Liu, H., Li, Y.,** 2004. Thermal Energy Recovery of Air Conditioning System-Heat Recovery System Calculation and Phase Change Material Development. *Applied Thermal Engineering*, 24: 2511-2526.
- [74] **Azzouz, K., Leducq, D., Gobin, D.,** 2007. Performance Enhancement of a Household Refrigerator by Addition of Latent Heat Storage. *International Journal of Refrigeration*, 31: 892-901.
- [75] **Longardner, R.L., Longardner, W.J.,** 1993. Phase Change Heat Exchanger. US Patent 5220954.
- [76] **Werner, J.,** 2000. CH 690354, Patent Application.
- [77] **Gök, Ö., Yılmaz, M.Ö., Yılmaz, S., Turgut, B., Mazman, M., Beyhan, B., Şahan, N., Paksoy, H.Ö., Evliya, H.,** 2009. Phase Change Material Applications for Domestic Appliances. *Proceedings of EFFSTOCK 2009 Thermal Energy Storage for Efficiency and Sustainability*, 11th International Conference on Thermal Energy Storage, June 14-17 2009, Stockholm, Sweden, 19.
- [78] **Mehling, H., Hiebler, S., Ziegler, F.,** 2000. Latent Heat Storage Using a PCM-Graphite Composite Material. *Proceedings of TERRASTOCK-2000*, 8th International Conference on Thermal Energy Storage, 28th August – 1st September, 2000, Stuttgart, German, 1: 375-380.
- [79] **Zhang, Z., Fang, X.,** 2006. Study on Paraffin/Expanded Graphite Composite Phase Change Thermal Energy Storage Material. *Energy Conversion and Management*, 47: 303-310.
- [80] **Paksoy, H., Sahan, N.,** 2012. Thermally enhanced paraffin for solar applications, 30: 350-352.
- [81] **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.
- [82] **Karaman, S., Karaipekli, A., Sarı, A., Biçer, A.,** 2011. Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95: 1647-1653.
- [83] **Sarı, A., Karaipekli, A.,** 2008. Preparation, thermal properties and thermal reliability of capric acid/expanded perlite composite for thermal energy storage. *Materials Chemistry and Physics*, 109: 459-464.
- [84] **Karaipekli, A., Sarı, A.,** 2008. Capric-myristic acid/expanded perlite composite as form-stable phase change material for latent heat thermal energy storage. *Renewable Energy*, 33: 2599-2605.
- [85] **Karaipekli, A., Sarı, A.,** 2009. Capric-myristic acid/vermiculite composite as form-stable phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy*, 83: 323-332.
- [86] **Sarı, A., Karaipekli, A., Alkan, C.,** 2009. Preparation, characterization and thermal properties of lauric acid/expanded perlite as novel form-stable composite phase change material. *Chemical Engineering Journal*, 155: 899-904.

- [87] **Jiao, C., Ji, B., Fang, D.,** 2012. Preparation and properties of lauric acid-stearic acid/expanded perlite composite as phase change materials for thermal energy storage. *Materials Letters*, 67: 352-354.
- [88] **Harikrishnan, S., Deenadhayan, M., Kalaiselvam, S.,** 2014. Experimental investigation of solidification and melting characteristics of composite PCMs for building heating application. *Energy Conversion and Management*, 86: 864-872.
- [89] **Warzoha, R.J., R.M. Weigand, and A.S. Fleischer,** 2015. Temperature-dependent thermal properties of a paraffin phase change material embedded with herringbone style graphite nanofibers. *Applied Energy*, 137: 716-725.





ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Öykü GÜNGÖR
Doğum Tarihi ve Yeri : Edirne/22.08.91
E-posta : gungoroy@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, İTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Lisans (ÇAP)** : 2015, İTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

PROFESYONEL DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2015-2017 Arçelik A.Ş., Ar-Ge Proje Mühendisi

YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Gungor, O., Erinc, G.U., 2017. Tuz hidrat karışımları kullanılarak uzun ömürlü, yüksek performanslı, yüksek entalpili ve düşük maliyetli, ortam sıcaklığının üzerinde faz değiştiren malzeme formülasyonlarının geliştirilmesi. Patent numarası: 2016E00188 TR (**Patent Beklemede**)