

Dr.H.Hüseyin  
ÖZTÜRK

### Özet:

*Isı depolama materyalinin iç enerjisinin önemli oranda değişmesi, bu materyalin faz değişimine neden olur. Uygun sıcaklık sınırlarında, depolama materyalinin faz değiştirmesiyle ortaya çıkan gizli ısı depolanabilir. Bu nedenle ısı depolama amacıyla, belirli sıcaklıklarda ergime, buharlaşma veya diğer faz değişimlerine uğrayan ve ısı depolama kapasitesi yüksek olan materyallerden yararlanır. Gizli ısı depolama yöntemi, ısı depolama kapasitesinin yüksek olması ve ısı depolama materyali faz değiştirme sıcaklığının sabit sıcaklıkta ısı depolamak için uygun olması nedeniyle, diğer ısı depolama yöntemlerine göre istenilen özelliklere sahiptir. Bu çalışmada; gizli ısı tekniği ile güneş enerjisi depolama uygulamaları için faz değiştiren materyal (PCM) seçiminde dikkate alınması gereken ölçütler, gizli ısı depolama sistemlerinin etkinlik ve uygulanabilirliği ile gizli ısı depolama sistemlerinde karşılaşılan sorunlar ve çözüm önerileri tartışılmıştır.*

# Güneş Enerjisinin Gizli Isı Tekniği ile Depolanması

## 1. GİRİŞ

Güneş enerjisinin ısı enerjisi olarak depolanması; çalışma sıcaklığı genellikle 100 °C'den daha yüksek olmayan, düşük sıcaklıktaki uygulamalar için önemlidir. Isı enerjisi, ısı depolayan materyalin iç enerjisinin değişmesi sonucunda; duyulur ısı, gizli ısı ve bunların birleşimleri şeklinde depolanabilir. Genel olarak, birim hacimdeki iç enerji değişimi fazla olan ısı depolama materyallerinin kullanılması durumunda, ısı depolama için gerekli hacim azalır. Isı depolama materyali iç enerjisinin önemli oranda değişmesi, bu materyalin faz değiştirmesine neden olur. Uygun sıcaklık sınırlarında, depolama materyalinin faz değiştirmesiyle ortaya çıkan gizli ısı depolanabilir. Bu nedenle ısı depolama amacıyla, belirli sıcaklıklarda ergime, buharlaşma veya diğer faz değişimlerine uğrayan ve ısı depolama kapasitesi yüksek olan materyallerden yararlanır. Gizli ısı depolama yöntemi, ısı depolama kapasitesinin yüksek olması ve ısı depolama materyali faz değiştirme sıcaklığının sabit sıcaklıkta ısı depolamak için uygun olması nedeniyle, diğer ısı depolama yöntemlerine göre istenilen özelliklere sahiptir.

Bir materyalde faz değişimi aşağıdaki şekillerde gerçekleşebilir: katı-katı, katı-sıvı, katı-buhar, sıvı-buhar. Katı durumdaki bir materyal kristalleşerek diğer bir katı faza dönüştüğünde (katı-katı değişimi), kristalleşme ısısı şeklinde ısı depolanır. Materyal ilk durumdaki katı faza yeniden dönüştüğünde, faz değişimi sırasında depolanan ısı da geri kazanılır. Katı-katı faz değişimi sırasında açığa çıkan gizli ısı miktarı azdır.

Sıvı-buhar şeklinde gerçekleşen faz değişiminde, katı-sıvı veya katı-katı faz değişimlerinden daha yüksek oranda gizli ısı açığa çıkar. Ancak uygulamada gaz fazın depolanması için, basınçlı depolama kaplarının gerekli olması gibi karşılaşılan sorunlar, sıvı-buhar değişiminde açığa çıkan gizli ısının depolanmasını sınırlandırır. Diğer taraftan, katı-buhar ve sıvı-buhar şeklinde gerçekleşen faz değişimlerinde fazla miktarda gizli ısı açığa çıkmasına karşın, hacim değişimi fazladır. Bu durum katı-buhar ve sıvı-buhar faz değişimlerinin ger-

tikteki uygulamalarda, sadece katı –sıvı faz değişimi -  
ne uğrayan materyallerden yararlanır. Katı –sıvı fazDuyulur ısı depolamayla karşılaştırıldığında, ısı  
değişiminde, diğer faz değişimlerine oranla daha az depolama kapasitesi yüksektir.  
hacim değişimi gerçekleşir. Katı –sıvı faz değişimi • Daha az ısı depolama materyali kullanıldığından,  
geçekleşen materyaller, büyük hacim değişimi olgerekli ısı deposu hacmi daha azdır.  
maksızın, sınırlı sıcaklık aralığında, kısmen fazlaPCM birim kütlelerinin ısı depolama kapasitesi yük  
miktarında ısı depolayabilirler. Uygulamada hacimsel  
enerji depolama kapasitesi önemli olduğundan, sade - • PCM'lerin faz değiştirme sıcaklıkları, sabit sıcaklık  
ce katı?sıvı veya entalpi değişimlerinin yüksek oldu - ta ısı depolama ve geri kazanma için uygundur.  
ğu olası katı-katı faz değişimleri pratik öneme sahip - • Sabit sıcaklıkta ısı gerektiren uygulamalar için yete  
tir. rince uygundur.  
• Büyük boyutlu ısı depolama sistemlerinde ekonomik

**"Gizli ısı depolama"** teriminden genellikle, istenilenolarak uygulanabilir.

sıcaklık aralığında ergiyip-katılaşarak faz değiştirile -  
bilen materyallerde (PCM) ergime gizli ısısı şeklinde - Güneş enerjisiyle ısıtma amacıyla, PCM kullanılarak  
ısı depolama anlaşılır. Bu nedenle gizli ısı depola - ısı depolama konusundaki ilk çalışmalar, 1940'lı yıl  
ma,"ergime ısısı depolama" olarak da adlandırılır. ların sonlarında M. Telkes tarafından yapılmıştır. Bu  
Gizli ısı depolamada, katı-sıvı faz değişimi sırasında amaçla, güneş enerjisiyle ısıtma sistemi bulunan özel  
PCM tarafından soğurulan ve serbest bırakılan ısıdan bir konuta Glauber tuzu kullanılan bir ısı depolama  
yararlanır. Güneş enerjisi uygulamalarında, güneş - ünitesi yerleştirilmiştir. Bu ilk deneme, tuzun ayrış  
ten kazanılan ısı PCM'de ergime gizli ısısı şeklinde ması nedeniyle, olumsuzlukla sonuçlanmış ve bu  
depolanarak (genellikle katı-sıvı) faz değişimi ger - olumsuzluğu önlemek için herhangi bir yöntem geliş  
çekleşir. Güneş toplaçlarından PCM'ye ısı gönderil - tirilmemiştir. Daha sonra, Delaware Üniversitesinde  
mediği durumda, PCM depoladığı ısı enerjisini ergime - yürütülen bir araştırma projesinde M. Telkes, PCM  
gizli ısısı şeklinde serbest bırakarak, sıvı durumdan - olarak sodyum tiosülfat pentahidrat kullanmıştır. Bu  
tekrar başlangıçtaki katı durumuna gelir (sıvı-katı faz - araştırmada da, PCM'nin yerleştiirdiği silindir şek  
değişimi). lindeki plastik kapların bağlantılarının uygun olmama  
sı nedeniyle gerçekleşen su kaybı sonucunda, kulla

Bu çalışmada; gizli ısı tekniği ile güneş enerjisi de -  
polama uygulamaları için PCM seçiminde dikkate - nılan tuzun ısı depolama yeteneği azalmıştır (Öztürk  
alınması gereken ölçütler, gizli ısı depolama sistemle - ve Başçetinçelik, 2002).  
rinin etkinlik ve uygulanabilirliği ile gizli ısı depolama  
sistemlerinde karşılaşılan sorunlar ve çözüm öneri -  
leri tartışılmıştır.

## 2. GİZLİ ISI DEPOLAMA SİSTEMLERİ

Gizli ısı depolamanın temel özelliği; PCM sıcaklığını -  
1 °C artırmak için gerekli ısı miktarıyla karşılaştırıl -  
dığıında, katı materyalin ergitilmesi için, PCM'nin birim  
ağırlığı başına fazla miktarda ısı gerekli olmasıdır.  
PCM tamamen ergitildikten sonra, eklenen her fazla  
ısı PCM'nin sadece duyulur ısısını arttıracaktır. Gizli  
ısı depolama yönteminin diğer ısı depolama yöntem

Yapılan araştırmalarda PCM genellikle, cidar kalınlı -  
ğı ince olan küre, silindir veya küp şeklindeki kaplara  
doldurulmaktadır. PCM'lerin bu tip küçük hacimli kap -  
lara doldurulması durumunda, faz ayrışması sorunu  
önemli oranda azalır. Ayrıca, çok sayıda ısı depolama  
ve geri kazanma işlemi gerçekleştirilebilir. Dolgulu  
yataklarda olduğu gibi, bu tip bir düzenlemeyle hacim -  
sel ısı geçişi katsayısı da artırılabilir. İçlerine PCM  
doldurulmuş PVC tüpler, dikdörtgen şeklindeki depo  
içerisine yatay veya düşey olarak yerleştirilebilir.

## 3. FAZ DEĞİŞTİREN MATERYALLER (PCM)

PCM'ler, ısıtma sistemi için ısı depolamak amacıyla,

depolama ünitelerinde yaygın olarak kullanılır. ( -20)-  
(+150) °C sıcaklık aralığında ergiyebilen PCM'ler, gü -  
neş enerjisi, ısı pompaları vb. yardımıyla ısıtma vemeli veya hiç göstermemelidir.  
soğutma sistemleri için önemlidir. Yüksek ergime ısısı  
ile 0-120 °C sıcaklık sınırlarında ergiyen çok sayıda  
organik ve inorganik yapıllı materyaller bulunmaktadır.

### Kinetik Ölçütler:

• Donma sırasında çok az aşırı soğuma etkisi göster -  
veya hiç göstermemelidir.

### Kimyasal Ölçütler:

• Kimyasal özellikleri değişmemelidir.

• Kullanım süresinin uzun olması için kimyasal ayrış -

Bu materyallerin gizli ısı depolama sistemlerinde ısı depolama materyali olarak kullanılabilmesi için, termodinamik, kinetik ve kimyasal yönlerden belirli özellikler göstermeleri gerekir. Ayrıca materyalin maliyeti ve çok miktarlarda bulunabilir olması da dikkate alınmalıdır. PCM seçiminde etkili değişik ölçütler aşağıdaki gibi sıralanabilir (Abhat, 1983):

#### Termodinamik Ölçütler:

- Ergime noktası, istenilen çalışma sıcaklığı sınırlarında olmalıdır.
- Birim kütle için ergime ısı yüksek olmalıdır.
- Küçük hacimdeki depolara yerleştirilebilmesi için yoğunluğu yüksek olmalıdır.
- Önemli oranda duyulur ısı da depolayabilmek için özgül ısı yüksek olmalıdır.
- Isıl iletkenliği yüksek olmalıdır.
- Faz değişiminde ısıl genleşme katsayısı düşük olmalıdır.
- Materyal tamamıyla ergiyerek tekdüze ergime göstermelidir.
- Faz değiştirme sonucunda hacim değişimi az olmalıdır.

maya uğramamalıdır.

- Depo malzemesi için korozif etkili olmamalıdır.
- Yanıcı, zehirli ve patlayıcı özelliklerde olmamalıdır.

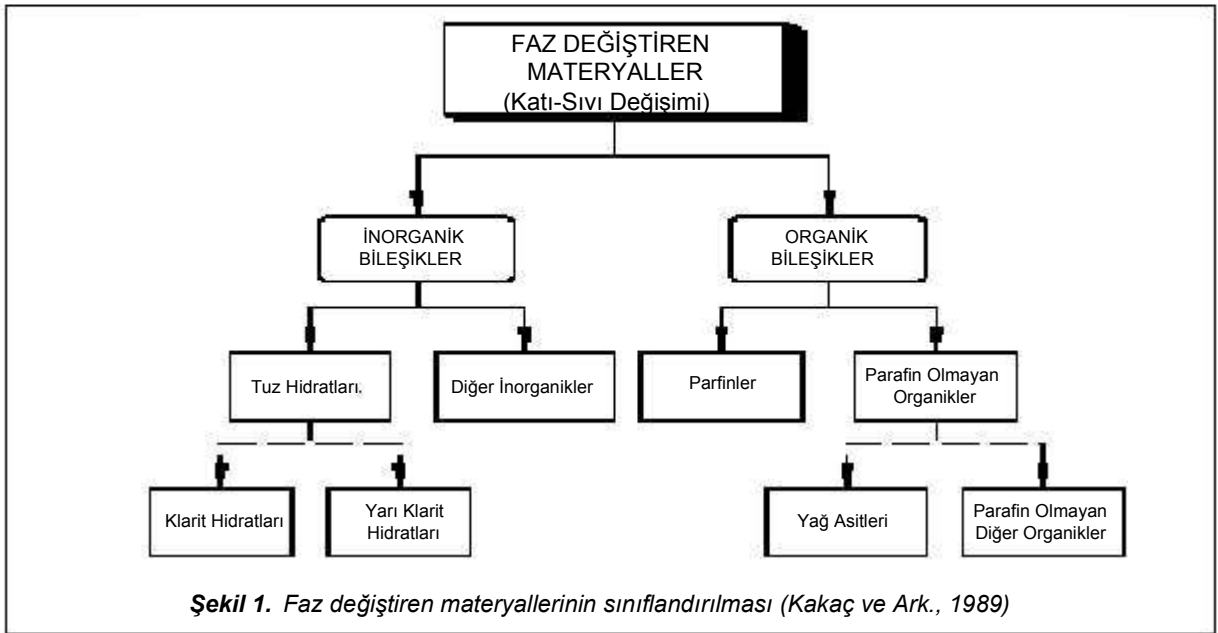
#### Ekonomik Ölçütler:

- Bol miktarda bulunmalıdır.
- Pahalı olmamalıdır.

Güneş enerjisiyle ısıtma uygulamaları ve sıcak su üretimi için en uygun çalışma sıcaklığı sınırları

- 40–60 °C'dir. Özel uygulamalar için bu sınırlar 20–80 °C'ye kadar değiştirilebilir. Güneş enerjisiyle soğutma uygulamaları için 100 °C'ye kadar değişen sıcaklık değerleri gerekli olduğu halde, ısı pompası uygulamalarında 0 °C'nin altına inebilen daha düşük depolama sıcaklıkları istenir. Bu sıcaklık sınırlarında, faz değiştiren materyalleri Şekil 1'de görüldüğü gibi, organik ve inorganik bileşikler olmak üzere iki grupta sınıflandırmak mümkündür.

- İnorganik tuzların ergime ısıları yüksektir. Organik bileşiklerin ergime sıcaklığı geniş aralıkta yer alır. Bununla birlikte, ısı depolama kapasiteleri daha düşük



tür. Organik bileşiklerin birim hacimlerinin ısı depolama kapasitesi, inorganik tuzlarınkinin yaklaşık yarısı kadar olup, 150–200 MJ/m<sup>3</sup> arasında değişir. Tuz hidratlarının ısı depolama kapasiteleri 250–400 MJ/m<sup>3</sup> arasındadır (Paksoy ve Ark., 1995).

Organik bileşikler, gerekli depolama hacminin fazla olması gibi olumsuz özelliklere sahip olmakla birlikte, inorganik bileşiklerle karşılaştırıldığında, ısı depolama materyali olarak bazı önemli özelliklere sahiptir.

dan yüksek yoğunluklu polietilen, ısı depolama materyali olarak geniş uygulama alanı bulmuştur. Katı-katı faz değişimine uğrayan materyaller, depolama ünitelerinin tasarımını önemli ölçüde basitleştirilmektedir. Faz değiştirme sıcaklıkları ve faz değişimi sırasında açığa çıkan ısıya bağlı olarak, ısı depolama için katı-katı faz değişiminin gerçekleştiği en uygun organik materyaller aşağıda verilmiştir (Michaels, 1980):

Organik bileşiklerin ısı depolama kapasiteleri aşağıdaki gibidir: (100–200 °C, 200–400 MJ/m<sup>3</sup>)

Bu bileşikler ısı depolama açısından aşağıdaki sınırlarda (188 °C, 323 kJ/kg)

tünlüklere sahiptir:

- Uygun olarak ergime gösterirler.
- Kendi kendine kristalleşebilirler.
- Geleneksel tasarım malzemeleriyle uygun olarak kullanılabilirler.

Katı-katı faz geçişinde ısı değişimi, ısı depolama materyali ve ısı taşıyıcı akışkan arasında, herhangi bir ısı değişim yüzeyi olmaksızın doğrudan gerçekleşir. İlke olarak, katı-katı faz değişimine uğrayan PCM'nin ısı etkisi, ergime özelliği gösteren PCM'lerden daha düşüktür. Katı-katı faz değişim ısı yüksek olan bazı organik bileşikler Çizelge 1'de verilmiştir.

Katı-katı faz değişimine uğrayan materyaller arasında

- Pentagliserin (81 °C, 216 kJ/kg)
- Neopentylglikol (43 °C, 130 kJ/kg)

Sodyum, alüminyum gibi sıvı metaller, yüksek sıcaklıkta ısı depolamak için kullanılır. Bununla birlikte, düşük sıcaklıkta ısı depolamak amacıyla, düşük sıcaklıkta ergiyen metal alaşımları kullanılabilir. Bazı araştırmalarda, hızlı reaktörler için, 450 –550 °C ve 150–550 °C çalışma sıcaklık aralığında, ısı depolama için sıvı sodyum kullanılmıştır.

Sıvı metallerin PCM olarak bazı önemli özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Düşük sıcaklıklarda ergiyen sıvı metaller oldukça pahalıdır.
- Düşük sıcaklıklarda ergiyen sıvı metallerin gizli ısı

**Tablo 1. Katı-Katı Faz Değişimi Gerçekleşen Organik Bileşikler (Kenisarin, 1993)**

Bileşik	T <sub>pt</sub> (°C)	H <sub>pt</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	r <sub>lt</sub>	r <sub>ht</sub>	c <sub>p(ht)</sub> (J/g °C)	l <sub>lt</sub>	l <sub>ht</sub>
				g/cm <sup>3</sup>			W/m °C	
Neopentyl glikol (CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> C(OH) <sub>3</sub>	43	131	126	1.046	0.9842	1.76	0.25	0.21
Trimethylolethane (CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> COH <sub>3</sub>	81	193	198	1.1931	1.118	2.75	0.36	0.34
Hydroxymethyl (CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> COOH	126	204	219	-	-	-	-	-
Pentaerythritol (CH <sub>2</sub> OH) <sub>4</sub> C	188	323	260	1.333	1.2182	1.84	1.0	0.51
Neopentyl glikol (% 60 mol)+ Trimethylolethane (% 40 mol)	26	76	140	-	1.0712	1.64	-	0.23
Neopentyl glikol (% 67 mol)+ Rimethylolethane (% 33 mol)	24	61	102	-	-	-	-	-

## Makale

değerleri ısı depolama için çok yüksek değildir.

- Sıvı metallerin kullanıldığı ısı depolama uygulamalarında, emniyet açısından gerekli önlemlerin alınması gerekir.
- Sıvı metallerin kullanıldığı ısı depolama uygulamalarında, aşağıdaki konuların ayrıntılı olarak incelenmesi gerekir:
- Tamamen katılaştırmadan ısı geri kazanılması
- Büyük ünitelerde ısı katmanlaşma, taşınım ve sıvı metallerin ısı iletkenliklerinin yüksek olması nedeniyle oluşan etkiler

Yüksek sıcaklıklarda (120 –1400 °C) ısı depolamak için metal malzemeler kullanılabilir. Bu amaçla; alüminyum, magnezyum ve çinkonun uygun metaller olduğunu düşünülürken, kısmen yüksek olduğundan kompakt

nik bileşik) şeklinde belirtilen tuz hidratları, 0 –150 °C sıcaklık sınırlarında hacimsel ısı depolama kapasitelerinin yüksek olması nedeniyle inorganik PCM'lerin en önemli gurubudur. Genellikle suda çözünebilir tuzlar ısı depolama amacıyla kullanılabilir. ısı depolama amacıyla kullanılabilen ve pahalı olmayan bir çok tuz hidratı bulunmaktadır. Tuz hidratlarının gizli ısı depolama açısından en önemli özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Ergime gizli ısıları yüksektir.
- Ergime-katılaşma sonucunda hacim değişimi azdır.

Organik PCM'ler ile karşılaştırıldığında, ısı iletkenlikleri yüksektir.

miniyum, magnezyum ve çinko için uygun metaller en uygunları kimileri yüksek olduğundan, kompakt olduğu belirlenmiştir. Metal malzemelerin ısı depolama depolama üniteleri geliştirilebilir.

açısından önemli bazı özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir (Öztürk ve Başçetinçelik, 2002):

- Birim kütle ve hacimde ergime ısıları düşüktür.
- Fiyatları genellikle yüksektir.
- Kimyasal/toksik etkiler ve emniyet açısından bazı olumsuz özelliklere sahiptirler.

Maliyetin çok önemli olmadığı, yüksek ısı iletkenlik gerektiren uygulamalarda ısı depolama materyali olarak etkin bir şekilde kullanılabilirler.

İnorganik PCM'ler

gurubunda bulunan tuz hidratları ısı depolama için önemli olduklarından, araştırmalar bu materyaller üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Organik yapıdaki PCM'ler Şekil 1'de görüldüğü gibi, parafinler ve parafin olmayan materyaller olmak üzere iki alt guruba ayrılır.

### 3.1. Tuz Hidratları

$M_n H_m O$  (M, inorganik)

Tablo 2'de 0 -120 °C sıcaklık aralığında ergiyen bazı tuz hidratlarının termo-fiziksel özellikleri verilmiştir. Maliyeti düşük olan materyaller arasında genellikle; klorit, karbonat, nitrat, sülfat veya fosfat formlarında sodyum, kalsiyum ve magnezyum bileşikleri yer alır.

Yüksek sıcaklıklarda ısı depolamak için, gizli ısı depolama materyallerine ilişkin bazı genel değerlendirmeler yapılabilir. Karbonatlar ve olası karbonat klarit sistemleri gizli ısı depolama materyali olarak önemlidir. Bu materyaller korozif etkili olmadıklarından, de

**Tablo 2. Bazı Tuz Hidratlarının Termo-Fiziksel Özellikleri (Abhat, 1983)**

Tuz Hidratı	Ergime Sıcaklığı (°C)	Ergime Isısı (kJ/kg K)	Yoğunluk (kg/dm <sup>3</sup> )	Özgül Isı (kJ/kg)
CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O Kalsiyum klorit heksahidrat	29.7	171	1.710 (25 °C)	1.45 (katı)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O Sodyum sülfat dekahidrat	32.4	254	1.496 (sıvı) 1.485 (katı)	1.93 (katı)
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O Disodyum bifosfat dodekahidrat	35	281	1.520 (katı)	1.70 (katı) 1.95 (sıvı)
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .5H <sub>2</sub> O Sodyum tiosülfat pentahidrat	48	201	1.442 (sıvı) 1.73 (katı)	1.46 (katı) 2.93 (sıvı)
Ba(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O Baryum hidroksit hidrat	78	267	1.67 (sıvı) 2.180 (katı)	1.17 (katı)
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O Magnezyum klorit heksahidrat	116	165	1.57 (20°C) 1.442 (78 °C)	1.72 (katı) 2.82 (sıvı)

polanma maliyetleri ve satın alma bedelleri düşüktür. Nitrat ve nitritlerin, korozif etkileri fazla değildir. Ayrıca ucuz olduklarından 500 °C'nin altındaki uygulamalar için uygundur. Klorit sistemleri ucuz ancak korozif etkileri daha önce belirtilen bileşiklerden daha yüksektir. Hidroksitler grup olarak daha pahalı ve korozif olma eğilimlidirler. Bu grup ucuz depolama üniteleri için daha az önemlidir. Floridlerin, ısı depolama kapasitesi kısmen yüksektir. Bununla birlikte, genellikle fiyatları yüksektir. Ayrıca, korozif etkili olmaları nedeniyle depolanmaları diğer tuz hidratlarından daha maliyetlidir.

Yüksek sıcaklıklarda (120 –1400 °C) ısı depolamak için, inorganik tuzlar kullanılabilir. İnorganik tuzlar arasında, ergime sıcaklıkları 120 –1400 °C arasında değişen çok sayıda bileşik ve ötektik bulunmaktadır. Birim kütle ve hacimde ergime ısıları yüksek olan, çok sayıda alkali/alkali toprak floridleri veya bunların

labilir. Alkali metal nitratları, tekrarlanan ısı çevrimlerinde ısı depolama ünitesi için istenilmeyen etkilere neden olabilen hacim değişimi ve katı durumda faz değişimi gösterirler. Na, Mg, Al vb. hafif metallerin sülfat, karbonat, fosfat, nitrit, oksit ve kloritleri PCM olarak kullanılabilir.

Yüksek sıcaklık aralığında; floridler, sodyum hidroksit ve nitratların ısı kapasiteleri (duyulur ısı), magnezyum, dökme demir gibi yaygın olarak kullanılan katı materyallerinki ile aynı değerlerdedir. Bu nedenle bu materyaller, duyulur ısı kadar gizli ısıdan da yararlanılabilen uygulamalar için uygundur.

Bazı tuz hidratlarının aşırı soğuma ve kimyasal özelliklerinin değişmesi gibi olumsuzlukları, çok bileşenli bileşikler ve ötektik bileşikler oluşturularak kısmen önlenir. Bu tür bileşikler oluşturularak, bir yandan PCM sayısının artmasına, diğer yandan PCM'nin kul-

ötektikleri vardır. Diğer taraftan, 450 °C'nin altında birim kütle veya hacimde çok düşük ergime ısısına sahip tuzlar da bulunmaktadır. Bu aralıkta ısı depolamak için, sodyum hidroksit ve alkali metal nitratları kullanı-

lanılabileceği sıcaklık aralığının artırılmasına olanak tanınmış olur. Bu amaçla, hidrat ve organik esaslı bileşikler geliştirilmiş ve incelenmiştir. Isı depolama için geliştirilmiş ve iki bileşenden oluşan bazı bile-

Tuz Hidratı Yoğunluk	Ergime	Ergime	(kJ/kg)
	Sıcaklığı (°C)	Isısı (kJ/kg K)	
CaBr <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (55)/CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	114.7	140	-
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (51-55)/LiNO <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	16.5	250	-
LiNO <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O (52-45)/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	17.2	220	-
LiNO <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O (65-55)/Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	24.2	230	-
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (55-45)/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	25.0	130	1.93
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (65-55)/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	27.4	126	-
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (55-45)/Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	29.2	130	-
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (67)/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	30.0	135	1.67
CH <sub>3</sub> CO Na <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O (60)/CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	31.5	226	-
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (82)/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	32.0	136	1.91
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (72)/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .9H <sub>2</sub> O	35.0	139	1.72
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (55-45)/Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	37.5	-	-
CH <sub>3</sub> CO N <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O (50)/HCONH <sub>2</sub>	40.5	255	-
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (61.5%mol)/MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	59.1	144	1.68
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (53%mol)/NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	52.0	125	-
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (53%mol)/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .9H <sub>2</sub> O	61.0	148	1.85

şikler Çizelge 3'de verilmiştir. Son zamanlarda, ortam iklimlendirme amacıyla güneş enerjisi uygulamalarında da kullanılabilen bileşikler geliştirilmiştir. (-30)-(-3) °C sıcaklık aralığında soğuk depolama için önerilen, tuz esaslı ötektik bileşikler Tablo 4'de verilmiştir.

### 3.2. Parafinler

Parafinler petrol türevleri olup, genel olarak C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> şeklinde belirtilen ve "alkanlar" olarak adlandırılan önemli bir bileşen içerirler. Parafin mumlarındaki n-alkan içeriği, genellikle %

Bileşik	Tuz İçeriği (% Kütle)	T <sub>tm</sub> (°C)	<sup>3</sup> T <sub>m</sub> (°C)	r <sub>katı</sub>	r <sub>sıvı</sub>	C <sub>p(sıvı)</sub> (J/g °C)	<sup>3</sup> H <sub>m</sub>	
				g/cm <sup>3</sup>			J/g	J/cm <sup>3</sup>
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	42.9	-28.7	5	-	1	-	-	-
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	30.5	-27.0	-	-	1.28	2.47	132	169
NH <sub>4</sub> F/ O	32.3	-26.5	-	-	1.10	3.27	198	217
KF/H <sub>2</sub> O	21.5	-21.8	-	-	1.19	3.40	225	269
NaCl/H <sub>2</sub> O	22.4	-21.2	-	-	1.16	-	207	241
NaNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	36.9	-18.5	-	-	1.29	-	212	273
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	39.7	-18.5	-	-	1.22	-	159	194
NH <sub>4</sub> Cl/H <sub>2</sub> O	19.5	-16.0	0.5	1.02	1.06	3.20	286	291
KCl/H <sub>2</sub> O	19.5	-10.7	0.5	1.05	1.13	3.24	283	298
ZnSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	27.2	-6.50	-	-	1.34	-	150	201
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	16.5	-4.0	0.5-5	1.04	1.09	3.64	164	174
MgSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	19.0	-3.9	3-5	1.15	1.21	3.31	217	250
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	9.50	-3.800.5-5	-	0.99	1.04	3.81	286	284
NaF/H <sub>2</sub> O	3.90	-3.50	1.5-2.5	0.96	1.04	3.85	323	309
KNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	9.70	-2.80	3-4	0.99	1.07	3.61	281	278

75'den fazladır ve % 100'e ulaşabilir. Yaygın olarak bilinen oktadekan (C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>) gibi saf parafinler, sadece alkanları içerir. Alkanların ergime sıcaklığı karbon

fin seçilebilir. Karbon atomu sayısı çift olan parafinler ucuz, bol ve kimyasal olarak kararlı olduklarından ısı depolama için tercih edilir. Isı depolamada yararları

atomu sayısının artmasıyla artar. Karbon atomu sayısı 14-40 arasında olan alkanların ergime sıcaklığı, 6-80 °C aralığındadır ve genellikle parafinler olarak adlandırılırlar. Ticari parafinlerin karbon atomu sayısı 8-15 arasında olabilir (Furbo, 1980). Parafinler alkan zinciri uzunluğuna bağlı olarak n-parafin veya izo-parafin şeklinde olabilir.

Doymuş hidrokarbonlar grubundan olan parafinler grubu içerisinde benzer özelliklerdeki bileşikler yer alır. Metan (CH<sub>4</sub>)'dan pentana (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) kadar olan serideki ilk beş bileşik, oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında gaz halindedir. Ancak bunların molekül ağırlıklarının artmasıyla buharlaşma oranları azalır. C<sub>15</sub>H<sub>32</sub> ve C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> arasındaki bileşikler sıvı durumdadır ve her molekülünde 15'den fazla karbon atomu bulunan bileşikler oda sıcaklığında mum gibi katı durumdadır. Bunların ergime noktaları ve ergime ısıları molekül ağırlığıyla artar. Böylece C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>'dan C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>'ye kadar olan seri içerisindeki bileşiklerden birinin seçilmesiyle, 6 °C'den 80 °C'ye kadar değişen ergime sıcaklıklarında ısı depolama için uygun para-

labilecek bir materyalde aranan uygun fiziksel, kimyasal ve termokimyasal özelliklere sahip olan parafinlerin ısı depolama bakımından bazı önemli üstünlükleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (Kakaç ve Ark. 1989):

- Maliyeti düşük ve bol miktarda mevcuttur.
- Korozif ve toksik etkili değildirler.
- Ergime noktası sıcaklık sınırları geniştir.
- Ergime gizli ısıları yüksektir.
- Hızlı bir şekilde faz değiştirirler.
- Kimyasal olarak kararlıdır.
- Yoğunlukları düşüktür.
- Kolay bir şekilde paketlenilebilirler.
- İhmal edilebilir düzeyde aşırı soğuma gösterirler.
- Kendi kendine kristalleşebilirler.
- Ergime sonunda hacim değişimi azdır.

Ekonomik nedenlerden dolayı, gizli ısı depolamada PCM olarak sadece teknik esaslı parafinler kullanılır. Teknik yönden kaliteli parafinler, alkan serisindeki bir çok bileşiklerin karışımından oluştuğundan, belirli bir ergime noktasına sahip değildirler. Parafin kul-

lanılarak ısı depolamada, aşağıdaki nedenlerden dolayı çok sayıda ısı depolama çevrimi gerçekleştirilebilir:

- Faz değişimi uygundur.
- Aşırı soğuma oluşmaz.
- Kimyasal kararlılıklarını sürdürebilirler.
- Parafinlerin gizli ısı depolama materyali olarak en önemli olumsuz özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:
- Katı durumdaki ısıl genleşme katsayıları düşüktür.
- Isıl iletkenlikleri düşüktür.

Isıl genleşme katsayısının neden olduğu olumsuzlukları önlemek için aşağıdaki önlemler alınabilir:

- Isı depolama ünitelerini elastik malzemelerden tasarlamak
- Depolama ünitelerinde emniyet için gerekli hacim belirlemek

Katı durumdaki ısıl iletkenlik değerlerinin düşük olması kolay bir şekilde giderilememektedir. Bu konuda araştırmalar sürdürülmektedir. Bununla birlikte, parafinlerin ısıl iletkenliklerinin düşük olması sorunu, büyük hacimli ısı depolama üniteleri kullanarak giderilebilir. Katı durumdaki ısıl iletkenlik değerlerinin düşük

- Petrol esaslı (endüstriyel) parafinlerden kimyasal olarak saf parafin üretmek için, gerekli işlem maliyetinin oldukça yüksek olmasıdır.

Kimyasal olarak saf parafinlerin ergime ısıları 200 kJ/kg gibi yüksek bir değerdedir. Ayrıca saf parafinler ergime sıcaklığında tekdüze olarak ergirler. Petrol esaslı parafinlerin ergime ısıları, saf bileşiğin yaklaşık olarak % 75'i kadardır. (Ghoneim ve Klein, 1989).

### 3.3. Parafin Olmayan Organikler

Gizli ısı depolamaya uygun materyallerin bulunduğu en geniş gruptur. Lane ve Ark. (1975), organik materyaller hakkında yoğun bir araştırma yürütmüşlerdir. Bu araştırma sonunda; ısı enerjisi depolamaya uygun bir çok ester, yağ asidi, alkol ve glikol belirlenmiştir. Bu organik materyallerin bazı özellikleri aşağıda verilmiştir (Kakaç ve Ark., 1989):

- Ergime ısıları yüksektir.
- Yanıcı özellikte değildir.
- Isıl iletkenlikleri düşüktür.
- Parlama noktaları düşüktür.
- Toksik düzeyleri değişebilir.
- Yüksek sıcaklıklarda kimyasal bakımdan kararsız özelliktedirler.
- Parafin olmayan organik materyaller iki geniş alt gruba

olması, depolanan ısının geri kazanılmasını güçleştirir. Ergimiş parafinden ısı geri kazanma sırasında, depo yüzeylerine yakın bölgelerde atıl bir parafin katmanı oluşur. Katı parafin katmanının oluşması bu bölge, ısı iletkenliğinin düşük olması nedeniyle ısı yalıtıcı olarak işlev görür. Bu sorunun giderilmesine ilişkin olarak yapılan ilk araştırmalarda, parafin kütlesi içerisinde metal tozları kullanılmıştır. Bir kaç çevrimden sonra depolama ünitesinin dibinde toz birikmesi nedeniyle, metal tozlarının kullanılması etkin bir önlem olarak uygun bulunmamıştır. Parafinlerin ısı iletkenliğinin düşük olması nedeniyle, ısı değiştirici tasarımı na özel önem verilmesi gerekir.

Gizli ısı depolama sistemlerinde parafinlerin yaygın olarak kullanılmamasının en önemli nedenleri:

- Parafinlerin yanıcı özellikte olması ve

- ruba ayrılır:
- Yağ asitleri
- Parafin olmayan diğer organik materyaller

Yağ asitleri, genel olarak  $CH_3(CH_2)_{2n}COOH$  şeklinde belirtilir. Yağ asitlerinin ergime 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. Yağ asitleri, yenilebilir ergime ve donma özelliklerine ve çok az veya hiç aşırı soğuma olmadan donma özelliğine sahip olduklarından, PCM olarak uygun özelliklere sahiptirler. En önemli olumsuzlukları, maliyetlerinin parafinlerden 2-2.5 kez daha yüksek olmasıdır. Sarı ve Kaygusuz (2001a; 2001b) tarafından yapılan araştırmalarda; saflık derecesi % 90-95 olan

## Makale

endüstriyel saflıktaki stearik, palmitik, miristik ve stearik-miristik ikili karışımının ısı depolama sırasındaki ısı verimi deneysel olarak incelenmiştir. Ayrıca, endüstriyel saflıktaki stearik, palmitik, miristik ve laurik asidin uzun süreli kullanıma eşdeğer sayıda, toplam 910 kez faz değişimine uğraması durumunda, gizli ısı değerindeki azalma DSC tekniğiyle deneysel olarak belirlenmiştir.

### 3.4. Organik ve İnorganik Bileşiklerin Ötektikleri

Gizli ısı depolama için kullanılacak her materyalin termofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için laboratuvar testlerinden geçirilmesi gereklidir. Gizli ısı depolama materyali olarak kullanılabilirler. Ötektik karışımların termofiziksel özellikleri ve maliyetleri konusunda ayrıntılı araştırmalar gereklidir. Ergime sıcaklığı 250-500 °C aralığında olan inorganik bileşikler bazı floridler ve ötektik florid karışımları güçte sistemlerinde ısı depolama materyali olarak kullanılabilir. Ergime sıcaklığı 45-60 °C aralığında bulunan materyaller ortam ısıtma uygulamaları için uygundur (Yone da ve Takanashi, 1978).

### 4. FAZ DEĞİŞTİREN MATERYAL (PCM) SEÇİMİ

Günümüze kadar yapılmış olan araştırmalarda gizli ısı depolama amacıyla, bir çok bileşik veya karışım Soğutma çevriminde materyal özelliklerinin kararlılığına dikkate alınmıştır. Gizli ısı depolama için PCM seçimi minde aşağıdaki özellikler göz önünde bulundurulmalıdır:

- Ergime noktası
- Faz diyagramları
- Toksik etki

- PCM'lerin ergime ve donma özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:
- Ergime süresince ergime hızı
- Katılma süresince donma hızı
- Kristalleşme özellikleri
- Eriyiğin aşırı soğuması
- Isıl çevrimdeki kararlılık

Gizli ısı depolama için kullanılacak her materyalin termofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için laboratuvar testlerinden geçirilmesi gereklidir. Gizli ısı depolama materyali olarak, çok sayıda organik ve inorganik bileşik, bunların ötektik ve karışımları laboratuvar testlerinden geçirilmiştir. Laboratuvar testlerinde PCM'lerin aşağıdaki özellikleri belirlenir:

Materyalin termofiziksel özellikleri:

- Ergime sıcaklığı
- Gizli ısı
- Özgül ısı
- Isıl iletkenlik
- Isı depolama açısından özellikleri:
- Isıtma çevriminde materyal özelliklerinin kararlılığı
- Soğutma çevriminde materyal özelliklerinin kararlılığı
- Aşırı ısınma
- Aşırı soğuma

Bazı PCM'ler için sıcaklıkla entalpi değişimi de önemlidir. PCM'lerin ergime ve donma özelliklerinin belirlenmesi için başlıca iki ölçme tekniğinden yarar



- Kimyasal kararlılık
- Korozif etki
- Yanma özelliği
- Emniyet
- Maliyet

Gizli ısı depolama sistemlerinin uzun süre etkin olarak kullanılabilmesi için aşağıdaki iki etmen önemlidir:•

- PCM'lerin ergime ve donma özelliklerinin karşılaştırılması
- PCM'lerin tekrarlanan ergime ve donma sonucunda özelliklerindeki değişim

Belirtilmesi için başlıca iki ölçme tekniğinden yararlanılır:

*Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)* ile belirlenen termogramlar incelenerek örnek materyalin aşağıdaki özelliklerine ilişkin belirli değerler saptanır:

- Ergime süresince faz değiştirme sıcaklığı
- Donma süresince faz değiştirme sıcaklığı
- Ergime ısı
- Donma ısı
- Sıcaklığa bağlı olarak özgül ısı değişimi
- *Isıl Analiz (TA)* tekniğinde, aşağıdaki özellikler belirlenerek materyale veya materyalden ısı geçiş hız

larındaki değişiklikler saptanır:

- Örnek materyalin ergimesi süresince sıcaklık-zaman (T-t) diyagramı
- Örnek materyalin donması süresince sıcaklık-zaman (T-t) diyagramı
- Isınma eğrisi
- Soğuma eğrisi

Gizli ısı depolama materyalleri için en önemli testlerden birisi de, ısıl çevrimdir. Isıl çevrim, PCM'lerin ergime ve donma işlemlerinin tekrarlanmasıdır. Isıl çevrimin PCM'nin özelliklerine olan etkisi deneysel olarak belirlenmelidir. Özellikle tuz hidratları için, PCM'nin uzun dönemlik kararlılığının belirlenmesi amacıyla en az 1000-2000 çevrimden oluşan laboratuvar testleri önerilir. Isıl çevrim testlerinde aşağıdaki özellikler incelenmelidir:

- Isı depolama ve geri kazanma süresince PCM'deki geçici sıcaklık değişimi
- Isı geçişindeki anlık değişim
- Her bir çevrim süresince PCM'de depolanan ısı enerjisi miktarı
- Isıl çevrim sayısı ile depolanan enerji miktarının değişimi

Isı depolama materyalinin ergime ve donma tutumunun tekrarlanabilirliğine ilişkin özelliklerin belirlenmesi için, örnek materyal her iki ölçme tekniği kullanılarak ısıl çevrimden geçirilebilir. DSC termogramlarındaki endotermik veya ekzotermik pik formlarında gözlenen değişimler veya ısıl çevrimden geçen ısı depolama materyallerinin termofiziksel özelliklerindeki değişiklikler, PCM'nin ergime ve donma özelliklerindeki değişimin bir ölçüsüdür. Bununla birlikte, TA ölçümlerinde sıcaklık-zaman diyagramlarının şeklinde

ısı durumunda, alüminyum tozundan etkin bir kimyasal katkı maddesi olarak yararlanılabilir.

PCM'lerde kristalleşme süresince ısı geçişini artırmak için, aşağıdaki yöntemlerden etkin bir şekilde yararlanılabilir:

- Ultrasonik teknikler
- Deforme olabilen plastik tüpler kullanmak
- Tüpleri titreştirmek
- Tüp içerisinde kristalleşen akışkanı yaymak
- Buharlaştan sıvılarla doğrudan temaslı ısı geçişi
- Isı borularından yararlanmak

Isı depolama materyali olarak tuz hidratlarının kullanılması durumunda, geçişini artırmak için aşağıdaki yöntemler önerilir:

- Titreşim
- Ultrasonik sallama
- Katı materyal birikimini artırmak amacıyla, kristalleştirme sistemlerindeki katı parçacıkların sirkülasyonu
- Doğrudan temasla ısı geçişi sağlamak

Katı-sıvı faz değişiminde, tuz hidratı kristalleri ısı depolama işlemi süresince gerçekleşen ısı artışı ile kristalleşme sularını serbest bırakır. Açığa çıkan su içerisinde, anhidrat tuz çözünür ve sıvı eriyik oluşturur. Isı geri kazanımı aşamasında bu işlemin tersi gerçekleşir. Kristalleşme gizli ısısının serbest bırakılmasıyla, katılaşma gerçekleşir.

Tuz hidratlarının PCM olarak üstün özelliklerinin yanı sıra, uygulama alanlarını kısıtlayan bazı olumsuz

ki veya örnek materyale/materyalden ısı geçiş hızına ilişkin değişiklikler, ısı çevrimin özellikleri açısından önemlidir.

## 5. KARŞILAŞILAN SORUNLAR

Erimiş tuzların kullanıldığı uygulamalarda genellikle korozyon sorunlarıyla karşılaşılır. Korozyon sorununun önlenmesi için, kimyasal katkı maddelerinin kullanılması gereklidir. PCM olarak floridlerin kullanılması

özellikleri de vardır. Gizli ısı depolama materyali olarak tuz hidratlarının kullanılması durumunda, yaygın olarak iki sorunla karşılaşılır:

- Uygun olmayan ergime
- Aşırı soğuma

### 5.1. Uygun Olmayan Ergime

Gizli ısı depolama üniteleri için, tekrarlanan ısı çevrimlerinde özellikleri değişmeyen ve kimyasal kararlı

## Makale

ğın uygun olan PCM'ler gereklidir. Bir çok tuz hidratının ergimesi, ısı depolama açısından uygun durumda değildir. Bir başka deyişle, ilk ergime sırasında saf tuz ve su içeriği daha az olan hidrat şeklinde tersinmez olarak ayrışır. Bu durum, tuzun ergimesi sonucunda oluşan su kaybı nedeniyle gerçekleşir. Uygun olgunlaştırıcı katkı maddeleri kullanılmayan ergimenin nedeni; çözünme sırasında serbest bırakılan kristalleşme suyu miktarının, toplam katı miktarının çözünmesi için yeterli olmamasıdır. Bu durumda oluşan çözelti ergime noktasında aşırı doygunluktur. Çözelti içerisindeki katı kısımların yoğunluğu daha yüksek olduğundan, çözünemeyen tuz hidratı deponun dip kısmında toplanır.

Uygun olmayan ergime, özellikle karıştırılmayan sistemlerde tekrarlanan ergime-donma çevrimlerinde tersinmeyen faz ayrışmasını artırır. Ergime işlemi süresince gerçekleşen faz ayrışması, yoğunluklarına bağlı olarak üst üste en üç bölge oluşmasına neden olur. En alt bölgede, çözelti içerisindeki tuzun tortu laşmasıyla katı bir katman oluşur. Bu katmanın üzerinde etkin tuz hidratı bölgesi vardır. En üst bölgede, seyreltik tuz hidratı çözeltisi yer alır. Gerçekleşecek donma işlemi süresince, eklenen fazla miktardaki tuz çözeltiden ayrışarak tortu oluşturabilir. Bu durumda, tekrarlanan çevrimlerde katı materyal birikimi gerçekleşir. Faz ayrışması, ısı depolama sisteminin toplam ısı miktarına sadece duyulur ısı sağlayan en üst ve en alt katmanlarda olduğundan, sistemin toplam ısı depolama kapasitesi azalır. Uygun olmayan ergime yardımcı olur. durumu, ısı depolama açısından aşağıdaki olumsuzluklara neden olur:

- İşlemin tersinirliği önlenir.
- Tuzun ilk durumdaki yapısı değişir.
- Isı depolama materyalinin, özellikle ergime sıcaklığı ve ısı depolama bakımından önemli özellikleri değişir.
- Kristalleşme süresince, deponun dibinde biriken tuzların önemli bir kısmı kristalleşme için gerekli

mayan ergime sorunu aşağıdaki yöntemlerle önenebilir:

- Tuz hidratlarını süspansiyon içerisinde askıda tutarak, çökmeyi önleyen süspansiyon ortamı veya yoğunlaştırıcı katkı maddeleri kullanmak.
- Katı materyalin çözünmesini sağlamak ve aşırı doygun eriyik oluşumunu önlemek için fazla miktarda su kullanmak.
- Ayrışmanın önlenmesi için; karıştırıcı, titretici vb. mekanik araçlar kullanmak.

### 5.1.1. Süspansiyon Ortamı veya Yoğunlaştırıcı Katkı Maddeleri

Katı ve sıvı fazların ayrışmasını önlemek için, tuz hidratlarına süspansiyon ortamı veya yoğunluk artırıcı katkı maddeleri eklenebilir. Glauber tuzuna yoğunluk artırıcı katkı maddesi olarak kil katılmış ve 1000'den daha fazla sayıda ergime-katılma çevrimi tamamlanmıştır. Yoğunluk artırıcı katkı maddeleri etkileri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Kristalleşme sağlayan katkı maddelerinin yoğunluk farkı nedeniyle depolama ünitesinin dibinde toplanmasına engel olur.
- Kristalleşme sağlayan katkı maddelerinin ısı depolama materyali yoğunluğunda askıda kalmasına

Diğer taraftan yoğunluk artırıcı katkı maddeleri aşağıdaki olumsuzluklara neden olur:

- Isı depolama ünitesinde tuz hidratı bölümüne yerleşirler.
- Depolama ünitesinin hacimsel ısı kapasitesinin azalmasına neden olur.
- Isı depolama materyalinin ergime sıcaklığının azalmasına neden olur.

suyla birleşemediğinden, bir kaç çevrimden sonra depolama hacmi azalır.

Bu nedenle, PCM olarak tuz hidratlarının kullanılması durumunda bu sorunun önlenmesi gerekir. Bir çok tuz hidratıyla çalışma sırasında karşılaşılan uygun ol

### 5.1.2. Fazla Su Ekleme İlkesi

Uygun ergime göstermeyen tuz hidratına fazla miktar da su eklenmesi durumunda, anhidrat tuz su içerisinde de ergime noktasında çözünebilir duruma gelir. Bu du

rumda ısı depolama ortamı, ergime noktasında doymuş tuz çözeltisidir. Isı depolama ortamı soğutma ve ya ısıtma sırasında hafif bir şekilde karıştırılmalıdır. Kristalleşme sadece doymuş çözelti içerisinde gerçekleşir. Su içerisindeki tuzun çözünürlüğü ergime noktasından daha düşük sıcaklıklarda azalır. Bu nedenle, sıcaklığın azalmasıyla katılaşma gerçekleşir. Ergime noktasından daha düşük sıcaklıklarda ısı depolama ortamı, tuz hidratının katı fazı ve doymuş çözeltiden oluşur. Tuz hidratının katı fazı ısıtma sırasında ergir. Hafif bir şekilde karıştırıldığında, çözelti daha yüksek sıcaklıklarda bile henüz doymuş durumda kalacaktır. Bu durumda, karışım kararlı özelliğini sürdürür. Tuz çözeltisi ve ergimiş tuz hidratları arasındaki yoğunluk farkı nedeniyle, hafif bir şekilde karıştırma gereklidir. Katılaşma sürecinde olduğu gibi, ergime işlemi de ergime noktasından daha düşük sıcaklık aralığında gerçekleşir. Depolama ortamının ergime ısı, aynı sıcaklık aralığı için uygundur. Tuz-su karışımının sadece anhidrat bölümü faz değişiminde etkindir. Bu nedenle, depolama ortamının ısı depolama kapasitesi, uygun olarak ergimeyen tuz hidratının ısı depolama kapasitesinden daha düşüktür. Bununla birlikte, ısı depolama işlemi kararlı durumda devam eder. Fazla su ekleme ilkesinin en önemli olumsuzluğu, saf tuz hidratına kıyasla ısı depolama kapasitesinin hacimsel olarak azalmasıdır.

Bu konuda ilk sistematik araştırmalar Furbo (1980) tarafından,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bume ergime noktasında gerçekleşmez. yöntem, uygun olarak ergimeyen tuz hidratları için oldukça etkilidir. Tuz-su karışımı ve suyun ısı depolama kapasiteleri arasındaki oran, karşılaştırma içinlenildiği gibi ergime noktası sıcaklığında serbest bir seçilen sıcaklık aralığına bağlıdır. Bu oran, ergimerakmaz. noktasına yakın düşük sıcaklık aralığında artar ve sıcaklık aralığı yükseldiğinde azalır.

### 5.1.3. Mekanik Titreşim

Gizli ısı depolama materyallerinin kullanım süresini artırmak için, diğer yöntemlerde PCM'lere farklı materyaller eklenmektedir. Bu yöntemde ise, ayrışmanın önlenmesi için; karıştırıcı, titretilici vb. mekanik araçlar kullanılır. Yapılan araştırmalarda, Glauber tuzu yalı

yatay eksen etrafında 2-7 d/dak hızla döndürülmüş tür. Silindirik depolama kaplarının döndürülmesiyle, Glauber tuzunun ısı depolama özelliğini en az 150 ergime-donma çevrimi süresince sürdürdüğü belirlenmiştir.

### 5.2. Aşırı Soğuma

Bir çok tuz hidratıyla yaygın olarak karşılaşılan ikinci sorun, bu tuzların kristalleşme özelliklerinin zayıf olması sonucunda ortaya çıkan aşırı soğumadır. Tuz hidratlarının çoğu, az veya çok aşırı soğuma özelliği gösterir. Tuz hidratları, ergime ısıları yüksek ve yoğunlukları da kısmen yüksek olduğundan, PCM olarak önemlidir. Bununla birlikte, aşırı soğuma özelliği taşımaları bu materyallerin uygulama alanlarını önemli oranda kısıtlar. Katılaşma sürecinde, bazı tuz hidratları için birkaç derece olabilen aşırı soğuma eğilimi, tuz hidratlarının karakteristik özelliğidir. Aşırı soğuma durumunda tuz hidratı, ergime sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda bile kristalize olmaz. Aşırı soğumanın nedeni, kapalı kaplarda kullanılan tuz hidratlarının ancak bir kristal çekirdeği olduğu zaman kristalleşmeleridir. Bunu sağlamak için, aynı kristal formunda fakat çözünürlüğü daha düşük olan bir madde kullanılır. Glauber tuzuna boraks eklendiğinde bu sorunun giderildiği belirlenmiştir. Aşırı soğuma durumu, ısı depolama açısından aşağıdaki olumsuzluklara neden olur (Kakaç ve Ark., 1989):

- Aşırı soğuma durumunda, katılaşma ve kristalleşme hızı çok düşüktür.
- Kristal gelişim hızı çok düşüktür.
- Aşırı soğuma nedeniyle, PCM depoladığı ısıyı beklenildiği gibi ergime noktası sıcaklığında serbest bırakılır.
- Sıvı haldeki tuzun aşırı soğuması durumunda kristalleşme süresi azalır.
- Aşırı soğuma süresince, depolama ünitesinde dolaşan ısı taşıyıcı akışkan gerekli ısıyı alamaz.
- Tuz hidratlarındaki aşırı soğuma özelliğinin yukarıda

**Makale**

süresince PCM'nin aşırı soğuması istenmez. Tuz hidratlarındaki aşırı soğuma sorunu, kristalleşmenin başlatılmasını sağlayan aşağıdaki yöntemlerle önemli ölçüde giderilebilir:

- Kristal oluşumunu başlatmak için, PCM ile aynı kristal yapıda katkı maddeleri ekleyerek, kristallerin bu katkı maddesi üzerinde gelişmesini sağlamak.
- Depo duvarları ve ısı değiştirici yüzeylerinin pürüzlü olması gibi, mekanik yöntemler aracılığıyla heterojen kristalleşmeyi kolaylaştırmak.
- Çekirdek olarak işlev yapan bazı kristalleri saklamak

**5.2.1. Kristalleşme Sağlayan Katkı Maddeleri**

Tuz hidratlarının aşırı soğuma sorunu, kristalleşme sağlayan katkı maddeleri kullanılarak önenebilir veya önemli oranda azaltılabilir. Kristalleşme sağlayan katkı maddeleri, PCM ile aynı kristal yapıya sahip maddelerdir. Kristal yapıları PCM ile aynı olan heterojen katkı maddeleri ile, aşırı doymuş çözeltilerde kristalleşme artırılabilir. Bu katkı maddeleri, PCM'nin donması sürecinde, PCM kristalleri geliştirmek amacıyla çekirdek olarak işlev yaparlar. Bu nedenle, çekirdek kristal olarak adlandırılırlar. Katkı maddeleri, aşırı doymuş çözeltilerin donması sürecinde, fazla miktarda çekirdek kristal oluşturur.

Kristalleşme sağlayan katkı maddelerinin etkin olarak kullanılabilmesi için aşağıdaki önlemler alınmalıdır:

- Kristalleşme sağlayan katkı maddelerinin PCM içerisinde homojen olarak dağılması sağlanmalıdır.
- Kristalleşme sağlayan katkı maddeleri ısı transfer yüzeyi ile temas halinde olmalıdır.
- Katılma sıcaklığının azalmaması için, aşırı doymuş çözeltilerdeki katkı maddelerinin çözünürlüğü daha düşük olmalıdır.
- Kristalleşme sağlayan katkı maddeleri, ısı depolama materyalinin ergime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta ergimelidir.
- Kristalleşme sağlayan katkı maddeleri, PCM'nin ergime ısısını azaltmamalıdır.

McMullin ve Ben-Abdullah (1988) tarafından yapılan

bir denemede,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın aşırı soğuma ve uygun olmayan ergime sorunu, ağırlıkça % 0.01 oranında baryum hidroksit ve % 2 oranında strontium klorid katılarak önlenmiştir. Baryum hidroksit, etrafında  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın kristalleşmeye başladığı bir çekirdek kristal işlevi görmüş ve böylece aşırı soğuma önlenmiştir. Strontium klorit, kalsiyum klorit/su sisteminin faz diyagramını değiştirme etkisine sahiptir. Bu nedenle soğuma sırasında tetrahidrat kristallerinin çökmesi önlenmiştir. Katkı maddeleri çözeltinin faz değişim sıcaklığında uygun olarak ergimesine olanak sağlamıştır.

**5.3. Tasarım Malzemeleriyle Uyuşum**

PCM'lerin geleneksel tasarım malzemeleriyle uyumluğu, gizli ısı depolama sisteminin kullanım süresi için özellikle önemlidir. Bununla birlikte, günümüzde bu konudaki bilgiler oldukça sınırlı olup, daha fazla araştırma gereklidir.

Korozyon araştırmaları için, işletme koşulları ve değerlendirme tekniklerinin seçimi önemlidir. Korozyon testleri süresince, PCM'nin ısı çevriminde daha gerçekçi sonuçlar belirlenmelidir. PCM'lerin tasarım malzemeleriyle etkileşiminin belirlenmesi için aşağıdaki geleneksel değerlendirme yöntemleri uygulanır:

- Gravimetrik analizler
- Optik ve taramalı elektron mikroskobu
- Korozyon ürünlerinin kimyasal analizi

Organik PCM'ler test edilen metal malzemeler ile uyumlu göstermiştir. Bununla birlikte, tuz hidratlarının metal malzemeler ile birlikte kullanılması durumunda dikkat edilmelidir. Paslanmaz çelik, test edilen PCM'lerin tamamı ile uygun özellikler göstermiştir. Yumuşak çelik, korozyona karşı dirençli olduğundan, uygun özelliklere sahip bir tasarım malzemesidir. Bazı inorganik tuz hidratları ve bunların ötektikleri kullanılarak, kalay kaplı yumuşak çelik ile yapılan korozyon testleri sonucunda; kütle kaybının oldukça düşük olduğu ve zamanla ihmal edilebilir değerlere azaldığı belirlenmiştir.

Alüminyum, bakır ve bunların alaşımlarından oluşan

tasarım malzemeleri, belirli sınırlar içerisinde kullanılabilirler. Alüminyum-magnezyum alaşımları, bazı tuz hidratları için korozyona dayanıklıdır. Ayrıca plastik malzemeler, bir çok tuz hidratı ve bunların ötektik bileşimleri için, genellikle korozyona karşı dirençlidirler.

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 6.1. Gizli Isı Depolama Sistemlerinin

#### Uygulanabilirliği

Gizli ısı depolama yönteminden aşağıdaki alanlarda yararlanılabilir:

*Isı Motorları ve Güç Tesisleri:* Isı motorları ve güç tesislerinde ısı depolama ile izotermal koşullar sürdürülebilir ve motor etkinliği uygun bir duruma getirilebilir. Belirtilen bu üstünlükler, Stirling veya Rankine motorlarının etkinliği için özellikle önemlidir.

*Endüstriyel İşlemler:* Gizli ısı depolama yöntemi, sabit sıcaklıkta enerji mevcut olan endüstriyel işlemlerde uygulanabilir. Bu özelliklerde çok sayıda endüstriyel uygulamada bulunmaktadır. Gizli ısı depolama yönteminin geçmişte atık ısının geri kazanılması için, genellikle ekonomik olmayan bir uygulama olarak bahsedilmiştir. Daha etkin yararlanma yöntemlerinin geliştirilebilmesi durumunda, çok fazla miktarda enerji bulunmaktadır. Isı depolama uygulaması, farklı işlemler arasında birliktelik sağlama olanağı yaratabilir.

*Konut İklimlendirme ve Ticari Uygulamalar:* İklimlendirmede gizli ısı depolama yönteminden yararlanılması durumunda, 120 °C'den daha düşük sıcaklıklarda ısı depolama dikkate alınmaktadır. Bununla birlikte, bazı ısı depolama uygulamaları daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Ortam ısıtma amacıyla, yaygın olarak yüksek sıcaklıkta ısı depolanmış uygulamalar. İklimlendirme amacıyla 120-150 °C aralığında soğurmalı soğutma uygulanabilir.

Gizli ısı depolama sistemlerinin en önemli üstünlüğü, depolama ünitesinin küçük hacimli olmasıdır. Bununla birlikte, ısı depolama ünitesinden daha az ısı kaybı oluşur. Gizli ısı depolama sistemlerinden aşağıdaki

uygulamalarda daha etkin olarak yararlanılabilir:

- Hacimsel enerji gereksiniminin yüksek olduğu, sera hayvan barınakları gibi bitkisel veya hayvansal üretim yapılan tarımsal yapıların iklimlendirilmesi
- Sabit veya düşük sıcaklık aralığında enerji gerektiren uygulamalar
- Isı deposu boyutlarının önemli olduğu durumlar

Gizli ısı depolama teknolojisinde önemli gelişmeler sağlanmış olmakla birlikte, ayrıntılı olarak incelenmesi gereken bazı teknik sorunlar bulunmaktadır. Genel olarak gizli ısı depolama kavramını ekonomik bir şekilde uygulanabilir duruma getirebilmek için, istenildiği gibi giderilemeyen sorunların bazıları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- PCM'ler doğası gereği ısı taşıyıcı akışkan olarak kullanılamaz.
- PCM'nin ergime ve katılaşması süresince genişleşmesi gerçekleşebilir.
- PCM'lerin ısı yayma özelliği genellikle düşük olduğundan, sistemde özel bir ısı değiştirici kullanılması gerekir.
- PCM'lerin depoda korozyona neden olması durumunda, sistemin etkinliği azalabilir.
- Isı geri kazanılması sırasında, ısı değiştirici yüzeyi ile katı durumdaki PCM arasında, boşluk oluşması veya film katılaşması nedeniyle ısı geçişi azalabilir.
- Isı geri kazanma durumunda, PCM'nin katılaşma sürecinde ısı geçişinin azalmaması için ısı değiştirici tasarımına özen gösterilmelidir.
- Isı depolama sıcaklığı ortam sıcaklığından önemli düzeyde farklı olduğunda, PCM'nin özel olarak tasarlanması gerekebilir.
- Depodan oluşan ısı kayıpları yüzey alanıyla orantılı olduğundan, sistemin boyutları ısı depolama maliyetinde önemli bir etmendir.
- PCM'lerin bazıları toksik etkilidir ve emniyetle ilgili önlemlerin alınması gerekir.
- PCM'ler genellikle pahalıdır.

belirtilen konulara gereken önem verilmelidir.

- Isı depolama uygulanacak sıcaklık aralığı tanımlanmalıdır.
- Belirli sıcaklık aralığında ısı iletkenliği uygun olan PCM seçilmelidir.
- Katı fazdaki ısı genleşme katsayısı uygun olan PCM seçilmelidir.
- Depolama ve geri kazanma işlemlerinin aynı ısı değiştirici kullanılarak gerçekleştirilmesi durumunda, ısı değiştirici tasarımına gereken önem verilmelidir.
- Isı geçişinin gerçekleştiği yüzey alanını artırmak için, PCM ile ısı taşıyıcı akışkanın doğrudan teması gibi etkin yöntemler uygulanmalıdır.
- Isı geçiş hızının azalmaması için, ısı değiştirici kullanılmamalıdır.
- Sistemde korozyonu önleyici kimyasal maddeler kullanılmamalıdır.
- Geri kazanılacak ısı miktarının belirlenmesinde, çalışma ve bekleme sürelerinde oluşabilecek en yüksek ısı kayıp oranı dikkate alınmalıdır.
- Isı deposundaki basınç azalması, sistemde kullanılan fanlarla karşılanabilecek bir değerde tutulmalıdır.
- PCM'nin ısı deposu malzemesiyle uygunluğu araştırılmalıdır.
- PCM'ye ilişkin ayrıntılı laboratuvar testleri yapılmalıdır.
- Depolanan ve geri kazanılan ısı miktarı ile bu işlemler için tüketilen enerji miktarı dikkate alınarak ekonomik uygulanabilirlik saptanmalıdır.

## 6.2. Araştırma ve Geliştirme Hedefleri

Gizli ısı depolama uygulamaları konusunda araştırma ve geliştirme hedefleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- PCM olarak, belirli sıcaklık aralığında ısı iletkenlik ve katı fazdaki genleşme katsayıları uygun olan tuzlar ve bunların ötektikleri geliştirilmelidir.
- Isı depolama üniteleri için, özellikle ısı değişimi ve ekonomik bakımdan en uygun tasarımlar geliştirilmelidir.
- Isı değişim yüzeyini artırmak için, PCM ile ısı taşıyıcı akışkanın doğrudan teması gibi ısı geçişi kav-

- Isı geçişinin önemli düzeyde azalmaması için, korozyonu önleyici kimyasal katkı maddeleri ve koruyucu kaplama konusunda araştırmalar yapılmalıdır.
- Çevresel etki değerlendirmesi konusunda ortaya çıkarılan sorunlarla ilgili çalışmalar sürdürülmelidir.

## KAYNAKLAR

- [1] ABHAT, A. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials, Solar Energy, 30(4):313-332 1983.
- [2] FURBO, S. Heat storage with an incongruently melting salt hydrate as storage medium based on the extra water principle, Thermal Storage of Solar Energy, Proceedings of an International TNO-Symposium (C.Den., Ouden, editor):135-145, Amsterdam, 5-6 November 1980,
- [3] GHONEIM, A. A., KLEIN, S. A. The effects of phase-change materials properties on the performance of solar air-based heating systems. Solar Energy, 42(6):441-447, 1989.
- [4] KAKAÇ, S., PAYKOÇ, E., YENER, Y. Storage of solar thermal energy, Energy Storage Systems. (Edited by; KILKIŞ, B. and KAKAÇ, S.), NATO ASI Series; Series E: Applied Sciences,167: 121-161, Kluwer Academic Publishers, 1989.
- [5] KENISARIN, M.M. Short term storage of solar energy, 1. Low temperature phase-change materials, Geliotekhnika, 29(2): 46-64, 1993.
- [6] LANE, G.A. Low temperature heat storage with phase change materials, Int. J. Ambient Energy, 1(3): 155-168, 1975.
- [7] McMULLIN, M., BEN-ABDALLAH, N. An investigation of low temperature phase change materials for short-term energy storage in greenhouses, Canadian Agricultural Engineering, 30: 65-68, 1988.
- [8] MICHAELS, A.I. An overview of the USA program for the development of thermal energy storage for solar energy applications, Thermal storage of Solar Energy, Proceedings of an International TNO-Symposium: 78-89, Amsterdam, 5-6 November 1980.
- [9] PAKSOY, H.Ö., BAŞÇETİNÇELİK, A., ÖZTÜRK, H.H. Isı depolama yöntemleri ve yeraltında ısı depolama sistemleri. 5. Türk-Alman Enerji Sempozyumu "Güneş Enerjisi ve Diğer Yenilenebilir Enerji Uygulamalarındaki Gelişmeler" Bildiri Kitabı:151?160, İzmir, 19-21 Nisan 1995.

[10] ÖZTÜRK, H.H., BAŞÇETİNÇELİK, A. Güneş enerjisi depolama yöntemlerinin karşılaştırılması

de olarak bazı yağ asitlerinin ısı dönüşümüyle birlikte depolama kapasitesindeki değişimin incelenmesi. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi, 12-13 Ekim 2001, Kayseri, Bildiriler Kitabı: 111-1114, MMO Yayın No:

- sı. Güneş Günü Sempozyumu'99, Sempozyum Kitabı: 235–242, Kayseri., 25-27 Haziran 1999.
- [11] ÖZTÜRK, H.H., BAŞÇETİNÇELİK, A. Isı depolama tekniği. Türkiye Ziraat Odaları Birliği Yayın No: 230, S (203), ISBN: 975-8629-17-4, 2002.
- [12] SARI. A., KAYGUSUZ, K. Enerji depolayıcı madde olarak bazı yağ asitleri ve ikili karışımların ısı depolama performansının belirlenmesi. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi, 12-13 Ekim 2001, Kayseri, Bildiriler Kitabı: 97-103, MMO Yayın No:E/2001/275, ISBN:975-395-465-4, 2001.
- [13] SARI. A., KAYGUSUZ, K. Enerji depolayıcı madde olarak bazı yağ asitleri ve ikili karışımların ısı depolama performansının belirlenmesi. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi, 12-13 Ekim 2001, Kayseri, Bildiriler Kitabı: 97-103, MMO Yayın No:E/2001/275, ISBN:975-395-465-4, 2001.
- [14] YONEDA, N., TAKASHI, S. Eutectic mixtures for solar heat storage. Solar Energy 21: 61-63, 1978.