İklimlendirme Uygulamaları İçin Soğuk Depolama Malzemelerinin Araştırılması

Lütfi KILIÇASLAN
Tansel KOYUN

Abstract:

The materials used in the cold storage varies according to the type and method of environment. Generally, materials, water, ice, salt hydrates and eutectics, paraffin waxes, fatty acids, hydrates cooler, microencapsulated phase change materials / sludges and as phase-change emissions is known. In this study, recent developments in the available cold storage materials for air-conditioning applications have been examined. In addition, the commercial aspect of the storage materials has been also discussed.

Key Words:

Air-Conditioning Applications, Cold Storage, Cold Storage Materials.

ÖZET

Soğuk depolamada kullanılan malzemeler ortamın tipi ve yöntemine göre değişkenlik gösterir. Genellikle malzemeler; su, buz, tuz hidratları ve ötektikleri, parafin mumları, yağ asitleri, soğutucu hidratları, mikrokapsüllü faz değişim malzemeleri/çamurlar ve faz değişim emisyonları olarak bilinmektedir. Bu çalışmada iklimlendirme uygulamaları için mevcut soğuk depolama malzemelerindeki son gelişmeler incelenmiştir. Ayrıca depolama malzemelerinin ticari yönü de tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *İklimlendirme Uygulamaları, Soğuk Depolama, Soğuk Depolama Malzemeleri.*

1. GİRİŞ

Soğuk veya ısı depolama (termal depolama) bir maddeye ısı yüklemek veya ısı almak anlamına gelir. Duyulur ve gizli ısı depolamak olarak ikiye ayrılır. Maddenin sıcaklığını değiştirerek yapılan depolama "duyulur ısı depolama", maddenin fazını değiştirmek suretiyle yapılan depolamaya da "gizli ısı depolama" denir. Isı depolama esnasında, depolama malzemesi olan maddenin sıcaklığı daima ısının daha sonra kullanılacağı ortam veya prosesten yüksektir. Soğuk depolamada tam tersi depolama maddesinin sıcaklığı soğutma yapılacak olan ortam veya prosesten daima düşüktür [1].

Soğuk depolama, öncelikle bir depolama ortamındaki soğuk enerjiyi ifade eder ve bu enerji depolama ortamında sonradan kullanılmak üzere tutulur. Binalarda, araçlarda ve diğer havalandırma uygulamalarında, klima kullanılabilecek yerlerde geniş bir uygulama alanı vardır. Belirli bir süre içinde maksimum soğutma elde etmesi, güç talebinin azaltılması, binaların en yüksek elektrik yükünün düşürülmesi, atık ısının geri kazanılması ve yenilenebilir enerjinin kullanılması gibi yararları vardır.

Soğuk depolama teknolojileri klima uygulamalarında, depolama ortamı ve depolama ortamında kullanıldığı şekline göre sınıflandırılabilir. Önceki araştırma özetleri ve makul analizlerin çoğu su ve buz gibi depolama ortamında sağlanmıştır. Saito 2002'de yaptığı araştırmalar sonucunda, su ve buz depolama için kullanılan teknolojilerin yeterli olduğunu ileri sürdü. Son yıllarda faz değişim malzemelerindeki umut verici pek çok çalışma su yüzeyine çıkmıştır. Depolama seçenekleri olarak tuz hidratları, ötektik tuzlar, parafin mumları, yağ asitleri, klatrat içeren çamurlar, soğutucu hidratlar, mikrokapsüllü faz değişim malzemeleri ve faz değişim emülsiyonlarını ekleyebiliriz. Ayrıca, soğuk depolama amaçlı kullanılan sorpsiyon teknolojileri son zamanlarda geliştirilmiştir [2]. Aşağıda soğuk depolamada kullanılan malzemeler şematik olarak gösterilmiştir.

İnsanlığın tarihi kadar eski bir kavram olarak düşünebileceğimiz depolama faaliyeti, uzunca bir süre yalnızca ailenin gereksinimini karşılama amacına yönelik olmak üzere, ileride tüketilmesi düşünülen malların saklanması şeklinde anlaşılmıştır. Daha sonraki dönemlerde askeri lojistik sisteminin bir aracı olarak kullanılmaya başlanmıştır [3].

Bilimsel olarak, depolamadaki anlamlı gelişmeler, II. Dünya Savaşı'ndan sonra ortaya çıkmıştır. Savaş sonrası, özellikle üretim ve tüketim arasındaki dengesizlik depolamanın önemini artırmıştır. Pazarlama anlayışındaki yeni bazı gelişmelerle, tüketici, artık almak istediği malın, istediği yerde ve zamanda eline geçmesini beklemektedir. Çoğu kez müşteri çekmek amacı ile fiyatları düşürmek yerine, malın tüketiciye daha kısa sürede ulaştırılması yolu önem kazanmıştır. Soğuk depoculuk bakımından durum değerlendirmesi yapıldığında, belli bir süreye kadar suni buz yapılması henüz bilinmemekte ve soğutma için kar ve buz kullanılmaktaydı [4].

Bugün yeryüzünde yaşayan insanların en az üçte birin açlıkla karşı karşıya olup yeteri derecede beslenememekte, insanlığın besin ihtiyacı için üretilen gıdaların da gene en az üçte biri tüketilemeden bozulmakta, çürümekte ve çöpe atılmaktadır. Bugün insanlığın besin ihtiyacı için üretilen tüm gıda maddeleri bozulmadan ve çürümeden tüketime sağlıklı koşullarda sunulabilseydi, belki de hiç kimse açlıkla karşı karşıya kalmayacak ve hatta yeter derecede beslenebilecekti. İşte insanlığın besin ihtiyacı için üretilen gıda maddelerinin bozulmadan, çürümeden pazarlanması, nakli ve tüketime kadar muhafazası için gene, insanlık geçmişten bu yana çeşitli tedbirlere ve muhafaza şekillerine başvurmuş ve çeşitli usuller geliştirmiştir. Kendi tarihimizde atalarımız; etin bozulmadan uzun süreli dayanımı için sucukpastırma gibi, sütün bozulmadan değerini kaybetmeden değerlendirilmesi için de peynir, tereyağı gibi yeni gıda türleri icat etmişlerdir. Balık, çeşitli meyve ve sebzeleri de kurutarak uzun süreli muhafazasını sağlamışlar ve her türlü gıdayı da derin ve serin mağaralarda saklama yolunu seçmişlerdir. Ancak

Şekil 1. Soğuk Depolama Malzemelerinin Sınıflandırılması [2]

tarih ilerledikçe, dünya nüfusu arttıkça, üretim ve tüketim de doğru orantılı olarak artmış ve sonunda 19. Yüzyıl sonları 20. Yüzyıl başlarında Avrupa ve özellikle ABD'de gıda muhafazası mekanik sistemlerle soğutulan soğuk depolarda yapılmaya başlanmıştır. Alınan olumlu sonuçlar soğuk depoculuk için başta ABD olmak üzere Avrupa ülkelerinde de hızla yayılmış ve gelişmiştir.

Ülkemizde I. Dünya Savaşı öncesi morg odaları ile başlayıp yaşantımıza giren soğutma işlemi II. Dünya Savaşı'ndan sonra gıda maddeleri muhafazası ile birlikte ticari bir önem de kazanarak hızla gelişip öncelikli ülkelere yetişmeye çalışmış ve bu istek artarak ilerlemiştir. Geniş bir tarımsal ve hayvansal üretim ile kalabalık bir tüketim kitlesine sahip ülkemizde, soğutma ve soğuk depoculuk endüstriyel kalkınmamızda da büyük rol oynamakta ve sağladığı ivme ile önemle ele alınması gereken öncelikli birim olmasını gerektirmektedir. Genellikle gıda maddelerinin korunması ve belli sürelerde saklanabilmesi için düşünülen bu sistem geliştirilerek bugün konfor klima sistemlerinin soğutma işlemlerinde ve endüstriyel tesislerde soğutulması istenen ortamların iklim şartlandırılmasında da kullanılmaktadır.

Bugün evlerimize ve iş yerlerimize kadar giren buzdolapları (ev tipi, vitrin, kasap, tezgah tipi buzdolapları) günlük ve kısa süreli gıda muhafazalarını sağlarken yine artık demirbaş eşyalarımız arasında yerini alan pencere ve split klima cihazları da şartlandırılmış hava ile konforumuzu sağlamaktadır.

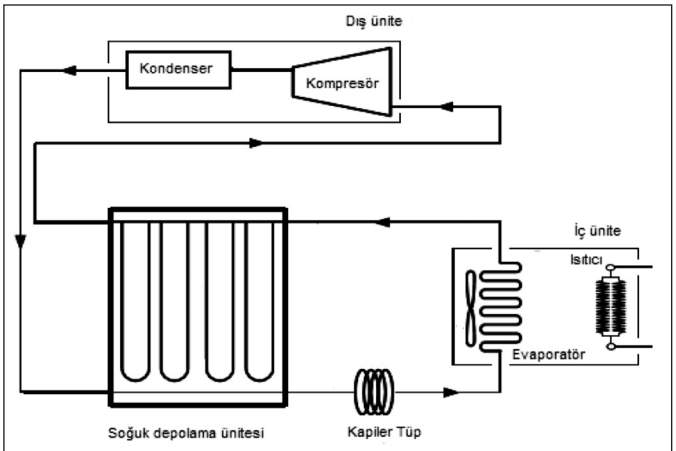
Daha büyük, daha geniş kitlelere hitap eden soğuk depolar, soğutma grupları ise çeşitli yan ürünlerle birlikte (klima santralleri, kuleler, ısı geri kazanım üniteleri vs.) gerek konfor gerekse endüstriyel tesislere hizmet etmektedir [5].

2.

2.1. Soğuk Su Depolama

Soğuk su depolamada, soğutmada depolama için (4.184 kj.kg^{-1}.K^{-1}) duyulur ısı kullanır, soğuk su depolamada diğer depolama sistemleriyle karşılaştırıldığında nispeten büyük bir gizli füzyon ısıya ihtiyaç duyulur. Bununla birlikte,uygun soğuk depolama sıcaklığında (4-6°C) geniş bir uygulama alanı vardır. Bu özelliği, doğrudan geleneksel su soğutma grupları ve dağıtım sistemleri ile uyumlu olmasını sağlar ve düşük maliyeti ile iyi birim verimliliği sağlar. Buz depolamada kullanılan su yüksek erime ısısına sahiptir (335 kJ.kg^{-1}), bu yüzden depolama tankı çok küçük yapılabilir. Bununla birlikte, buz soğutma depoları, klima uygulamaları için soğutma ekipmanı normal çalışma aralığı altındaki sıcaklıklarda çalıştırılmalıdır. Bu nedenle, özel buz yapım cihazları kullanılır veya soğutma grupları düşük sıcaklıklarda seçilir.

Su, 4°C'de en yoğun, yüksek ve düşük sıcaklıklarda daha az yoğun olur. Bu yüzden yoğunluk sıcaklık ilişkisi, bu tür depolama sisteminde depolama tankında tabakalı bir sıcaklık dağılımı olgusu vardır. Etkin soğuk su depolama için soğuk su ve dönüş sıcak suyu birbirlerinden ayrı şekilde depolanması gerekir. Farklı iki sıcaklıktaki suyun karıştırılması, giriş difüzör şarj ve deşarj işlemleri sırasında su akımlarının nedeni olarak, tank sıcaklık dağılımı büyük ölçüde etkiler. İşte bugün en yaygın olarak kullanılan difüzörler, radyal paralel plakalı difüzörler ve sekizgen oluklu boru difüzörleridir. İlgili çalışmaların çoğunda soğuk su depolamanın performans, kolaylık, maliyet ve güvenilirlik açısından geliştirilmesi amaçlandı. Hem sıcak hem de soğuk su depolayan tek tabakalı tank, difüzör, üst ve alt depo bulunmaktadır. Yüksek verimli depolama için gerekli sıcaklık tabakalaşmalarını oluşturmada membranlar,



Şekil 2. Aşırı Soğutmalı Soğuk Depolama İklimlendirme Sistemi [9]

savaklar, perdeler, labirentler, boş tank ve termal tabakalı sistemler gibi çeşitli fiziksel yöntemler kullanılmaktadır (Mackie ve Reeves, 1988; Dorgan ve Elleson, 1993) [2].

2.2. Faz Değişim Malzemeleri ve Faz Değişim Çamurları

Faz değişim malzemeleri, çeşitli kimyasal formüllerle üretilebilir, genellikle klima sistemleri için faz değişim sıcaklık aralığında uygun erime ve donmaya göre dizayn edilirler. Yüksek gizli ısı üstünlüğü ile depolama sistemlerinin boyutunu azaltmak için umut verici bir özellik göstermiştir. Faz değişim malzemeleri 1800'lerden beri çeşitli ısı depolama uygulamalarında kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda bir tür soğuk depolama ortamı olarak kullanılmıştır.

2.2.1. Faz Değişim Malzemeleri ve Faz Değişim Çamurları Seçim Kriterleri

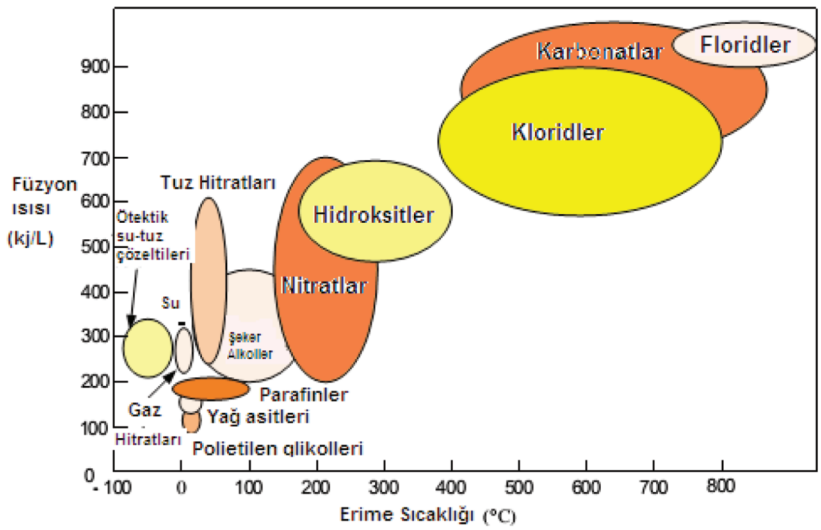
Soğuk depolamada kullanılan katı, sıvı faz değişim malzemeleri ve faz değişim çamurlarının klima sistemlerindeki ortak gereksinimleri aşağıda şöyle özetlenmiştir:

1. Uygun faz değişim sıcaklık aralığı (5-12°C) ve basınç (genellikle yakın atmosfer basıncı), binalarda geleneksel klima sistemlerinde soğutma işlemi için depolama tankı kullanımı gerektirir.
2. Büyük füzyon ısı, duyulur ısı depolama birimine göre yüksek soğuk depolama yoğunluğu elde etmek için yardımcı olur ve daha kompakt depolama tankı sağlar.
3. Tekrarlanabilir faz değişikliklerinde defalarca malzeme muhafazası ve termal enerjiyi serbest bırakmak için tutarlı bir performans ile istikrarlı bir çevrim elde etmede kullanılır. Soğuk depolamada, faz ayrılması genellikle önemli bir konudur. Farklı kompozisyonların bileşiminde faz ayrılması varsa enerji depolama kapasitesi büyük bir ölçüde düşmektedir.
4. Faz değişimini hızlandırmak için iyi ısı iletkenliği ve düşük aşırı soğutma.
5. Kimyasal özellikler, düşük korozitivite ve düşük çevresel etki faktörleri, sıfır ozon tüketim potansiyeli etkisi ve düşük küresel ısınma potansiyel etki faktörü.
6. Faz değişim çamurları, düşük viskozite, iyi akış ve ısı transferi özellikleri.
7. Kolay üretim ve düşük fiyat [2].

Şekil 3'de mevcut faz değişim malzemelerinin erime sıcaklıklarının füzyon ısısına göre değişimi diyagram halinde verilmektedir.

2.3. Tuz Hidratları ve Ötektikleri

Faz değişim malzemeleri olarak kullanılan tuz hidratları ve ötektiklerle ilgili çok fazla araştırma yapılmıştır. Yüksek füzyon ısısı ve uygun faz değişim



Şekil 3. Mevcut Faz Değişim Malzemelerinin Erime Sıcaklıkları ve Füzyon Isısı [2]

sıcaklık aralığı nedeniyle bu malzemelere odaklanılmıştır. Farklı depolama sistemleri için genel bir anlayış sağlamak için Hasnain (1998); soğuk su, buz ve ötektik tuz soğuk depolama sistemlerinin, başlıca özelliklerini Tablo 1'de gösterildiği gibi ele aldı. Aşağıdaki bölümde, malzeme seçimi ilk tanıtıldı. Genellikle, tuz hidratları daha yüksek bir füzyon ısısına sahiptir. Ancak, büyük sorunları; faz ayrılması, aşırı soğutma ve korozyon, döngüsel kararlılık gibi problemler karşımıza çıkar.

2.3.1. Malzeme Seçimi

Hidratlanmış tuzlar, su ve tuzun belli oranlarda karıştırmasıyla oluşmaktadır. Ötektik kelimesi Yunancadan türetilmiştir ve "kolay erime" anlamına gelir. İki veya daha fazla bileşenin düşük erime noktası ile karışımını ifade eder. Bu ötektik noktada, saf madde, tüm bileşenleri gibi aynı anda kristalize olur. Klima uygulaması için çok sık kullanılan ötektikler, inorganik tuzlardır.

En sık kullanılan ötektik tuz Glauber tuzudur ($Na_2SO_4.10H_2O$), ağırlıkça %44 Na_2SO_4 ve %56 H_2O içerir (Telkes, 1952). Erime sıcaklığı yaklaşık 32,4 °C ve 254 kj.kg^{-1} (377 Mj.m^{-3}) yüksek bir gizli ısı ile termal enerji depolama için kullanılan en ucuz malzemelerden biridir. Klima uygulamalarında, faz değişim sıcaklık aralığı $Na_2SO_4.10H_2O$'dan daha uygun olan faz değişim malzemeleri geliştirilmiştir, Tablo 2'de Liu (2005) tarafından özetlenmiştir. Klima uygulamalarında kullanılan çeşitli ticari tuz ve ötektikleri Tablo 3'te Liu (2005) listelenmiştir.

2.3.2. Faz Ayrılması Minimizasyonu

Cantor (1978) tarafından bildirildiği gibi faz ayrılması veya uyumsuz erime, katılaşma entalpisi kaybına neden olabilir. Faz ayrılması ciddi şekilde depolama yoğunluğunu azaltabilir, gerekli çözümler teklif edilebilir. Tuz hidratları ilavesi ile özelliklerin değiştirilmesinden başka bir jelleşme ve kalınlaşma faktörü ile ağır fazların ayrılması engellenir. Jelleştirici

Tablo 1. Çeşitli Termal Depolama Sistemlerinin Karşılaştırılması [2]

Özellikler	Soğuk Su Depolama	Buz Depolama	Ötektik Tuz Depolama
Özgül ısı(kj.kg^{-1}.K^{-1})	4,19	2.04	-
Füzyon ısısı(kj.kg^{-1})	-	333	80-250
Bakım	Yüksek	Orta	Orta
Garanti durumu	Düşük	Yüksek	Orta
Depo arayüzü	Açık depo	Kapalı sistem	Açık depo
Deşarj sıvısı	Su	İkincil soğutma	Su
Şarj sıcaklığı(°C)	(4)-(6)	(-6)-(-3)	(-20)-(4)
Soğutucu	Standart su	Düş. sıc. iki.soğutucu	Standart su
Paketleme sistemi	Orta	Yüksek	Yüksek
Isıtma kapasitesi	Düşük	Yüksek	Yüksek
Soğutucu etkinliği	5-5,9 COP	2,9-4,1COP	5-5,9 COP
Soğutucu maliyet yükü($.kw^{-1}.h^{-1})	8,5-28	14-20	28-43
Deşarj sıcaklığı(°C)	1-4 üstü	1-3	9-10

Tablo 2. Ötektik Tuz Bileşenleri Faz Değişim Sıcaklığı (12,8 °C) (Liu, 2005) [2]

Bileşen	Tuz oranı(%)	Fonksiyon	Bileşen	Tuz oranı(%)	Fonksiyon
Na_2SO_4	32,5	Faz değişim malzemesi	$Na_2B_4O_7.\ 10H_2O$	2,6	Çekirdekleşen faktör
H_2O	41,4	Faz değişim malzemesi	H_3BO_3	1,73	pH denge faktörü
NaCl	6,66	Sıcaklık ayar faktörlü	$Na_5P_3O_{10}$	0,25	Dispergatör faktörü
NH4Cl	6,16	Sıcaklık ayar faktörlü	$MinUGel_{200}$	8,7	Kalınlaştırma faktörü

Tablo 3. Ötektik Tuz ve Tuz Hidratları Termal Özellikleri (Liu, 2005; PCM Ürünleri Ltd., 2011) [2]

Soğuk depolama bileşeni/tipi	Faz değişim sıcaklığı (°C)	Füzyon ısısı ($kj.kg^{-1}$)	Isıl iletken. ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Yoğunluk ($kg.m^{-3}$)	Öz ısı kapas. ($kj.kg^{-1}.K^{-1}$)	Şirket
Na_2SO_4, H_2O, NaCl, NH_4Cl	7,5	121	0,55(sıvı) 0,70(katı)	1490	-	Calor gurubu
$Na_2SO_4.10H_2O$, NaCl, NH_4Cl, $Na_2B_4O_7.10H_2O$, NH_4Br	9,5-10 (erime nok.) 8 (donma nok.)	179 122(100 den sonra geri dönüşlü)	0,75(sıvı) 0,93(katı	1470	-	Mitsubishi
Tip 41	5-5,5	123,3	-	-	-	Transphase
Tip 47	8-9	95,4	-	-	-	Transphase
S7	7	150	0,4	1700	1,85	PCM ürünleri
S8	8	150	0,44	1475	1,90	PCM ürünleri
S10	10	155	0,43	1470	1,90	PCM ürünleri

faktörü olan çapraz bağlanmış madde (örneğin polimer)'dir. Buna ilave olarak, faz ayrılma sorununu çözebilmek için faz değişim malzemelerini kapsülleme ve mekanik karıştırma da çözüm olabilir. Klima uygulamalarında faz ayrılmasını engellemek için tuz hidratları ve ötektiklerinde anlamlı çalışmalar sergilenmiştir.

2.3.3. Aşırı Soğutma Minimizasyonu

Aşırı soğutma başka bir ciddi konudur. Çekirdeklendirici kullanım faktörü, soğuk parmak ve gözenekli ısı değişimi yüzeyleri kullanımı (Abhat, 1983), bu sorun ile başa çıkmak için kullanılmıştır. Kristal yapısı, çözünürlük ve hidrat gibi birçok faktör çekirdekleşmeye belirli bir etkisi olup olmadığını belirlemek için incelenmiştir. İyi çekirdeklendirici faktörü, karbon nanoelyaflar, bakır, titanyum oksit, potasyum sülfat ve boraks olabilir (Ryu ve ark., 1992, Elgafy ve Lafdi, 2005). Aşırı soğutma 20 °C-2 °C'de çekirdeklendirme faktörünü azaltmak için $Na_2P_2O_7.10H_2O$, $BaCO_3$, $BaCl_2$, BaI_2, $Ba(OH)_2$, CaC_2O_4, K_2SO_4, $MgSO_4$, $SrCl_2$, $SrCO_3$, $SrSO_4$, $Sr(OH)_2$ ve TiO_2 kullanılır.

2.3.4. Korozyonu Önleme

Korozyon yine önemli bir konudur. Aynı zamanda, uzun bir süre atmosfere açık tabi malzemelerin mühendislik tasarım kriteri için önem taşımaktadır. Tuz hidratları ve ötektikleri, gizli ısı depolama malzemelerinin kullanım ömrü için sınırlayıcı bir faktördür. Faz değişim malzemeleri kap sistemleri ile kap ve faz değişim malzemeleri arasında ilişkilidir. Bu sorunu gidermek için bir çaba göstermiş, Kimura ve Kai (1984) tuz hidratları ve ötektiklerinin kararlılığını artırmak için NaCl kullanılır. Porisini (1988), paslanmaz çelik, karbon çelik, alüminyum ve bakır korozyon oranları üzerinde çalıştı. Termal döngü testlerini takiben tuz hitratları ile kullanılan malzemelerden paslanmaz çeliğin korozyona en dirençli olduğunun kararına vardı.

Tuz hidratları ve ötektiklerin birim hacmi yüksek bir gizli ısı, yüksek ısı iletkenliği, yanmaz ve düşük maliyet gibi özellikleri vardır. Ancak, faz ayrılması, aşırı soğutma, metaller için korozyon sorunu mevcuttur. Bu sebepler kötü döngüsel istikrar için yol açar. Bu nedenle, bu tür sorunları çözmek gereklidir.

2.4. Parafin Mumları ve Yağ Asitleri

Tipik parafin mumları, doymuş hidrokarbon karışımları ve çoğunlukla düz zincir n-alkanların bir karışımıdır CH_3-$(CH_2)_n$-CH_3.(CH2)n zincirinin kristalleşmesiyle büyük miktarda gizli ısı serbest bırakılabilir. Yağ asitleri $CH_3(CH_2)_{2n}COOH$ formülü ile karakterize edilebilir. Parafin mumları ve yağ asitleri inert olmalarından dolayı, faz değişim malzemelerinde organik ve inorganik olarak kullanılır, döngüsel olarak geri dönüşürler. Aşırı soğutmaya hiç ya da çok az ihtiyaç vardır. Kendi-liğinden çekirdeklenme olması, hiçbir faz ayrımının gözlenmemesi ve korozif olmama özellikleri vardır. Ancak düşük ısıl iletkenlik ve depolamada hacimsel dezavantajları vardır. Yanıcılık özellikleri ile inorganik faz değişim malzemelerinden ayrılırlar.

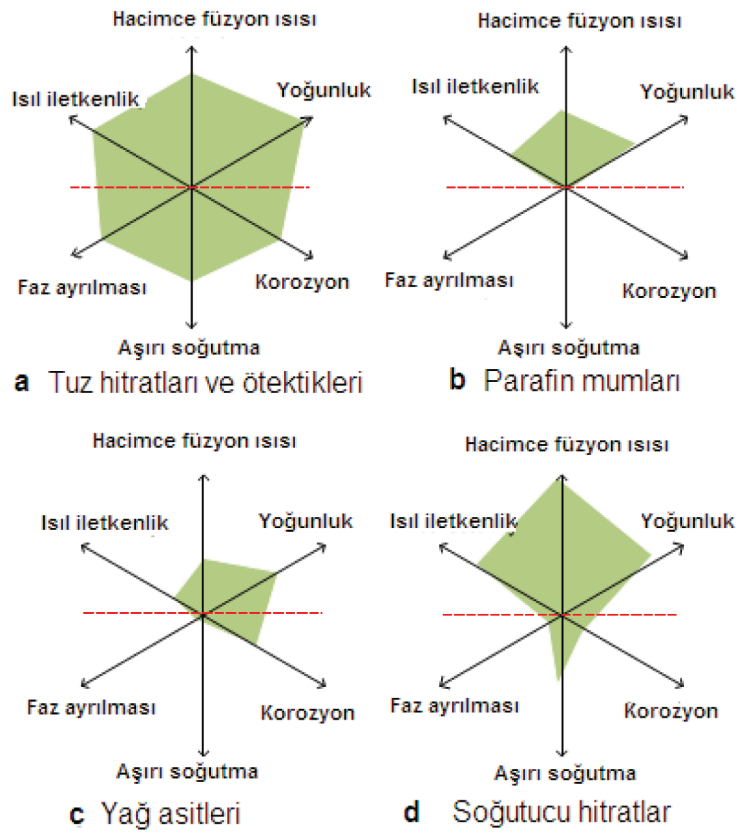
3Lutfi Kilicaslan:Sablon 24.11.2014 14:42 Page 31

2.5. Soğutucu Hidratlar

Soğutucu hidratlar ya da klatrat hidratlar, buz benzeri kristallerin olduğu, suyun hidrojen bağları aracılığıyla birbirine bağlı kafeslerden ve diğer yabancı moleküllerden oluşur. Yabancı moleküller, Van de Waals bağları ile ana boşluklar arasına sıkıca bağlanmıştır. Genellikle üç çeşit (S-I, S-II ve S-H) vardır (Khokhar ve ark., 1998). Farklı koşullar altında farklı hidrat türleri oluşturulabilir. Soğutucu hidratlar genelde düşük basınçlarda (1 MPa) oluşturulabilir. Klima için uygun faz değişim sıcaklığı füzyon ısısı (270-430 kj. kg^{-1}). Yukarıda tartışılan sıvı-katı faz değişim malzemelerinin aksine, burada tartışılan bazı soğutucular atmosfer basıncı altında gaz halinde yani bu basınçta hidrat oluşumu gözlenmiştir. Açıktır ki soğutucu hidratlar; parafin mumları, ötektik tuzlar ve yağ asitlerine göre daha büyük bir füzyon ısısına sahiptir. Buz depolama sistemlerinde kullanılan, hidrat depolama sistemi ile hidrat füzyon ısısının buz gösterileri yakınlık gösterir. Sirkülasyonu sağlamak amacıyla soğuk su kullanımı, antifiriz soğutucu ve salamura kullanımından avantajlıdır.

2.6. Mikrokapsüllü Faz Değişim Malzemeleri ve Faz Değişim Çamurları

Mikrokapsüllü faz değişim malzemeleri, kapsüllü faz değişim malzemelerinin (çekirdek) partikülleri ile polimerik malzemede (kabuk) sürekli bir film oluşturur. Çekirdek parçacıklarının boyutu 1 mm çapla 1.000 mm çap arasında değişir. Mikro kapsüllemede fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki işlem vardır. Fiziksel işlemler, sprey kurutma, santrifüj ve akışkan yatak prosesleri, haddeleme veya silindir kaplama işlemleridir. Kimyasal işlemler, içindeyerinde kapsüller gibi kompleks koaservasyon ile jelatin, ara yüzey polikondenzasyon sonuçlu poliamid veya poliüretan kabuk ve yağış nedeniyle amino reçineleri polikondenzasyonundan oluşur. İçindeyerinde kapsülleme, en iyi verim yeteneğine sahip, difüzyon duvar geçirmezliği açısından en kalitelidir.



Şekil 4. Farklı Faz Değişim Malzemelerinin Isıl Özelliklerinin Karşılaştırılması [2]

Mikrokapsüllerin yüzey morfolojisi, bir tarama elektron mikroskobu kullanılarak gözlenir (Hawlader ve ark., 2003). Mikrokapsüllü faz değişim malzemelerinin avantajları şunlardır:

1. Faz değişim malzemelerinin çevre dışında reaktivitesinin azalması,
2. Çevre etkisiyle, geniş yüzey hacmiyle ısı transferi iyileştirilmesi,
3. İstikrarlı faz ayrılma döngüsüne sahip, mikroskobik mesafeleri sınırlı,
4. Bazı faz değişim malzemeleri için sıvı fazda kaçak yoktur.

Mikrokapsüllü faz değişim malzemeleri taşıyıcı sıvı içinde dağıldığı zaman, örneğin su, çamurları bir süspansiyon oluşturur. İmalat sürecinde, yüzey aktif malzemeleri uygun miktarda, malzemelerini tamamen taşıyıcı akışkan içine dağıtmada yardımcı olmak için kullanılır, böylece mikrokapsüllü faz değişim çamurunun ömrü attırılır. Faz değişimi gizli ısı ile ilgilidir. Sıvının öz ısısının belirgin bir şekilde arttırılması sonucunda ısı transferi arttırılır. Açıktır ki, faz değişim çamurları, termal enerji depolamada ve ısı transfer sıvısı olarak kullanılabilir. Faz değişim çamurlarının termal özellikleri, etkili bir ısıl iletkenlik, vizkozite ve etkili bir özgül ısı ve diğer faz değişim mikrokapsüllerinden farklı olarak sıvıları taşıyıcı etkisi kabul edilmelidir.

Mikroskobik gözlemler ve analizlere dayanarak, her bir kapsül yaklaşık olarak %88 faz değişim malzemeleri ve %12 kabuk malzemesinden imal edilir. Mikrokapsüllü faz değişim çamurları, klima uygulamalarında soğuk depolama için başarılı bir ısı transfer akışkanı olma potansiyeline sahiptir.

2.7. Faz Değişim Emülsiyonlar

Faz değişim emülsiyonu, faz değişim çamurlarına benzemektedir. İki fazlı akışkanın faz değişim malzemeleri partiküllerinden oluşur. Sürekli faz, dağınık faz ve su olmaktadır. Büyük olması nedeniyle, yüzey alanı dağınık fazdadır. Belirgin özgül ısılar ve yüksek ısı transfer yetenekleri, faz değişim sıcaklık aralığı, su gibi geleneksel tek fazlı akışkanlardan iyidir. Ayrıca, faz değişim emülsiyon sistemleri sadece enerji depolamıyor, taşıyıcı akışkan tarafından duyulur ısı kapasitesini ve gizli ısı kapasitesini kullanıyor. Böylece onlar konvektif ısı aktarımı alanında ve enerji nakilleri için, dinamik türde soğuk depolama ve ikinci bir döngüde avantajlıdır. Buna ek olarak, çekirdeklenme faktörü etkisini önlemek için aşırı soğutmada emülsiyon kullanılır.

3. SORPSİYON SOĞUK DEPOLAMA

Klima uygulamalarında, duyulur ve gizli soğuk depolama için, soğuk depolama tankının sıcaklığı ortam sıcaklığından daha düşüktür. Buna göre, depolama süresince soğuk enerji kaybı depolama tankından itibaren bir sistem olarak ele alınmalıdır. Uzun süreli depolama dönemi bu açıdan dezavantajlı olabilir. Klima uygulamalarında, sorpsiyon soğuk depolamada, sorpsiyon çalışma çiftleri (sorbentler-soğutucular) kullanılır. Sorbentler, aktif bir soğutucu gaz ile fiziksel ve kimyasal çekime neden olabilir, soğutma etkisi sıvı faz içinde (absorpsiyon teknolojisi) ya da katı formda (adsorpsiyon teknolojisi) olabilir. Soğutma kapasitesi hiçbir kirlilik ve soğutma enerji kaybı olmaksızın uzun süre muhafaza edilebilir. Ayrıca gerektiğinde evaporatör, sadece jeneratöre bağlanarak (absorpsiyon depolama için) veya adsorban yatak (adsorpsiyon depolama için) ile kolayca deşarj edilebilir. Bu tür soğuk depolama sistemi, elektrik, sanayi atık ısısı veya güneş enerjisi ile çalışan sürdürülebilir bir sistem geliştirmede önemli katkıda bulunur. Buna ek olarak, özellikle adsorpsiyon soğuk depolama sistemi için, enerji şarjından sonra, başka bir yere taşınarak enerji sağlanamaz, kısa vadede klima kendi gücünü üretir. Sorpsiyon sistemlerinde genellikle alternatif temiz bir soğutucu kullanılır. Ayrıca hareketli parçalar olmadan çalıştırılabilir. Bazı manyetik valflerden mekaniksel olarak daha basit, yüksek güvenilirlilikli, düşük titreşimli ve uzun ömürlüdür.

3.1. Absorpsiyon Soğuk Depolama

Örnek çalışma çifti olarak $LiBr/H_2O$ verilebilir. Genleşme valfinden sonra zayıf çözelti (düşük konsantrasyonlu absorbent) açılır, zayıf çözelti yüksek basınç bölgesine doğru pompalanır, sonra jeneratör

şarj sırasında karışım ısıtılır. Isı katkısı sağlanır, soğutucu (H_2O) absorbentten (LiBr) ayrılır. Soğutucu buhar kondensere gönderilir, soğutma sıvısı kullanılarak sıvı yoğuşturulur. Sıvı soğutucu soğuk depolama için kap içinde depolanırken, zengin çözelti jeneratörde kap içinde depolanır. Klima uygulamalarında soğutma etkisi üretmek için, soğuk hava deposu olarak sıvı soğutucu kap içinde kullanılır. Deşarj işlemi sırasında genleşme valfinden sonra zayıf çözelti kapatılır, sıvı soğutucu genleşme vanası ile genişletilir, vana açılarak sıvı soğutucu evaporatöre gönderilir ve zengin çözelti absorbere gönderilir, absorber zengin çözelti tarafı açılır. Böylece su buharı evaporatör içinde emilir, evaporatörde düşük basınçta zengin çözelti ile soğutma etkisi üretilir. Zengin çözelti su buharı ve serbest emme ısısını emerek ısıtma amaçlı kullanır. Yavaş yavaş zayıf çözelti absorberde depolanır.

3.2. Adsorpsiyon Soğuk Depolama

Adsorban soğuk depolama, bir katı (adsorban) ve bir gaz (soğutucu) arasındaki etkileşim, fiziksel ve kimyasal tepkime süreci tersinirdir. Şarj işlemi sırasında, bir desorber (aynı zamanda deşarj işlemi sırasında adsorber olabilir) genleşme vanasıyla kondensere bağlı bir şekilde ısı ile ısıtıldıktan sonra kaynak açılır, daha sonra soğutucu buhar desorber kondensere akar ve sıvı halde soğutulur. Buradan sonra genleşme vanasından geçer ve düşük basınç altında evaporatörde depolanır (soğuk depolama koşulu). Deşarj işlemi süresince kısılma vanası adsorber sonrası kapalıdır. Adsorber ısı transfer sıvısı ile soğutulur ve basıncı düşürülür. Evaporatör basıncı altına düşürüldüğünde, evaporatör sonrası genleşme vanası açılır soğutucu buharlaştırılır ve adsorber taşınır bu nedenlerle basınç farkı oluşur. Klima uygulamalarında soğuk sıcaklıklar evaporatörde üretilmektedir [2]. Şekil 5'de Absorbsiyon ve Adsorbsiyon Depolama şematik olarak gösterilmektedir.

4. ÇALIŞMA ÇİFTLERİ SEÇİMİ

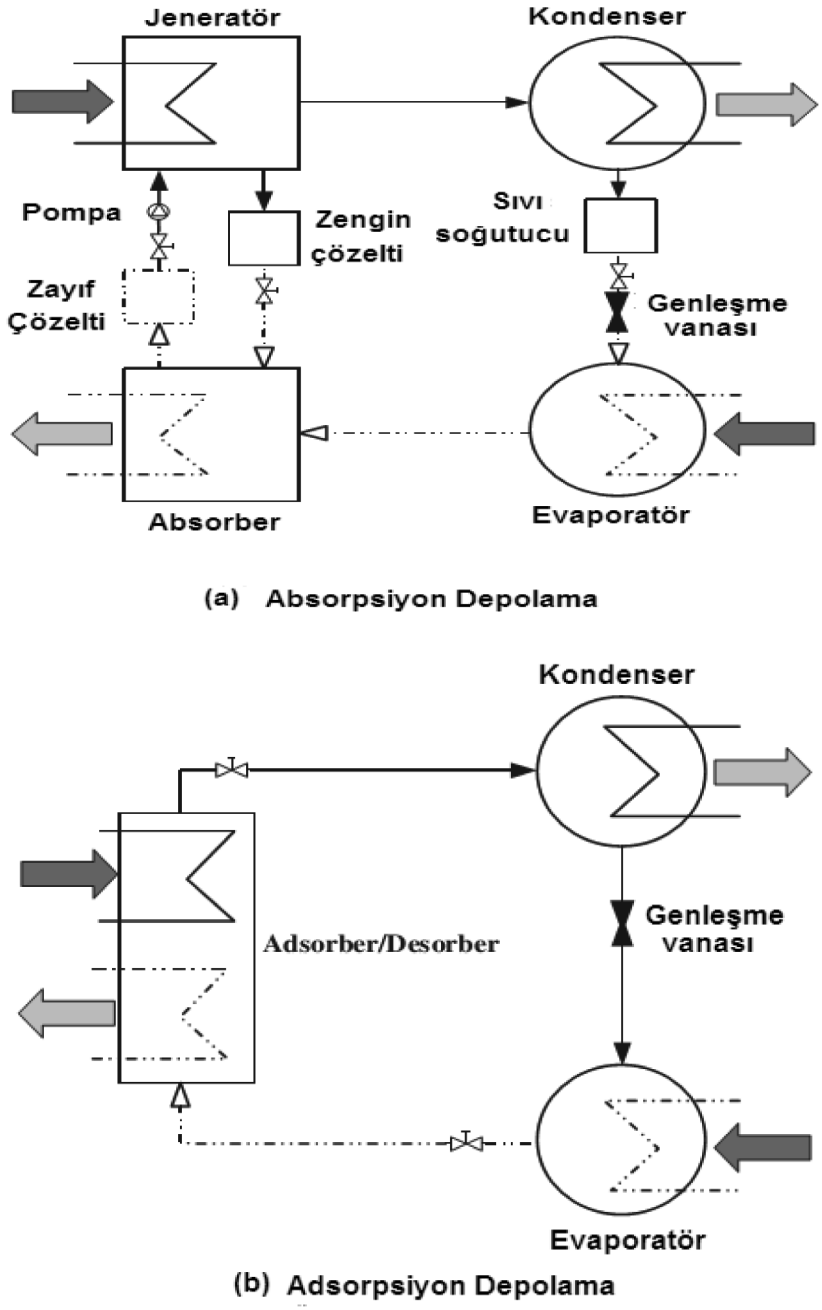
Şarj ve deşarj süreçleri boyunca, sorpsiyon çalışma çiftlerinin sıkça kullanılmasıyla önemli ısı ve kütle aktarımları üretilmektedir. Klima uygulamalarında depolama için bu çalışma çiftlerinin termal özellikleri önemli rol oynamaktadır. Sorbentin kütle hacmi ve soğutucu buharlaşması, termal özellik depolama kapasitesini ya da soğuk depolama oranını ifade eder. Tasarım için temel kriterlerden biri verimli depolamadır. Absorpsiyon sistemlerinde çalışma çiftlerinin gereksinimleri, soğutucu çevre güvenliği, birim hacim başına büyük gizli ısı, toksisite olmaması, düşük yanıcılık, korozyon olmaması, iyi termal istikrar, düşük malzeme maliyeti ve iyi bir çözelti uçuculuğudur. Adsorbent sistemindeki sorbent için, büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip olma, geniş adsorpsiyon sıcaklık değişim kapasitesi, daha düz desorpsiyon izotermine uyumlu bir soğutucu kullanmaktır. Tüm bu gereksinimleri karşılayan bir çalışma çifti yoktur.

4.1. Absorpsiyon Çalışma Çiftleri

En yaygın olarak kullanılan absorbent/soğutucu çiftleri, LiBr/H_2O ve H_2O/NH_3'dür. Önceki klima uygulamalarında genelde H_2O/NH_3 kullanılırdı. Sıfırın altı uygulamalarda, buz yapım açısından H_2O/NH_3 dezavantajları vardır. Buna ek olarak:

1. Yüksek jeneratör giriş sıcaklığı (yaklaşık 90-180 °C, LiBr/H_2O için 70-90 °C),
2. Yüksek basınç ve dolayısıyla yüksek pompa gücü,
3. Daha karmaşık sistemi nedeniyle amonyak ve su buharını ayırmak için jeneratör çıkışına bir doğrultucu,
4. Amonyak kullanımı ile ilgili tehlikeler.

Bu yüzden klima uygulamalarında LiBr/H_2O kullanılması daha uygundur. Ayrıca LiBr/H_2O, NaOH/H_2O, LiCl/H_2O ve $CaCl_2/H_2O$ gibi çalışma çiftleri karıştırılmıştır. NaOH/H_2O ve LiCl/H_2O çalışma çiftlerinin depolama kapasitesi mükemmeldir. NaOH fiyatı düşük olduğunda büyük bir avantaja sahiptir, ancak sıcaklık uygulaması bakımından dezavantajı vardır. $CaCl_2$ en ucuz malzemedir, ancak depolama kapasitesi çok düşüktür. NaOH/H_2O düşük fiyat ve yüksek depolama kapasitesiyle en ekonomik malzemedir. Bununla birlikte yüksek sıcaklık gereksinimi nedeniyle güneş enerjisi için güneş kolektörü kullanılması verimi düşürür. Ayrıca bu yöntem de son derece koroziftir.



Şekil 5. Temel Sorpsiyon Sistemlerinin Çizimi [7]

4.2. Adsorpsiyon Çalışma Çiftleri

Yaygın olarak silika jel/H_2O ve zeolit/H_2O çalışma çiftleri kullanılır. Silika jel/H_2O Yang tarafından (1991) literatüre girmiştir. Adsorbent ısı olarak silika jel/H_2O (2500 kj.kg^{-1}) ve çok düşük desorpsiyon sıcaklığındadır (fakat 50 °C üzerinde). Normalde desorpsiyon sıcaklığı 120 °C'den yüksek ve 90 °C'den düşük olmaması gerekir. Yaklaşık %4-6 su adsorpsiyon kapasitesini korumak için silis atomu yüzeyindeki tek bir hidroksi gurubu ile bağlıdır. Desorpsiyon sıcaklığı 120 °C'den yüksek ise, adsorpsiyon performansı önemli ölçüde düşecektir.

Zeolit/H_2O, zeolitlerde yüksek mikropoziteye sahip alüminyum silikatları vardır ve zor çevre şartlarında bile güvenilir olarak kabul edilmektedir. 200 °C'den

yüksek sıcaklıklara ulaşabilir ve zeolit/H_2O bu sıcaklıkta hala kararlı bir yapıdadır. Klima uygulamalarında zeolitler genellikle 200-300 °C arasında ısı kaynağı olarak kullanılır [2].

SONUÇ

Klima uygulamalarında kullanılabilecek farklı soğuk depolama malzemeleri tanıtıldı. Teknoloji perspektifleri ile su depolama, buz depolama, faz değişim malzemeleri ve sorpsiyon depolama tanıtılmıştır. Su depolama ve statik buz depolama zaten iyi bilinen teknolojilerdir, daha farklı çalışmalara ihtiyaç vardır. Önemli konulardan biri de dinamik buz bulamaç üretim yöntemidir. Su ve sulu çözeltilerin etkinliği ve güvenilirliği için buz kristalleri veya buz bulamaçları hakkında daha fazla çalışma yapılmalıdır. Tuz hidratları ve ötektikleri ile soğutucu hidratlar, soğuk depolama malzemeleri arasında yüksek gizli füzyon ısısına, yüksek ısıl iletkenlik ve düşük yanıcılığa sahiptir. Ancak tuz hidratlarında faz ayrılması, aşırı soğutma ve korozyon gibi ciddi sorunlar vardır. Parafin mumları ve yağ asitleri çoğunlukla kimyasal inerttir, istikrarlı ve geri dönüştürülebilir, çok az veya hiç aşırı soğutma sergilerler, faz ayrılması gözlenmez ve korozyon etkileri yoktur (bazı doğal yağ asitleri istisnaları vardır). Ancak düşük iletkenlik ve yüksek yanıcılık gibi eksiklikleri vardır.

Faz değişim çamurlarının (özellikle mikrokapsüllü klatrat çamurlar, faz değişim çamurları ve faz değişim emülsiyonları hakkında) termal ve hidrolik özellikleri incelenmiş ve tartışılmıştır. Viskozite, basınç düşümü, pompa gücü, konvektif ısı transfer katsayısı ve akış rejimi önemli faktörlerdir. Su ve katı/gaz için kullanılabilecek en uygun ve verimli sorpsiyon depolama sistemi çalışma çifti için soğutucu ve sorbent sırasıyla kullanılır. Adsorbent yataklarda ana konulardan biri düşük ısı ve kütle aktarımıdır, adsorbentler düşük ısıl iletkenlik ve zayıf gözeneklilik özellikleri gösterir. Buna ek olarak, bu depolama sisteminin ticarileşmesini engelleyen ana faktörler, yüksek ekipman ve bakım maliyeti, büyük boy ve yardımcı bir enerji sistemine ihtiyaç duymasıdır [2]. Düşük sıcaklıkta en iyi çalışan faz değişim malzemesi sudur. Açık nedenlerden dolayı; su ucuz, iyi termal özelliklere sahiptir ve uzun vadede iyi bir istikrar gösterir. Birçok uygulamada, özellikle klima sistemlerinde değişen pik yükleri için kullanılmıştır. Bu teknoloji ticari olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, diğer uygulamalar için düşük sıcaklıktaki çalışmalarda, dondurulmuş ürünlerin gelişmiş tıbbi nakiller için korunması ve ulaşımı, örneğin dokular için, suyun erime sıcaklığı uygun değildir. Ötektik su-tuz çözeltisinin erime noktasının 0 °C'nin altında, organik faz değişim malzemelerinin 0 °C'nin üstündedir. Ötektik tuz çözeltilerinin termofiziksel özellikleri iyidir, faz değişim entalpisi yüksek ve ucuzdur. Ancak birleşme nedeniyle karışım ve tuzlar kimyasal olarak kararsız olabilir ve korozif olabilir. Öte yandan, organik faz değişim malzemeleri korozif olmayan ve kimyasal olarak stabil özelliğe sahiptir. Ancak organik faz değişim malzemeleri de düşük ısıl iletkenliği, düşük gizli ısı, sıvı ve katı faz arasındaki büyük hacim değişikliği gibi dezavantajları vardır ve nispeten daha pahalıdır. Faz değişim malzemeleri için en önemli seçim kriteri erime noktasıdır, faz değişim malzemeleri için en gerekli özellik erime sıcaklığının ayarlanabilmesidir. Bu nedenle faz değişim malzemesini ayarlamak için eklenecek katkı maddesinin erime/donma sıcaklıkları önemlidir [6]. Faz değişim malzemeleri için, ötektik su-tuz çözeltisi diğer faz değişim malzemelerine göre daha yüksek füzyon ısısına sahiptir, fakat faz ayrılması ve aşırı soğutma sorunları vardır. Ötektik olmayan su-tuz çözeltisi, en çok kullanılan alkollerdir, nispeten yüksek füzyon ısısı ve faz ayrılması görülmez, ancak genelde aşırı soğutma ve korozyon sorunları vardır. Parafinlerin birçok üstünlükleri vardır. Onlar çoğunlukla kimyasal inerttir, istikrarlı geri dönüşümlü ve az ya da hiç aşırı soğutma sergileyerek, hiçbir faz ayrılması ve korozyon oluşmaz. Ancak düşük ısıl iletkenlik ve düşük yoğunluğa sahiptir. Ötektik olmayan su-tuz çözeltisi genelde genellikle yanıcıdır. Mikrokapsüllü faz değişim malzemeleri, yukarıdaki faz değişim malzemelerine göre iyi bir transfer özelliği ve hacim başına geniş yüzey alanına sahiptir. İkincisi, yüksek ısıl iletkenliği vardır. Absorpsiyon depolama teknolojisinin kullanımında, adsorpsiyon depolama teknolojisinin ticarileştirilmesi yönünde büyük bir ilerleme kaydedildi [7].

Adsorbent-adsorbat kombinasyonları (zeolit-su) büyük soğuk depolama kapasitesine sahiptir. Bu değer 1 kg zeolit için 600 kJ kadar olacaktır. Adsorpsiyon soğuk depolama hiçbir kirlilik oluşturmaz ve düşük dereceli termal enerji olarak yararlanılabilir ayrıca soğuk enerji kayıpları yoktur [8].

KAYNAKLAR

[1] Doğan, V., "Klima Sistemlerinde Buz Depolama Yönteminin Üçlü Elektrik Tarifesine Göre Ekonomik Analizi", VIII. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 2007.

[2] Li G., Hwang Y., Radermacher R., "Review of Cold Storage Materials for Air Conditioning Application", International Journal of Refrigeration, 2012.

[3] Smykay, E. W., Bowersox, D. J., "Pysical Distribution Management: Logistics Problems of the Firm. Macmillan", Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi (3), 27-36, 2006.

[4] Jenkins, C. H., "Modern Warehouse Management", Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi (3), 27-36, 2006.

[5] Kantarman, A., "Soğuk Depoculuk ve Soğutma", Türk Tesisat Mühendisleri Derneği 75, Sayı, 2003.

[6] Oró, E., De Gracia, A., Castell, A., Farid, M. M., Cabeza, L. F., "Review on Phase Change Materials (PCMs) for Cold Thermal Energy Storage Applications", Applied Energy, 99, 513–533, 2012.

[7] Li G., Hwang, Y., Radermacher, R., Chun, H. H., "Review of Cold Storage Materials for Subzero Applications", Energy, 1-17, 2012.

[8] Lu, Y. Z., Wang, R. Z. , Zhang, M., Jiangzhou, S., "Adsorption Cold Storage System with Zeolite–Water Working Pair Used for Locomotive Air Conditioning", Energy Conversion and Management, 44, 1733–1743, 2003.

[9] Hsiao, M. J., Cheng, C. H., Huang, M. C., Chen, S. L., "Performance Enhancement of a Subcooled Cold Storage Air Conditioning System", Energy Conversion and Management, 50, 2992–2998, 2009.