

TERMAL ENERJİ DEPOLAMA MATERYALİ OLARAK DİYATOMİT/FAZ DEĞİŞTİREN MADDE KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİLMESİ

**Yeliz KONUKLU^{1*}, Orkun ERSOY², Halime Ömür PAKSOY³,
Seda EVCİMEN⁴, Selahattin ÇELİK⁴, Öner Yusuf TORAMAN⁵**

¹Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye

²Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye

³Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye

⁴Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye

⁵Maden Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye

Geliş / Received: 25.05.2016

Düzeltilmelerin gelişi / Received in revised form: 13.10.2016

Kabul / Accepted: 17.10.2016

ÖZ

Teknolojik yeniliklerin oluşması ve yaşamsal standartların artması ile birlikte enerji ihtiyacı gün geçtikçe artmakta ve enerji tasarrufu birçok sektörde ön plana çıkmaktadır. Enerji üretimi kadar, üzerinde düşünülmesi gereken asıl önemli konu enerji tasarrufunun sağlanabilmesidir. Sınırlı enerji kaynaklarına sahip olan ülkemizde bu bilincin oluşturulabilmesi oldukça önemli bir konudur. Son yıllarda, birçok sektörde enerji tasarrufunun sağlanabilmesi amacıyla, yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanma ve bu amaçla faz değıştiren maddelerde (FDM) termal enerji depolama araştırmaları ivme kazanmıştır. Termal enerji depolama uygulamalarında FDM'lerin yüksek hacimsel depolama ve izotermal davranışları tercih edilmelerindeki en önemli nedenlerdir. Diyatomit ülkemizde önemli yatakları bulunan doğal bir hammaddedir. Türkiye'nin diyatomit rezervi 44,2 milyon ton civarındadır. Kaliteli rezervlere sahip olmamıza rağmen bu doğal kaynakları değerlendirmemiz çok yetersizdir. Bu doğal minerallerin doğru yerlerde kullanımı ve değerlendirilmesi ile yeni kullanım alanları oluşturularak ülke ekonomisine büyük katkılar sağlanabilir. Son zamanlarda özellikle diyatomitin sahip olduğu nanotüplü yapı kompozit hazırlamada önem kazanmaktadır. Bu çalışma kapsamında termal enerji depolama çalışmalarında kullanılan FDM ile diyatomit/FDM kompozitleri üretilmiştir. Hazırlanan kompozitler Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile analiz edilmiştir. DSC analizleri sonucunda sentezlenen kompozitlerin erime ve donma noktasının 41,97°C ve 45,77°C, gizli ısı depolama kapasitesinin +45 ve -44 J/g olduğu belirlenmiştir. Yapılan analizler FDM/Diyatomit kompozit üretiminin başarı ile gerçekteşiği ve termal enerji depolama uygulamalarında kullanılabileceğini doğrulamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Faz değıştiren maddeler, diyatomit, termal enerji depolama, kompozit

PRODUCTION OF DIATOMITE/PHASE CHANGING MATERIAL COMPOSITES AS THERMAL ENERGY STORAGE MATERIAL

ABSTRACT

Energy requirement increases day by day associated with technological changes and increasing life standards and energy conservation comes into prominence in many sectors. Energy conservation is much more important subject and needs to be addressed as just as energy consumption. To be aware of this subject is an important subject in our country which has limited energy sources. In recent years, research on renewable energy sources

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 225 4055; e-mail/e-posta: ykonuklu@ohu.edu.tr

and thermal energy storage studies including phase change materials (PCM) gain acceleration in many sectors for energy saving. High volumetric storage and isothermal behaviours of PCMs are the most important reasons for their preferability. Diatomite is a natural raw material which has important deposit reserves in our country. The diatomite reserves of Turkey are 44.2 million tonnes. Although we have high quality deposits in our country, this raw material is underused. Overall economy can be improved after usage of this material at the right places and new usage areas. The nano-tubular structure of diatomite becomes important in preparation of composites. In this study, Diatomite/PCM composites were produced by using PCM which is also used in thermal energy storage studies. Composites were analyzed using Differential Scanning Calorimeter (DSC) and Scanning Electron Microscope (SEM). After DSC analysis, melting and freezing points were obtained as 41.97°C and 45.77°C, respectively. Latent heat storage capacities were obtained as +45 and -44 J/g. Analyses verify that PCM/Diatomite composites were produced successfully and they can be used in thermal energy storage applications.

Keywords: Phase changing materials, diatomite, thermal energy storage, composite

1. GİRİŞ

Günümüzde yapılan enerji tasarrufu çalışmaları enerji üretimi kadar büyük önem arz etmektedir. Var olan enerjinin, tasarruflu kullanımı ve depolanması üzerine yapılan çalışmalar ülkemize ve diğer ülkelere çok önemli katkılar sağlamaktadır. Bu bilincin yaygınlaşması ve uygulanması tüm sektörlerde önem kazanmaktadır. Bu çalışma ile ülkemizde var olan diatomit ve sepiyolit gibi doğal hammaddelerin Faz Değiştiren Madde (FDM, Phase Change Material) kompozitleri ile daha fazla uygulanabilir ve daha verimli termal enerji depolama materyallerinin üretilmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan FDM'ler termal enerjisi gizli ısı şeklinde depolayan maddelerdir. Isı depolama materyalinin iç enerjisinin önemli oranda değişmesi, bu materyalin faz değiştirmesine neden olur. Uygun sıcaklık sınırlarında, depolama materyalinin faz değiştirmesi ile ortaya çıkan gizli ısı depolanabilir. Isı depolama amacıyla, belirli sıcaklıklarda faz değişimlerine uğrayan ve gizli ısı değerleri yüksek olan materyallerden yararlanır. Isı depolamaya uygun faz değişimleri; katı-katı ve katı-sıvıdır. Sıvı-buhar faz değişimi, gaz fazın depolanmasının basınçlı depolama kaplarını gerektirmesi gibi karşılaşılan sorunlar nedeniyle ısı depolamaya uygun değildir. Katı durumdaki bir materyal kristalleşerek diğer bir katı faza dönüştüğünde (katı-katı değişimi), kristalleşme ısısı şeklinde ısı depolanır. Materyal ilk durumdaki katı fazına yeniden dönüştüğünde, faz değişimi sırasında depolanan ısı da geri kazanılır. Katı-katı faz değişimi sırasında açığa çıkan gizli ısı miktarı azdır. Katı-sıvı faz değişiminde, diğer faz değişimlerine oranla daha az hacim değişimi gerçekleşir. Uygulamada hacimsel enerji depolama kapasitesi yüksek olduğundan sadece katı-sıvı veya kristalleşme ısısı yüksek olan katı-katı faz değişimleri pratik öneme sahiptir. FDM'ler hem ısıtma hem de soğutma sistemlerinde uygulanabilir. FDM'lerin sabit sıcaklıkta faz değiştirmeleri ısı depolama ve geri kazanma için uygundur [1-3].

FDM'de termal enerji depolama uygulamaları çok çeşitli olmakla beraber en çok kullanılan alanları;

- Yapı malzemelerinde binaların ısıtma ve soğutma yükünün azaltılması,
- Fotovoltaik elementlerin soğutulması,
- Konforlu tekstil ürünleri,
- Ev ısıtma ve sıcak su,
- Gıda taşımacılığı,
- Medikal (örn. kan üniteleri),
- Motorlu taşıtlar için ısı depolama sistemleri,
- Sıcaklığa duyarlı cihazların soğutulması şeklinde özetlenebilir [2].

Faz değiştiren maddelerin erime donma sırasında kimyasal ve fiziksel özelliklerinde meydana gelebilecek değişiklikler depolama sırasında sorun oluşturabilir. Bu sorunları önlemek amacıyla günümüzde mikrokapsülleme, nanokapsülleme ve kompozit hazırlama çalışmaları yapılmaktadır. Literatürdeki [4-7] FDM kompozitleri incelendiğinde FDM'lerin kompozit oluşturmaya yatkın maddeler oldukları anlaşılmaktadır.

Termal Enerji Depolama (TED) yöntemlerinden FDM'ler, binalarda yapı elemanlarında (zemin, asma tavan ve duvarlar) ve yapı malzemelerinde (sıva, alçıpan, vb.) yalıtımı artırmakta kullanılabilir. Yalıtımın yanı sıra doğal ve yerel kaynakların kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Bu konuda, yapı elemanlarına, içinde FDM bulunan uygun bir ısı değiştirici eklenmesi, binaların yapımı sırasında yapı malzemesine kapsüllenmiş FDM'lerin karıştırılması gibi konularda araştırma geliştirme çalışmaları devam etmektedir [8-9].

İki veya daha fazla sayıdaki aynı veya farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelere "Kompozit Malzeme" denir [10]. Kompozitler genel olarak «matris» ismi verilen bir anamalzeme

Y. KONUKLU, O. ERSOY, H.Ö. PAKSOY, S. EVCİMEN, S. ÇELİK, Ö.Y. TORAMAN

ve «takviye elemanı» ismi verilen daha mukavim bir malzemeden oluşturulur. Bu çalışmada matrisi diyatomit, takviye elemanı ise FDM'ler oluşturmuştur.

Diyatomit hammaddesini oluşturan diyatomlar sulu yerlerde yaşayan, kabuklu ve hareketli tek hücreli alglerdir [11]. Diyatomlar hücrelerini amorf silis yapıya ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) sahip ve farklı morfolojik özellikler gösteren sert bir kabuk ile korurlar ve öldükten sonra, silisli kabuklarının birikmesiyle oluşan fosil yapı diyatomit çökellerini oluşturur [12]. Bu çökeller Diatomaceous Earth veya Kieselguhr olarak da bilinir. Ucuz ve bol bulunan diyatomitler ısı ve ses yalıtımında, bira, şarap ve havuz sularının filtre edilmesinde, aşındırıcılarda, patlayıcılarda, kimyasal reaksiyonlarda ve çimentolarda katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır [13]. Yüksek yüzey alanları, mikro tüpler şeklinde üç boyutlu kavkı mimarileri, mekanik özellikleri, nano ve mikro gözenekleri sayesinde diyatomitlerin endüstriyel uygulamalarda kullanımı artmaktadır.

Türkiye'nin diyatomit rezervi 44,2 milyon ton civarındadır [14]. Kaliteli rezervlere sahip olmamıza rağmen üretimimiz çok yetersizdir. Bu doğal minerallerin doğru yerlerde kullanımı ve değerlendirilmesi ile yeni kullanım alanları oluşturularak ülke ekonomisine büyük katkılar sağlanabilir. Diyatomit minerali yapısal olarak boşluklu ve düşük yoğunluklu olduğundan FDM ile kompozit oluşturma prosesi sırasında FDM'ler nanotüpler içerisine absorbe olarak bu yapılar birer koruyucu çeper olarak görev yapmaktadır. Diyatomitin sahip olduğu nanotüplü yapı kompozit hazırlamada önem kazanmaktadır. FDM'ler nano tüplerin ve kanalların içerisine yerleşerek mikrokapsülleme olduğu gibi yüzey alanında artış sağlamaktadır.

Son yıllarda birkaç uygulamada diyatomit katkılı FDM kompozitleri uygulamaları literatürde dikkat çekmektedir. Bu tür kompozitler FDM'lerin diyatomit nano tüpleri içerisine hapsedilmesi, böylece çevreden korunumu ve daha kolay saklanması amacıyla hazırlanmaktadır. FDM'lerin bu gözenekli yapılar ile kompozitlerini hazırlamadaki esas hedef maddenin kapsül içinde hapsolarak faz değişimini kapsül içinde gerçekleştirmesidir. Böylece FDM'in kullanımı kolaylaşırken ısı transferi açısından daha elverişli bir ortam olmaktadır.

Bu çalışma kapsamında termal enerji depolama çalışmalarında kullanılan FDM ile diyatomit/FDM kompozitleri üretilmiştir. Üretilen kompozitler termal ve yapısal yönden incelenerek analiz edilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. FDM/Diyatomit Kompozit Üretimi ve Karakterizasyonu

Proje çalışmaları sırasında doğrudan emdirme yöntemi kullanılarak termal enerji depolama uygulamalarında kullanılacak FDM/diyatomit kompozitleri hazırlanmıştır. Proses öncesinde herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

FDM olarak %98'in üzerindeki saflıkta parafin (Merck, Darmstadt, Almanya, erime sıcaklığı 42-44°C) kullanılmıştır. Diyatomit numuneleri Niğde iline yakın bir lokasyondan elde edilmiştir. Kayaç formundaki diyatomit numuneleri pervaneli kırıcı (SK100, Retch, Almanya) ile 250 µm altına öğütülerek kullanılmıştır. Kompozitlerin hazırlanması sırasında diyatomit ve parafin ben mari yöntemi ile 60°C'ye ısıtılmış ve parafinin tamamen erimesi sağlanmıştır. Isıtıcı tabla üzerinde mekanik karıştırıcı ile parafin ve diyatomit 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen kompozitler 40°C'de 48 saat boyunca etüvde kurutulmuştur.

Hazırlanan kompozitler morfolojik ve termal yönden incelenmiştir. Sentezlenen kompozitlerin morfolojik özellikleri SEM (JEOL JSM-600, Tokyo, Japonya) ile analiz edilmiştir. Termal özelliklerini belirlemek amacıyla kompozitler Diferansiyel Taramalı Kalorimetre(DSC; Perkin Elmer Diamond, Massachusetts, ABD) ile analiz edilmiştir.

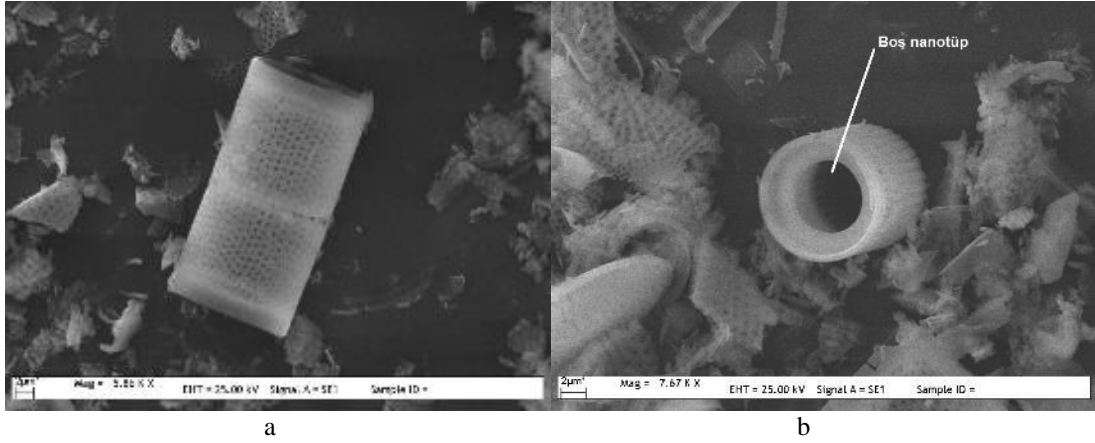
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada elde edilen kompozitler Şekil 1'de görüldüğü gibi oda koşullarında beyaz-gri renkte olup toz yapıdadır.

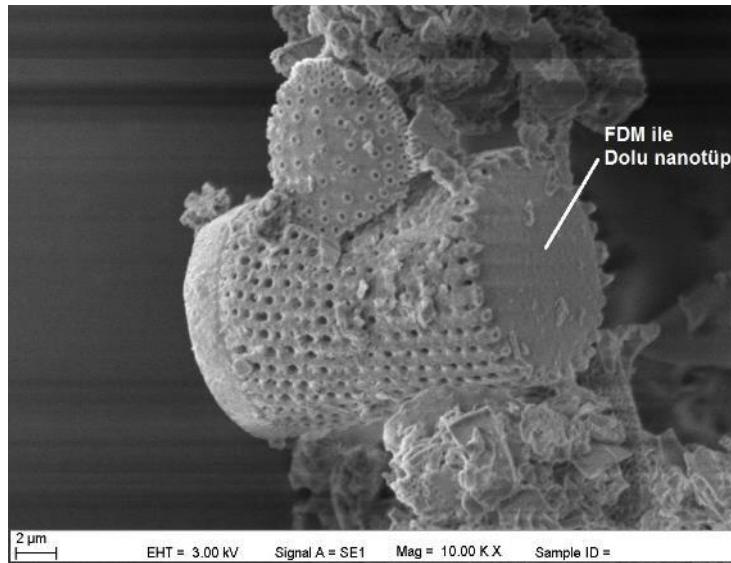
Diyatomitin kompozit öncesi ve sonrası (FDM/Diyatomit kompozit) SEM görüntüleri Şekil 2 ve 3'de verilmiştir. SEM analizlerinden açıkça anlaşıldığı gibi diyatomit içerisinde bulunan tüpler tamamen FDM ile dolmuştur. Kompozitlerin hazırlanması ile FDM'ler nano tüplerin ve kanalların içerisine yerleşerek faz değişimini bu tüplerde gerçekleştirmektedir ve mikrokapsülleme olduğu gibi yüzey alanında artış sağlanmaktadır, ayrıca FDM'lerin çevreden korunumu ve daha kolay saklanmasını sağlamaktadır.



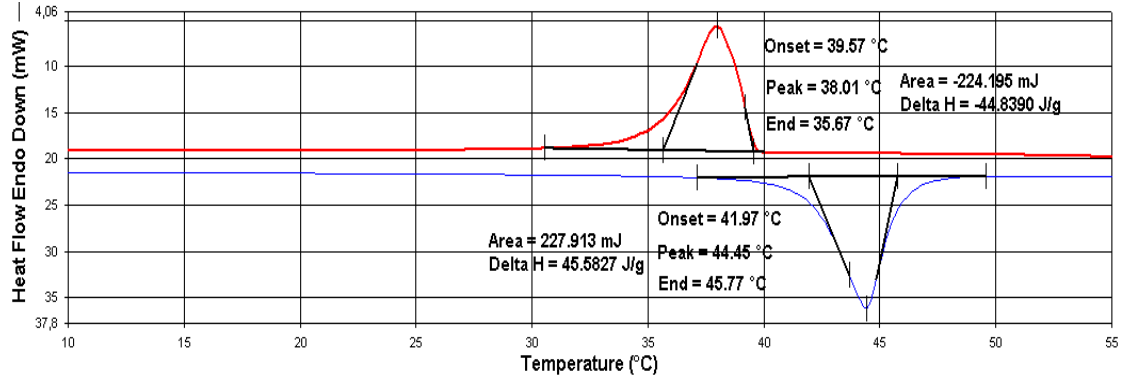
Şekil 1. FDM/Diyatomit kompozitinin görüntüsü



Şekil 2. Diyatomit mineralinin SEM görüntüleri



Şekil 3. FDM/Diyatomit kompozitinin SEM görüntüleri



Şekil 4. FDM/Diyatomit kompozitlerinin DSC analizi

Enerji depolama materyallerinde ısıl özelliklerin belirlenmesi çok önemlidir. Yüksek gizli ısı depolama kapasitesine sahip olan materyaller enerji depolama uygulamalarında daha yüksek verim göstermektedir. Bu çalışmada üretilen Diyatomit/FDM kompozitlerinin termal özellikleri DSC ile belirlenmiştir. Elde edilen DSC eğrileri Şekil 4'te verilmiştir. DSC analizleri incelendiğinde sentezlenen kompozitlerin erime ve donma noktasının 41,97°C ve 45,77°C, gizli ısı depolama kapasitesinin +45 ve -44 J/g olduğu belirlenmiştir. Yapılan analizler FDM/Diyatomit kompozit üretiminin başarı ile gerçekleştiği ve termal enerji depolama uygulamalarında kullanılabilirliğini doğrulamaktadır.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada termal enerji depolama uygulamalarında enerji depolama materyali olarak kullanılabilir FDM/Diyatomit kompozitleri hazırlanmıştır. SEM analizleri kompozitlerin başarılı bir şekilde hazırlandığını doğrulamaktadır. DSC analiz sonuçlarına göre sentezlenen kompozitlerin erime ve donma noktasının 41,97°C ve 45,77°C, gizli ısı depolama kapasitesinin +45 ve -44 J/g olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre sentezlenen kompozitlerin termal enerji depolama materyali olarak kullanılabilirliği önerilmektedir.

Kompozitlerin hazırlanması ile FDM'ler nano tüplerin ve kanalların içerisine yerleşerek faz değişimini bu tüplerde gerçekleştirmiştir ve mikrokapsüllemeye olduğu gibi yüzey alanında artış sağlanmış, ayrıca FDM'lerin çevreden korunumu ve daha kolay saklanması sağlanmıştır. Diyatomitin biyoyumlu olması, toksik ve sağlığa zararlı olmamaları, çevre kirliliği ve çevre sağlığı açısından sorunsuz olmaları nedeniyle hazırlanan kompozitlerin birçok uygulamada güvenli bir şekilde kullanılabilirliği düşünülmektedir. Özellikle bina uygulamalarında diyatomitin yoğunluğunun düşük olması nedeni ile hazırlanan kompozitlerin enerji depolama özelliği olan hafif yapı malzemesi olarak görev alabilecekleri ve enerji tasarrufunda büyük katkılar sağlayacakları öngörülmektedir.

TEŞEKKÜR

Çalışmamıza, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı (1001) kapsamında 115M525 numaralı proje ile destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] ÖZONUR, Y., Düşük Sıcaklıkta Termal Enerji Depolamasına Uygun Faz Değiştiren Maddelerin Mikrokapsüllemesi Ç.Ü. Fen Bilimleri Ens. Yüksek Lisans Tezi, 2004.
- [2] KONUKLU, Y., Mikrokapsüllemiş Faz Değiştiren Maddelerde Termal Enerji Depolama ile Binalarda Enerji Tasarrufu, Ç.Ü. Fen Bilimleri Ens. Doktora Tezi, 2008.
- [3] KONUKLU, Y., UNAL, M., PAKSOY, H.O., "Microencapsulation of Caprylic Acid with Different Wall Materials as Phase Change Material for Thermal Energy Storage", Solar Energy Materials and Solar Cells, 120, 536-542, 2014.

- [4] LI, M., KAO, H., WU, Z., TAN, J., "Study on Preparation and Thermal Property of Binary Fatty Acid and the Binary Fatty Acids/Diatomite Composite Phase Change Materials", *Applied Energy*, 88, 1606–1612, 2011.
- [5] LI, M., WU, Z., & KAO, H., "Study on Preparation and Thermal Properties of Binary Fatty Acid/Diatomite Shape-Stabilized Phase Change Materials", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8), 2412-2416, 2011.
- [6] XU, B., LI, Z., "Paraffin/Diatomite Composite Phase Change Material Incorporated Cement-Based Composite for Thermal Energy Storage", *Applied Energy*, 105, 229-237, 2013.
- [7] KARAMAN, S., KARAIPEKLİ, A., SARI, A., BİCER, A., "Polyethylene Glycol (PEG)/Diatomite Composite As A Novel Form-Stable Phase Change Material for Thermal Energy Storage", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(7), 1647-1653, 2011.
- [8] SCHOSSIG P., HENNING H.M, HAUSSMAN T., RAICU A., "Encapsulated Phase-Change Materials Integrated into Construction Materials", "5th Experts Meeting of Annex 17 to the Implementing Agreement on Energy Conservation through Energy Storage within International Energy Agency", Warsaw, 2003.
- [9] KONDO T., IBAMOTO T., "Research on using the PCM for Ceiling Board", "5th Experts Meeting of Annex 17 to the Implementing Agreement on Energy Conservation through Energy Storage within International Energy Agency", Warsaw, 2003.
- [10] ŞAHİN, Y., *Kompozit Malzemelere Giriş*. Gazi Kitabevi, 2000.
- [11] ROUND F.E., CRAWFORD R.M., MANN D.G., *The Diatoms. Biology and Morphology of the Genera*, Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [12] DRUM R.W., GORDON R., "Star Trek Replicators and Diatom Nanotechnology", *Trends in Biotechnology*, 21(8), 325-328, 2003.
- [13] WERNER D., *The Biology of Diatoms*, University of California Press, Berkeley, CA, 1977
- [14] MTA, www.mta.gov.tr/ (erişim tarihi 01.12.2014)