



**FAZ DEĞİŞTİREN MADDE İÇEREN
NANOKAPSÜL SENTEZİ ve NANOAKIŞKAN
HAZIRLANMASINDA KULLANIMI**

Semahat DORUK

Doktora Tezi

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı**

Prof. Dr. Sinan YAPICI

2017

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**FAZ DEĞİŞTİREN MADDE İÇEREN NANOKAPSÜL SENTEZİ ve
NANOAKIŞKAN HAZIRLANMASINDA KULLANIMI**

Semahat DORUK

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

FAZ DEĞİŞTİREN MADDE İÇEREN NANOKAPSÜL SENTEZİ ve
NANOAKIŞKAN
HAZIRLANMASINDA KULLANIMI

Prof. Dr. A. Sinan YAPICI danışmanlığında, Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA'nın yardımcı danışmanlığında, Semahat DORUK tarafından hazırlanan bu çalışma 18/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM

İmza :

Üye : Prof. Dr. Sinan YAPICI

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI

İmza :

Üye : Prof. Dr. Kadir BİLEN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA

İmza :

Üye : Prof. Dr. Oral LAÇİN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Fatih SEVİM

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 15.06.2017 tarih ve 24. / . 34 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1001, projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 113M133

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi
**FAZ DEĞİŞTİREN MADDE İÇEREN NANOKAPSÜL SENTEZİ ve
NANOAKIŞKAN
HAZIRLANMASINDA KULLANIMI**

Semahat DORUK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sinan YAPICI
Yardımcı Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA

Bu çalışmada, ara yüzey polimerizasyonu yöntemi kullanılarak poliüretan kabuk malzemesine ve n-nonadekan çekirdek malzemesine sahip nano kapsüller sentezlenmiştir. Sentezlenen kapsüller ile hacimce %0,42, %0,84, %1,68 katı oranlarına sahip etilen glikol ve su bazlı nano akışkanlar hazırlanarak bu nano akışkanların farklı sıcaklıklar için yoğunluk, viskozite, ısı iletim katsayıları ve özgül ısıları belirlenmiştir. Su bazlı nanoakışkanlar ile çift borulu bir ısı değiştiricide ısı transferi çalışmaları yapılmıştır. DSC analizleri ile erime/katılaşma sıcaklıkları ve faz değişim entalpileri poliüretan-nonadekan nanokapsüller için sırasıyla 31.90°C -30.34°C ve 92.846 J/g-91.862 J/g olarak belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda 55-165 nm aralığında nano kapsüller elde edilmiştir ve kapsül boyutunun ortalama 100 nm olduğu belirlenmiştir.

Hem su bazlı hem de etilen glikol bazlı süspansiyonların viskoziteleri temel akışkanın viskozite değerinden daha büyük çıkmıştır. Ayrıca hacimsel katı oranı arttıkça viskozite artmış, sıcaklık artırıldıkça ise viskozite değeri düşmüştür.

Su bazlı süspansiyonlara ait ısı iletim katsayıları 0,527-0,656 W/mK aralığında ve etilen glikol bazlı süspansiyonlara ait ısı iletim katsayıları 0,247-0,255 W/mK aralığında elde edilmiştir. Nu sayılarında ki iyileşme %1,68 katı oranı için %18'dir.

2017, 123 sayfa

Anahtar Kelimeler: Faz Değiştiren Malzemeler, Nanoakışkan, Enkapsülasyon, Süspansiyon Hazırlama

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SYNTHESIS of PHASE CHANGE NANOCAPSULE and USE in NANOFLUID PREPARATION

Semahat DORUK

Atatürk University
Graduate School Of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Division of Unit Operation and Thermodynamics

Supervisor: Prof. Dr. Sinan YAPICI
Co-Adviser: Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA

In this study nano capsules with polyurethane shell and n-nonadecane core were synthesized using interface polymerization technique. Density, viscosity, heat transfer coefficient and heat capacity of the solutions with 0,42%, 0,84%, 1,68% volume fraction were measured. Solutions were prepared with two different base fluids which were water and ethylene glycol. Heat transfer experiments were conducted with water based nanofluids at double pipe heat exchanger system. Melting and freezing points and phase change enthalpies of polyurethane/nanodecane nanocapsules were measured with DSC analysis are 31.90°C -30.34°C ve 92.846 J/g-91.862 J/g, respectively.

It is experimentally determined that the average nanocapsule size is 100 nm, changing in the range of 55-165 nm.

It was observed that viscosities of water based and ethylene glycol based solutions are higher than base fluids. Viscosity of the solutions was increased with higher volumetric mass fraction. Viscosity of the solutions was decreased with higher temperature.

Measured heat transfer coefficients were between 0,527-0,656 W/mK for water based fluids and 0,247-0,255 W/mK for ethylene glicol based fluids. Impovement ratio for Nusselt number is 18% for maximum solid rate.

2017, 123 pages

Keywords: Phase Change Materials, Nanofluids, Encapsulation, Preparation of nanofluids

TEŞEKKÜR

Tez Danışmanım Sayın Prof. Dr. Sinan YAPICI'ya doktora tezim boyunca katkılarından dolayı teşekkür ediyorum. Bana kattığı değerler, sayesinde elde ettiğim bilgi kazanımları için kendisine teşekkürlerimi sunuyorum.

Eş danışmanım Sayın Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA tez çalışmam boyunca bilgi ve desteğini esirgmeden yanımda olmuştur. Kendisi ile çalışmak, bilgi ve tecrübelerinden yararlanmak hem sosyal hem de profesyonel yaşantım için ayrıcalıktır.

Bu çalışma TÜBİTAK 113M133 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamda desteklerinden dolayı Sayın Doç. Dr. Ali KARAIPEKLİ'ye teşekkür ederim. Deneyler Çankırı Karatekin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi laboratuvarlarında yapılmıştır. Desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Aynı odayı paylaştığım desteği küçümsenmeyecek değerli arkadaşım Sayın Ar. Gör. Özge BİLDİ'ye, Erzurum Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi kıymetli arkadaşım Özkan AYDIN'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca desteklerini hep hissettiğim, hayatımın her anında yanımda olan aileme, sevgisi, hoş görüsü ve sabrı ile desteğini hep hissettiğim sevgili eşim Emre Tayyar DORUK'a teşekkür ederim. Bu tezi şu an hayatta olmayan, eğitim hayatımın daha ilk yıllarında teşvikleri, nasihatları ile hayatıma yön veren, yolumu çizmeme yardımcı olan dedem, rahmetli Hacı Hüseyin BARLIK'a ithaf ediyorum.

Semahat DORUK

Mayıs, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Termal Enerji Depolama Sistemleri (TES)	1
1.2. Enerji Depolama Metotları.....	2
1.2.1. Mekanik olarak depolama	2
1.2.2. Elektriksel depolama	2
1.2.3. Termal enerji depolama.....	3
1.2.3.a. Duyulur ısı depolama.....	3
1.2.3.b. Gizli ısı depolama.....	4
1.2.3.c. Kimyasal enerji depolama	5
1.3. Gizli ısı depolama maddeleri.....	7
1.4. Faz Değiştiren Maddeler (FDM).....	9
1.5. FDM'lerin Sınıflandırılması ve Özellikleri.....	11
1.5.1. Organik FDM'ler.....	12
1.5.1.a. Parafinler	13
1.5.1.b. Parafin olmayanlar	13
1.5.2. İnorganik FDM'ler	13
1.5.2.a. Tuz hidratları	14
1.5.3. Ötektik FDM'ler.....	15
1.6. Faz Değiştiren Maddelerin Kapsülasyonu	15
1.6.1. Makrokapsülasyon.....	17
1.6.2. Mikrokapsülasyon	18
1.6.3. Nanokapsülasyon.....	20
1.6.3.a. Ara yüzey polimerizasyonu yöntemi	20

1.6.3.b. Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi	22
1.6.3.c. Mini emülsiyon polimerizasyon yöntemi	23
1.6.3.d. Eş zamanlı polimerizasyon yöntemi	24
1.6.3.e. Sol-jel yöntemi	25
1.7. Nanoakışkanlar	25
1.7.1. Nanoakışkanların üretim yöntemleri	28
1.7.2. Nanoakışkanların kullanım alanları	29
1.7.3. Nanoakışkanların karakterizasyonu	30
1.7.3.a. Termal iletkenlik	30
1.7.3.b. Nanoakışkanların viskozitesi	35
1.7.3.c. Nanoakışkanların Yoğunluğu	39
1.7.3.d. Nano akışkanların (süspansiyonların) kararlılığı	40
2. LİTERATÜR ÖZETLERİ	42
2.1. Nanoakışkanlar ve ısı transferi	42
2.2. Faz Değiştiren Malzemeler ve Kapsül Hazırlama	45
3. MATERYAL ve YÖNTEM	51
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	51
3.2. Nanokapsüllerin sentezi ve özelliklerinin belirlenmesi	51
3.3. Nano Kapsüllerin Karakterizasyonu	53
3.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	53
3.3.2. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	54
3.3.3. Diferansiyel termal analiz (TGA-DSC)	54
3.4. Nanoakışkanların Hazırlanması ve Özelliklerinin Belirlenmesi	55
3.4.1. Viskozite	56
3.4.2. Isı iletim katsayısı	57
3.4.3. Yoğunluk	58
3.4.4. Özgül ısı	59
3.5. Isı Transferi ve Basınç Düşüşü Deneyleri	59
3.5.1. Wilson-Plot yöntemi	63
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	66
4.1. Nanokapsüllerin Sentezi ve Özelliklerinin Belirlenmesi	66
4.1.1. TDI /DETA oranının belirlenmesi	66

4.1.2. Yüzey aktif madde seçimi	68
4.1.3. Kapsüllerin boyut analizi.....	70
4.1.4. Kapsüllerin FT-IR analizi.....	80
4.1.5. Kapsüllerin DSC analizi.....	82
4.2. Nanoakışkanların Hazırlanması ve Özelliklerinin Belirlenmesi	86
4.2.1. Nanoakışkanların hazırlanması	86
4.2.2. Yoğunluk	90
4.2.3. Özgül ısı	92
4.2.4. Viskozite.....	94
4.2.5. Isı iletim katsayısı.....	98
4.3. Isı Transferi ve Basınç Düşüşü.....	102
4.3.1. Isı transferi.....	102
4.3.1.a. Wilson plot yöntemi	109
4.3.2. Basınç düşüşü ve sürtünme katsayısı	113
5. SONUÇLAR.....	117
KAYNAKLAR	119
ÖZGEÇMİŞ	124

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

\dot{m}	Kütlesel debi
μ	Viskozite
A	Arhenius viskozite eşitliği denklem sabiti
B	Arhenius viskozite eşitliği denklem sabiti
d	Çap
f	Sürtünme faktörü
h	Isı taşınım katsayısı
h	Isı taşınım katsayısı
J	Joule
k	Isı iletim katsayısı
K	Kelvin derece
L	Uzunluk
n	Küresellik şekil faktörü
Nu	Nusselt sayısı
°C	Santigrat derece
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
Pr	Prandtl sayısı
Q	Isı
R	Isıl direnç
Re	Reynolds sayısı
T	Sıcaklık
U	Toplam ısı transfer katsayısı
Y	Yüzey gerilimi
ΔG	Serbest yüzey enerjisi
ΔH	Erime gizli ısı
ΔP	Basınç düşüşü
η	Sıvı tabaka kalınlığının orijinal partikül çapına oranı

ρ	Yoğunluk
v	Çökme hızı
φ	Hacimsel oran

Alt Simge

bf	Temel akışkan
c	Soğuk
H	Huggins katsayısı
h	Sıcak
i	İç
l	İki nanoparçacık arasındaki minimum ayırma mesafesi
m	Erime
nf	Nanoakışkan
o	Dış
p	Katı partikül
SL	Temel akışkan ve katı partikül
top	Toplam
ort	Ortalama

Üst Simge

°	derece
a	Nusselt eşitliği Re üstel sabiti
b	Nusselt eşitliği Pr üstel sabiti

Kısaltmalar

DETA	Dietilen Triamin
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

FDM	Faz Değiştiren Malzeme
FTIR	Fourier Dönüşüm Spektroskobu
NFE0	Etilen Glikol Bazlı Temel Akışkan
NFE1	%0,42 Hacimsel Oranda Etilen Glikol Bazlı Nanoakışkan
NFE2	%0,84 Hacimsel Oranda Etilen Glikol Bazlı Nanoakışkan
NFE3	%1,68 Hacimsel Oranda Etilen Glikol Bazlı Nanoakışkan
NFW0	Saf Su Bazlı Temel Akışkan
NFW1	%0,42 Hacimsel Oranda Su Bazlı Nanoakışkan
NFW2	%0,84 Hacimsel Oranda Su Bazlı Nanoakışkan
NFW3	%1,68 Hacimsel Oranda Su Bazlı Nanoakışkan
PU	Poliüretan
RPM	Revulation Per Minute
SB12	3-(N,N-dimetildodesilamonyum)-propansülfonat
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TDI	Toluene 2- 4 Diisosiyeat
TES	Termal Enerji Depolama Sistemleri
TGA	Termal Gravimetrik Analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Termal enerji depolama teknikleri.....	5
Şekil 1.2. FDM'lerin sınıflandırılması.....	12
Şekil 1.3. Alüminyum bir kutu içerisinde parafin.....	16
Şekil 1.4. Kapsül sınır boyutlarının şematik gösterimi.....	17
Şekil 1.5. FDM içeren alüminyum makrokapsül	18
Şekil 1.6. Kapsüllenmiş FDM.....	18
Şekil 1.7. Ara yüzey polimerizasyonu yöntemi ile mikrokapsül üretimi	21
Şekil 1.8. Emülsiyon reaksiyonu	22
Şekil 1.9. Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi.....	23
Şekil 1.10. Mini emülsiyon polimerizasyonu	24
Şekil 1.11. Sol-jel yöntemi	25
Şekil 3.1. Nano kapsül üretim aşamaları	53
Şekil 3.2. Taramalı elektron mikroskobunun vakum odasının görüntüsü	53
Şekil 3.3. FTIR cihazı	54
Şekil 3.4. TGA cihazı.....	55
Şekil 3.5. Ultrasonik banyo.....	56
Şekil 3.6. Viskozite ölçüm cihazı	57
Şekil 3.7. Termal iletkenlik ölçüm cihazı	58
Şekil 3.8. Katı yoğunluk ölçer cihazı.....	59
Şekil 3.9. Isı transferi deney düzeneği	61
Şekil 4.1. Farklı DETA miktarlarında kapsüllerin kuru ağırlıkları.....	67
Şekil 4.2. Farklı TDI/DETA oranlarında elde edilen nano kapsüller	67
Şekil 4.3. Farklı yüzey aktif maddeler ile elde edilen kapsüllerin SEM görüntüleri.....	70
Şekil 4.4. 1000 rpm'de koşullarda üretilen nano kapsüllere ait SEM görüntüleri.....	73
Şekil 4.5. 1500 rpm'de üretilen nano kapsüllere ait SEM görüntüleri	75
Şekil 4.6. 1000 rpm'de elde edilen nano kapsüllerin çapları.....	76
Şekil 4.7. 1500 rpm'de elde edilen nano kapsüllerin çapları.....	77
Şekil 4.8. 1000 rpm'de elde edilen kapsüllerin boyut dağılımı	77
Şekil 4.9. 1500 rpm'de elde edilen kapsüllerin boyut dağılımı	78

Şekil 4.10. Kapsüllere ait TEM görüntüleri.....	80
Şekil 4.11. Poliüretan FT-IR spektromları.....	82
Şekil 4.12. N-nonadecan'a ait DSC eğrileri.....	83
Şekil 4.13. Nanokapsüllere ait DSC eğrileri.....	83
Şekil 4.14. N-nonadecan'ın DSC eğrileri	85
Şekil 4.15. Nanokapsüllere ait DSC eğrileri.....	86
Şekil 4.16. Su bazlı nanoakışkanların görüntüleri	89
Şekil 4.17. Su bazlı nanoakışkanlara ait yoğunluk değerleri	91
Şekil 4.18. Etilen glikol bazlı nanoakışkanlara ait yoğunluk değerleri	92
Şekil 4.19. NP-10 DSC eğrileri.....	93
Şekil 4.20. Saf etilen glikole ait deneysel ve literatür değerlerinin karşılaştırılması (hata çubukları %1)	94
Şekil 4.21. Etilen Glikol bazlı nanoakışkanların viskozitelerinin karşılaştırması	96
Şekil 4.22. Saf su ve temel akışkanın viskozitelerinin karşılaştırması	97
Şekil 4.23. Su bazlı nanoakışkanların viskozitelerinin karşılaştırılması	97
Şekil 4.24. Saf etilen glikole ait deneysel ve teorik ısı iletim katsayıları (hata çubukları %5)	99
Şekil 4.25. Etilen glikol bazlı nano akışkanların ısı iletim katsayılarının sıcaklık ile değişimi	100
Şekil 4.26. Su bazlı nano akışkanların ısı iletim katsayılarının sıcaklık ile değişimi ...	101
Şekil 4.27. Saf su için sıcak ve soğuk akışkan tarafına ait ısı miktarlarının karşılaştırılması (hata çubukları $\pm\%3$)	102
Şekil 4.28. Temel akışkan için sıcak ve soğuk akışkan tarafına ait ısı miktarlarının karşılaştırılması (hata çubukları $\pm\%3$)	103
Şekil 4.29. Aktarılan ısı miktarlarının karşılaştırılması	104
Şekil 4.30. Farklı Q esaslı hesaplanan U değerlerinin karşılaştırılması (Hata çubukları %1)	104
Şekil 4.31. Soğuk akışkanın giriş ve çıkış sıcaklıklarının Re ile değişimi	106
Şekil 4.32. Temel akışkanın farklı giriş sıcaklıkları için ısı transfer katsayısının karşılaştırılması	107
Şekil 4.33. Toplam ısı transfer katsayılarının Re sayısı ile değişimi.....	108
Şekil 4.34. Wilson pilot yöntemi eşitlik grafikleri.....	110

Şekil 4.35. Soğuk akışkan (su) için Wilson pilot ve Dittus-Boelter eşitlikleri ile bulunan Nu sayılarının karşılaştırılması	111
Şekil 4.36. Nu-Re sayılarının değişimini	112
Şekil 4.37. Basınç düşüşünün Re sayısı ile değişimi	114
Şekil 4.38. Saf su ve temel akışkan için sürtünme katsayılarının karşılaştırılması	115
Şekil 4.39. Sürtünme faktörünün Re Sayısı ile değişimi	115



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Duyulur ısı depolama için seçilmiş katı-sıvı maddelerin listesi (Sharma <i>et al.</i> 2009)	5
Çizelge 1.2. FDM'lerin avantaj ve dezavantajları (Cabeza 2005).....	10
Çizelge 2.1. Çalışmalarda yer alan FDM ve kabuk malzemeleri	49
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler	51
Çizelge 3.2. Eş merkezli halkasal alanda akış için ısı transferi korelasyonları	64
Çizelge 4.1. Kapsül üretim koşulları	71
Çizelge 4.2. Nanoakışkanların adlandırılması	87
Çizelge 4.3. Teorik olarak hesaplanan yoğunluk değerleri.....	90
Çizelge 4.4. Su bazlı ve etilen glikol bazlı nanoakışkanlara ait elde edilen deneysel yoğunluk değerleri.....	91
Çizelge 4.5. Hazırlanan nanoakışkanların özgül ısıları (J/kg. °C)	94
Çizelge 4.6. Herbir nano akışkana ait viskozite eşitliği.....	95
Çizelge 4.7. Temel akışkanların viskozite değerlerinin süspansiyonların viskozite değerlerine oranı (μ_{nf}/μ_{bf}).....	98
Çizelge 4.8. Isı iletim katsayılarının oranlanması (k_{nf}/k_{bf}) ile elde edilen değerler.....	101
Çizelge 4.8. Wilson Pilot eşitlik sabitleri	111

1. GİRİŞ

Tüm dünyada teknoloji alanındaki gelişmeler ve artan nüfus ile paralel artan enerji ihtiyacı nedeniyle mevcut enerji kaynaklarını daha verimli kullanma ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Teknolojinin gelişmesi ile beraber kullanılan cihazların enerji gereksinimleri çevreye zarar verirken aynı zamanda enerji kaynaklarının da tükenmesine neden olmaktadır. Bu noktada yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı gündeme gelmektedir. Yenilebilir enerji kaynaklarının verimli kullanımı ise enerji depolama ile sağlanabilir. Enerji depolama ile sadece belirli anlarda enerji sağlayan yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerji depolanabilir ve istenilen zamanda kullanılabilir bir enerji sağlanır. Değişik şekillerde enerji depolama mümkündür. Örnek olarak biyolojik depolama, kimyasal depolama, ısıl depolama, elektriksel depolama verilebilir (Sharma *et al.* 2009).

Termal Enerji Depolama Sistemleri (TES) de örnekler arasında verilebilir. TES ile enerji kısa veya uzun süreli olarak depolanabilmektedir. Gece gündüz arasındaki sıcaklık farkından yararlanılarak kısa süreli depolama yapılabilirken mevsimler arasındaki farklar ile uzun süreli depolama yapılabilir.

1.1. Termal Enerji Depolama Sistemleri (TES)

Termal enerji depolama prensipleri basittir. Termal enerji depolama sistemleri (TES), aynı zamanda ısıl ve soğuk depolama olarak da adlandırılır ve depolanan ısının daha sonrada kullanımına olanak sağlar. Örneğin, güneş panellerinden elde edilen enerji kışın kullanılmak üzere yaz sıcaklığında depolanabilir ve kışın havadan elde edilen soğuk yazın klimalarda kullanılabilir. Depolama ortamları şunlardır: su veya küçük kitlesel değişen buz çamur tankları, küçük çaplı sondaj kuyularının kümeler içinde eşanjör ile erişilen yerli toprak veya ana kaya kütleleri; geçirimsiz tabakaları arasında bulunan derin yer altı su havzaları ve faz değişim malzemeleri (Anonymous 2017a).

Termal enerji depolama sistemlerinin avantajları:

- Termal enerji depolama sistemlerinin gelişmiş performansları ve yüksek enerji yoğunlukları,
- Düşük talep dönemlerinde pikleri kaydırarak enerji yükü dengeleme,
- Saatlik yükü azaltmaları,
- Karbon emülsiyonlarını ve hava kirliliğini azaltmaları,
- Enerji depolama kapasitesini artırmaları,
- Belirli sıcaklıklarda tasarlanabilmeleri,
- Minimum donanım maliyeti ile tasarlanabilmeleri,
- Tamamen pasif termal transfer süreci sağlamaları,
- Yenilenebilir enerji depolamalarıdır (Anonymous 2017c).

1.2. Enerji Depolama Metotları

Enerji; elektrik, mekanik ve termal enerji içeren depolamalarla depolanabilir.

1.2.1. Mekanik olarak depolama

Mekanik enerji depolama sistemleri; yerçekimi enerji depolama yada pompalanan hidroelektrik depolama şeklindedir.

1.2.2. Elektriksel depolama

Elektrik enerjisi için elektriğin pillere depolanması bir seçenektir. Bir pil doğrudan elektrik kaynağına bağlanarak şarj edilir ve boşaltıldığında depolanan kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Pillerin potansiyel uygulamaları; durgun enerjinin, fotovoltaiik bitkiler yada rüzgar türbinleriyle üretilmiş elektrik enerjisinin kullanımı olarak örneklendirilebilir.

1.2.3. Termal enerji depolama

Termal enerji depolama; duyulur ısı, gizli ısı, kimyasal yada bunların bir kombinasyonu olarak bir maddenin dahili enerjisindeki bir değişim olarak depolanabilir. Termal enerji depolama için başlıca teknikler Şekil 1.1’de verilmiştir.

1.2.3.a. Duyulur ısı depolama

Duyulur ısı depolama (DID), bir katı yada sıvının sıcaklığının yükseltilmesi ile depolanır. Duyulur ısı depolamada maddenin sıcaklığındaki değişim ve ısı kapasitesinden yararlanır. Isı depolama miktarı, depolama maddesinin miktarı ve sıcaklık değişimi, ortamın spesifik ısısına bağlıdır. Bu nedenle duyulur ısı depolama büyük hacimlerde çok küçük miktarlarda termal enerji depolar.

$$Q = \int_{T_o}^{T_i} mC_p dT = mC_p(T_o - T_i) \quad (1.1)$$

Burada Q ısı, m kütleli debi (kg/s), C_p özgül ısı (j/kg.°C) , T_i ve T_o (°C) sıcaklıkları göstermektedir (Sharma *et al.* 2009).

Bazı katı-sıvı maddelerin duyulur ısı depolama kapasiteleri Çizelge 1.1’de verilmiştir. Yüksek ısı kapasitesine sahip olduğu için ve ucuz olduğu için su, kullanılacak en iyi sıvı olarak görünür. Ayrıca 100°C’nin üzerinde, yağlar, eriyik tuzlar ve sıvı metaller kullanılır. Hava için taş yatağı şeklinde depolama maddeleri kullanılır (Sharma *et al.* 2009).

Duyulur ısı depolama sistemlerine oranla, gizli ısı depolama ve termokimyasal ısı depolama daha küçük sıcaklık farkında daha fazla miktarda termal enerji depolayabilir (Zhao 2013).

1.2.3.b. Gizli ısı depolama

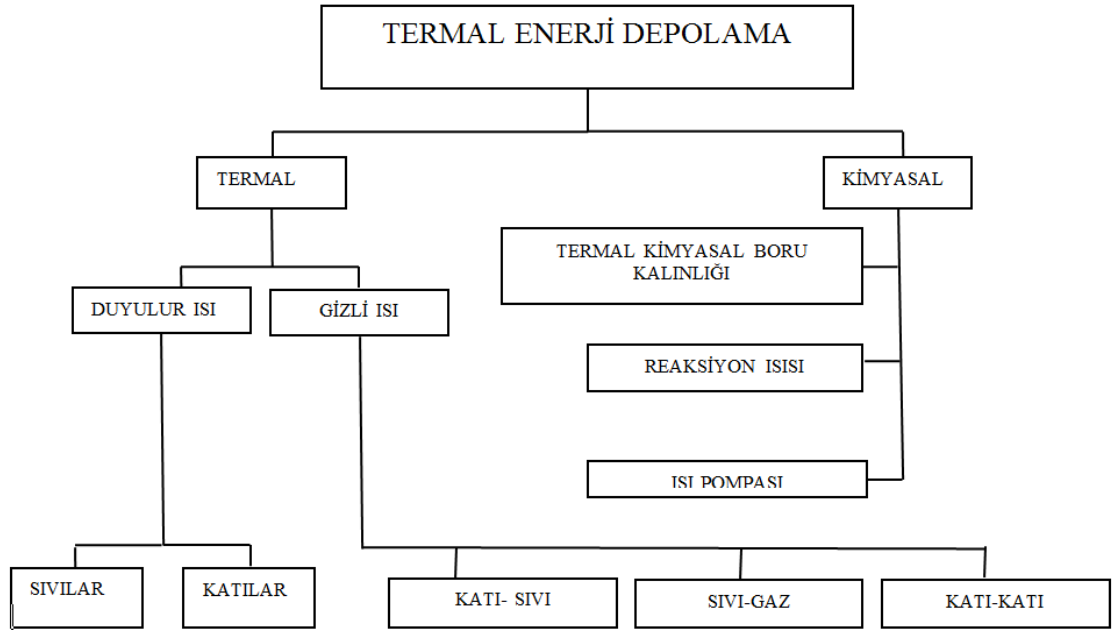
Gizli ısı depolama; bir depolama malzemesinin katıdan sıvıya, sıvıdan gaza yada tam tersi durumlarda faz değişimi sırasında ısı absorpsiyonu yada desorpsiyonu temeline dayanır. Bir faz değiştiren madde ortamıyla gizli ısı depolama sisteminin depolama kapasitesi aşağıdaki eşitliklerle verilir (Sharma *et al.* 2009):

$$Q = \int_{T_i}^{T_m} mC_p dT + ma_m \Delta h_m + \int_{T_m}^{T_o} mC_p dT \quad (1.2)$$

$$Q = m(C_{sp}(T_m - T_i) + a_m \Delta h_m + C_{lp}(T_o - T_m)) \quad (1.3)$$

Burada a_m erime kesri, C_{sp} , T_m ve T_i ortalama sıcaklıklarındaki özgül ısı (j/kg.K), C_{lp} , T_i ve T_m ortalama sıcaklıklarındaki özgül ısı (j/kg.K), T_m erime sıcaklığı (K), T_i ilk sıcaklık (K), T_o son sıcaklık (K) tır.

Termal ısı depolama teknikleri içerisinde, gizli ısı enerji depolama, faz değiştiren maddelerin faz değişim sıcaklıklarına ilişkin sabit sıcaklıkta ısı depolama karakteristikleri ve yüksek enerji depolama yoğunluğu sağlayabilmelerinden dolayı özellikle ilgi çekicidir. Faz değişimi şu şekillerde olabilir: katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-gaz veya ters durumlar (Zhao 2013).



Şekil 1.1. Termal enerji depolama teknikleri (Sharma *et al.* 2009)

Çizelge 1.1. Duyulur ısı depolama için seçilmiş katı-sıvı maddelerin listesi (Sharma *et al.* 2009)

Ortam	Akışkan Tipi	Sıcaklık Aralığı (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	Spesifik Isı (J/kgK)
Kaya		20	2560	879
Taş		20	1600	840
Beton		20	1900-2300	880
Su		0-100	1000	4190
Makine Yağı	Yağ	160'a kadar	888	1880
Etanol	Organik Sıvı	160'a kadar	790	2400
Proponal	Organik Sıvı	160'a kadar	800	2500
Bütanol	Organik Sıvı	160'a kadar	809	2400
İzotuanol	Organik Sıvı	160'a kadar	808	3000
İzopentanol	Organik Sıvı	160'a kadar	831	2200
Oktan	Organik Sıvı	160'a kadar	704	2400

1.2.3.c. Kimyasal enerji depolama

Termokimyasal sistemler, tamamen tersinir kimyasal bir reaksiyonda absorbe edilmiş enerjidir. Tersinir bir katı-gaz reaksiyonunda ısı katkısı ile potansiyel termal enerji

depolanır. Bu durumda ısı depolama; depolama maddesinin miktarına, endotermik reaksiyon ısısına ve dönüşüm miktarına bağlıdır (Zhao 2013).

Katı- katı dönüşümlerde ısı bir kristal yapıdan diğerine dönüşen maddede depolanır. Bu dönüşümler genellikle katı-sıvı dönüşümlerden daha küçük hacim değişimine ve daha küçük gizli ısıya sahiptir. Katı-katı faz değiştiren maddeler depolama kolaylığı ve daha iyi tasarım kolaylığı sağlar (Sharma *et al.* 2009; Zhao 2013).

Katı-gaz ve sıvı-gaz dönüşümleri faz dönüşümünde daha yüksek gizli ısıya sahiptirler fakat faz değişimi sırasında büyük hacim değişimleri sebebi ile problemler içerir ve potansiyel faydaları göz ardı edilebilir. Büyük hacim değişimleri sistemi karışık, kullanışsız yapar. Katı-sıvı dönüşümleri sıvı-gaz dönüşümlerine nispeten daha az gizli enerjiye sahiptir (Zhao 2013). Bununla birlikte, bu dönüşümler hacimde küçük bir değişime sebep olur. Katı-sıvı dönüşümler termal enerji depolama sistemleri için ekonomik olarak caziptir. Faz değiştiren maddeler kendi kendilerine ısı transfer ortamı olarak kullanılamazlar. Ayrı bir ısı transfer ortamı; kaynak ile faz değiştiren madde ve faz değiştiren madde ile yükleme arasındaki transfer enerjisinde ısı değiştirici olarak kullanılabilir. Kullanılacak ısı değiştiricinin faz değiştiren maddelerin termal difüzyivitelerinin ölçümü için iyi tasarlanmış olması gerekir. Faz değiştiren maddelerin erime sırasında ki hacim değişimleri bu maddelerin tamamı için özel depolama alanlarına ihtiyaç duyulur (Sharma *et al.* 2009).

Herhangi bir gizli ısı depolama sistemi aşağıdaki üç bileşene sahip olmalıdır:

- İstenilen sıcaklık aralığında erime noktasıyla uygun bir faz değiştiren madde,
- Uygun bir ısı değişim yüzeyi,
- Faz değiştiren madde ile uyumlu bir depolama alanı.

Bir gizli ısı depolama sisteminin geliştirilmesi için aşağıdaki üç özelliğin anlaşılması gerekir:

- Faz değiştiren maddeler,
- Depolama maddeleri,
- Isı değiştiriciler (Sharma *et al.* 2009; Zhao 2013).

1.3. Gizli ısı depolama maddeleri

Faz değiştiren maddeler gizli ısı depolama malzemeleridir. Bir madde katıdan sıvıya yada sıvıdan katıya dđnüştüęünde bir termal enerji oluşur. Öncelikle katı-sıvı faz değiştiren maddeler klasik depolama maddeleri gibi rol oynar, onlar ısıyı absorbe ettikçe sıcaklıkları yükselir. Klasik duyulur depolama malzemelerinin aksine faz değiştiren maddeler yaklaşık sabit bir sıcaklıkta ısıyı absorplar ve serbest bırakır. Duyulur depolama maddelerinden 5-14 kat daha fazla birim hacim başına ısı depolarlar. Birçok faz değiştiren maddenin belli bir aralıkta erime ısısı ile eridikleri bilinir.

Gizli ısı depolamada kullanılan materyaller aşağıdaki gibi termodinamik, kinetik, kimyasal, ve ekonomik özellikler açısından cazip olmalıdır.

Termodinamik özellikler;

- İstenilen aralıkta erime sıcaklığı,
- Birim hacim başına yüksek gizli enerji,
- Yüksek termal iletkenlik,
- İyi ısı transferi,
- Yüksek spesifik ısı ve yüksek yoğunluk,
- Uygun erime (Sharma *et al.* 2009; Zhou *et al.* 2012)

Belirli bir özellik için bir faz değiştiren malzeme seçiminde, ısıtma yada soğutmadaki işlem sıcaklığı faz değiştiren maddenin geçiş sıcaklığı ile eşleşebilmelidir. Gizli ısı, ısı deposunun özellikle hacimsel olarak fiziksel boyutunu en aza indirmek için mümkün olduğunca yüksek olmalıdır.

Fiziksel özellikler;

- Uygun faz dengesi,
- Yüksek yoğunluk,
- Küçük hacim değişimi,
- Düşük buhar basıncı
- Erime donma boyunca faz kararlılığı

Kinetik özellikler;

- Aşırı soğumayı önlemek için yüksek çekirdeklenme hızı;
- Depolama sistemlerinden ısı geri kazanım taleplerini karşılamak için yüksek kristal büyüme oranı;

Aşırı soğuma özellikle tuz hidratları için faz değiştiren maddelerin geliştirilmesinde zor durumlar oluşturur.

Kimyasal özellikler;

- Eksiksiz çevrilebilir donma / erime döngüsü,
- Kimyasal kararlılık,
- Büyük bir donma/ erime döngüsü sonrası bozulmama,
- Aşındırıcı ve zehirli olmaması,
- Hiçbir toksik, yanıcı ve patlayıcı malzeme olmaması,
- Yapı malzemeleri ile uyumluluk,
- Yanma tehlikesinin olmaması,

Ekonomik özellikler;

- Düşük maliyetli olmaları,

- Geniş kapasiteye sahip olmaları,
- Verimli olmaları,

Faz değiştiren maddelerin düşük maliyetli ve geniş aralıklarda kullanılabilir olması oldukça önemlidir (Sharma *et al.* 2009; Zhou *et al.* 2012).

1.4. Faz Değiştiren Maddeler (FDM)

Faz değiştiren maddeler (FDM) atık ısı ve güneş enerjisinin muhafazası ve etkili kullanımına büyük ölçüde katkı sağlayan, duyulur ve gizli ısı gibi termal enerjilerin depolanması için kullanılan, çağımızda ki en etkili malzemelerdendir (Kinga *et al.* 2014).

Termal enerji depolamak amacıyla FDM kullanımı fikri genellikle katı ve sıvı faz arasında bir faz değişiminin gizli ısı olarak kullanımını sağlamaktadır. Faz değiştiren malzemeler kullanılarak gizli enerji depolama sistemlerinin kullanımı termal enerji depolamanın en etkili yoludur ve depolama proseslerinin izotermal doğası ve yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlara sahiptir.

Temel maddelerin FDM olarak kullanılabilmesi için farklı kriterler içinde uygun olması gereklidir. Bu kriterler şöyle sıralanabilir;

- Uygun erime sıcaklığı,
- Birim hacim başına yüksek erime entalpisi,
- Yüksek özgül ısı,
- Faz değişimi nedeniyle düşük hacmin değişmesi,
- Yüksek ısı iletkenlik,
- Devir istikrarı,
- Yanıcı ve zehirli olmaması,
- Koroziif olmaması.

Gizli enerji depolamanın hedeflerinden biri, nispeten küçük bir birimde yüksek bir depolama yoğunluğu elde etmek için FDM'ler yüksek bir erime entalpisine (kj/kg), ve yüksek bir yoğunluğa (kg/m^3), yüksek hacimsel erime entalpisine sahip olmalıdırlar. Çizelge 1.2'de 2 grup FDM gösterilmiştir (Sharma *et al.* 2009; Heinz *et al.* 2010).

FDM'ler organik maddeler ve inorganik tuz hidratları olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Organik faz değiştiren maddeler inorganik tuz hidratlarından daha zayıf özelliklere sahiptir. Bunlardan bazıları daha düşük yoğunluğa sahip olmaları ve daha pahalı olmalarıdır. Organik malzemelere örnek olarak parafin waks, yağ asitleri ve alkol şekerleri verilebilir (Kinga *et al.* 2014).

Bir çok çalışmada kullanılan inorganik tuz hidratlarının bazılarına aşağıdaki örnekler verilebilir:

- $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

İnorganik tuz hidratları geniş bir çalışma sıcaklığı aralığı sunar. Erime noktaları 7°C ve 117°C arasındadır. İnorganik tuz hidratları organik malzemelerden daha iyi ısı transfer özellikleri taşırlar ve daha ucuzdurlar (Kinga *et al.* 2014).

Çizelge 1.2. FDM'lerin avantaj ve dezavantajları (Cabeza 2005)

Organik (parafinler)	İnorganik (tuz hidratları)
<u>Avantajları</u> <ul style="list-style-type: none"> • Korozif değildir, • Kimyasal ve termal kararlılık, • Ani soğutma çok az yada hiç yok 	<u>Avantajları</u> <ul style="list-style-type: none"> • Yüksek erime entalpisini, • Yüksek yoğunluk,
<u>Dezavantajları</u> <ul style="list-style-type: none"> • Düşük erime entalpisini, • Düşük yoğunluk, • Yanıcı, 	<u>Dezavantajları</u> <ul style="list-style-type: none"> Ani soğutma, Korozif, Devir kararlılığı

Parafinler (organikler) termal devir ile ilgili mükemmel bir istikrara sahiptir, örneğin malzeme özelliklerinde bir değişiklik olmadan çok yüksek sayıda faz değişikliği olur. Diğer taraftan yanıcıdır ve erime entalpileri ve yoğunlukları tuz hidratlarına (inorganikler) göre nispeten düşüktür. Ancak inorganiklerin korozif olmaması ve kararlılıkları sadece belirli şartlar altında mümkündür. İnorganiklerin diğer bir dezavantajı ani soğuma olarak adlandırılır yani materyaller erime sıcaklığında kristalize olmazlar (Heinz *et al.* 2010).

1.5. FDM'lerin Sınıflandırılması ve Özellikleri

Herhangi bir ısı aralığında kullanılacak birçok FDM mevcuttur. Faz değişim termal enerji depolama için kullanılacak malzemeler geniş bir gizli ısıya ve yüksek termal iletkenliğe sahip olmalıdır. Bunlar işlemin yapılacağı aralıkta pratik bir erime sıcaklığına sahip olmalı ve korozif olmayan, toksik olmayan, düşük maliyetli, kimyasal kararlılığa sahip olan maddeler olmalıdır. Son 40 yıldır çalışılan bu materyaller hidratlanmış tuzlar, parafinler, yağ asitleri ve organik ve organik olmayan bileşenlerin ötektikleridir (Farid *et al.* 2004).

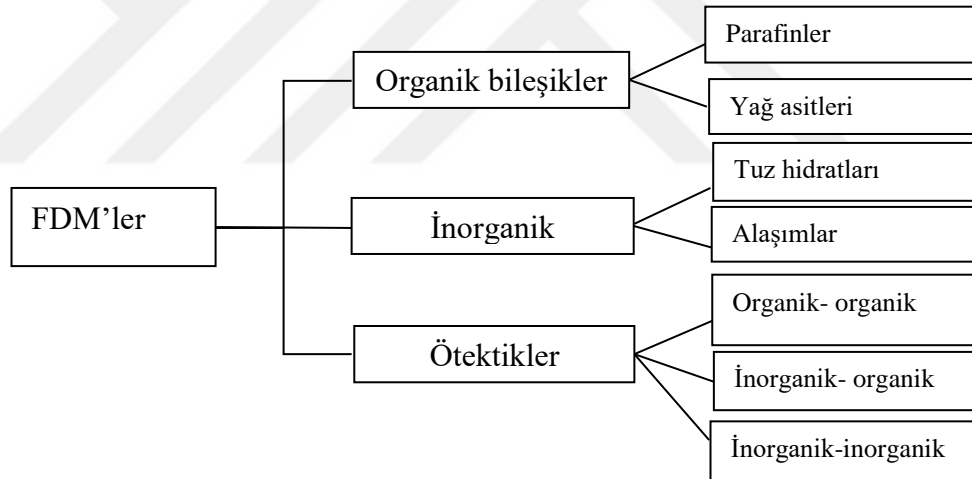
FDM'ler faz değişim sıcaklıklarına göre üç ana grupta incelenebilirler:

- 1- Düşük Sıcaklıklı FDM'ler: Faz değişim sıcaklığı 15°C'nin altında olan ve genellikle iklimlendirme uygulamalarında ve gıda endüstrisinde kullanılan FDM'ler.
- 2- Orta Sıcaklıklı FDM'ler: Faz değişim sıcaklığı 15-90°C arasında olan malzemelerdir ve medikal, tekstil, elektronik alanlarında ve bina ısı yalıtımında kullanılırlar.
- 3- Yüksek Sıcaklıklı FDM'ler: Faz değişim sıcaklığı 90°C'nin üzerindedir. Endüstriyel alanlarda, havacılık ve uzay sanayisinde kullanılırlar.

FDM'ler faz değişim durumuna göre katı-katı, katı- sıvı, katı-gaz ve sıvı-gaz olmak üzere dört gruba ayrılır. Katı-sıvı FDM'ler organik FDM'ler, inorganik FDM 'ler ve

ötektiklerden oluşur (Zhou *et al.* 2012; Kinga *et al.* 2014). Şekil 1.2’de farklı çeşitlerde FDM’lerin karşılaştırması verilmiştir.

Katı-gaz ve sıvı-gaz dönüşümlü FDM’lerin kullanımı büyük faz değişim gizli ısısına sahip olmalarına rağmen büyük hacim gereksinimlerinden dolayı kısıtlıdır. Katı-katı ve katı-sıvı dönüşümlerde genellikle %10 yada daha az hacim değişimleri görülür. Daha küçük faz değişim ısılarının yanında bu özellikleri onların daha ekonomik ve daha pratik kullanımını sağlar. Katı-katı FDM’ler bir kristal formdan diğer kristal forma faz geçişinde ki ısıyı tutar ve katı-sıvı FDM’lere bir alternatif olarak gösterilir. Genellikle katı-katı FDM’ler için faz değişim ısısı katı-sıvı FDM’lere oranla daha yüksektir (Rousse *et al.* 2009; Fan *et al.* 2011).



Şekil 1.2. FDM’lerin sınıflandırılması (Sharma *et al.* 2009)

1.5.1. Organik FDM’ler

Organik FDM’ler parafinler ve parafin olmayanlar olarak tarif edilir. Organik malzemeler, uzun süreli kimyasal döngü sağlaması ve konduğu sistemin performansını iyileştirmesi sonucu faz ayrımı olmaksızın termal kararlılık gerektirmeleri sebebi ile ilgi çeken maddelerdir. Çok az yada hemen hemen hiç ani soğutma olmaksızın kristallenirler. Son olarak en önemli özellikleri korozif olmamalarıdır. Organik

maddeler parafin ve parafin olmayanlar organikler olarak iki gruba ayrılır (Sharma *et al.* 2009).

1.5.1.a. Parafinler

Parafin enerji absorpsiyonunun büyük bir kısmından sorumlu CH_3 zincirinin kristalizasyonunu içeren $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ alkanlerinin bir karışımıdır. Parafin erime gizli ısısının 5°C ile 8°C arasında yaklaşık $170 \text{ kJ/kg} - 270 \text{ kJ/kg}$ aralığında değişmesi parafinlerin binalarda ve güneş uygulamalarında uygun olmalarını sağlar (Farid *et al.* 2004; Rouse *et al.* 2009).

1.5.1.b. Parafin olmayanlar

Parafin olmayan organik malzemeler, FDM'lerin en yaygın olanlarıdır ve çeşitli özellikler içerirler. Esterler, yağ asitleri, alkoller ve glikoller enerji depolama için uygundur. Bu malzemeler genellikle yüksek erime ısısına sahiptirler. Aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda kararlı değildirler ve zehirlilik, düşük termal iletkenlik dezavantajlarıdır. Yağ asitleri diğer organik parafinlerden biraz daha iyi olduğu halde, daha pahalıdır (Rouse *et al.* 2009).

1.5.2. İnorganik FDM'ler

İnorganik bileşikler, tuz hidratları, tuzlar, metaller ve alaşımlardan oluşurlar. Büyük projelerde belirleyici olan düşük maliyetlerinden dolayı ilk olarak tercih edilmiş ve incelenmişlerdir. Ayrıca, iletkenlikleri organik maddelerin iki katı olabildiği için ve hacimsel gizli ısı depolama kapasiteleri yüksek olduğundan FDM'ler yüksek yoğunluklu depolamaya izin verirler. Genel olarak tuz hidratları ve metaller olarak incelenirler (Sharma *et al.* 2009; Rouse *et al.* 2009).

1.5.2.a. Tuz hidratları

Tuz hidratları genel formülü $AB.nH_2O$ olan tipik bir katı kristalin sulu şekli ve inorganik tuzların alaşımı olarak adlandırılabilir. Tuz hidratlarının katı-sıvı geçişleri; termokimyasal erime-donmaya benzediği halde tuz sulu bileşimlerinin dehidrasyonudur (Rousse *et al.* 2009).

Gizli ısı termal enerji depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanımlarından dolayı tuz hidratlarının FDM olarak kullanımı önemlidir. Tuz hidratlarının en önemli özellikleri; birim hacim başına yüksek ısı depolama, nispeten yüksek termal iletkenlik (parafinlerin neredeyse iki katı), erime sırasında küçük hacim değişiklikleridir. Çok korozif değildirler, plastiklerle uyumlulardır ve çok az miktarda zehirleyicilerdir. Depolama için kullanılan tuz hidratlarının bir çoğu yeterince ucuzdur. Yapılan çalışmalarda tuz hidratları kullanılır fakat termal kararlılık eksikliği, faz ayrışması ve derin soğutma belirlenmiştir. Ayrıca bazılarının korozif olduğu saptanmıştır (Farid *et al.* 2004; Rousse *et al.* 2009; Heinz *et al.* 2010).

1.5.2.b. Metalikler

Düşük erime noktasına sahip metaller ve metal ötektikleri bu gruba dahildir. Ağırlıkları dolayısıyla metalikler henüz FDM'ler için yaygın olarak kullanılmamaktadır. Fakat hacim başına yüksek erime ısılarından dolayı hacim göz önünde tutulduğunda tercih edilebilirler. Yüksek ısı iletkenliğine sahip maddelerdir. Dolayısıyla diğer FDM'lerden ayrıldıkları nokta yüksek ısı iletkenlikleridir ve bu onları daha avantajlı kılar (Sharma *et al.* 2009). Metalik FDM'ler, galyum ve metal ötektikleri gibi düşük erime noktalı metallerdir. Bunlar ağırlıklarından dolayı henüz daha tam olarak geliştirilememiştir. Özetle; hacim önemli bir sorun olmasına rağmen, yüksek erime gizli ısısına sahip oldukları ve diğer FDM'lere göre yüksek iletkenliğe sahip oldukları kabul edilebilir (Rousse *et al.* 2009; Sharma *et al.* 2009).

1.5.3. Ötektik FDM'ler

Bir ötektik; minimum erimedeki her birinin kristalizasyon boyunca kristal bileşenlerinin donması ve erimesiyle oluşan iki veya daha fazla bileşen karışım oranlarıdır. Her bir bileşen bu sıcaklıkta eş zamanlı olarak kristalleşir. Birçok inorganik ve organik ötektiklerle yapılan çalışma mevcuttur ve genel olarak ötektikler inorganik FDM'lerden daha iyidir. Bazı faz değiştiren madde bileşimleri, düşük erime noktalarından dolayı ötektikler olarak adlandırılır fakat bu doğru bir yaklaşım değildir (Sharma *et al.* 2009; Rousse *et al.* 2009).

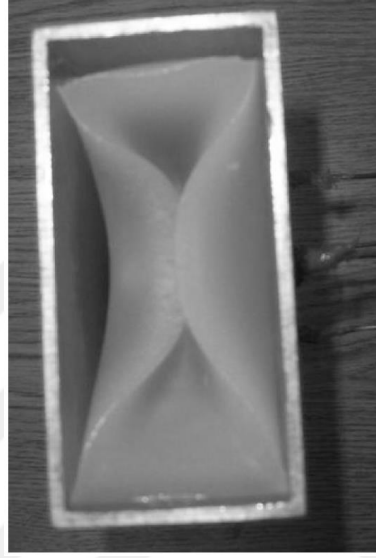
1.6. Faz Değiştiren Maddelerin Kapsüllenmesi

Faz değiştiren maddeleri termal enerji depolarına uyarlamının çeşitli yöntemleri vardır. Bunların kendi aralarında avantajları ve dezavantajları vardır. FDM'ler çeşitli şekillerde kapsüllenebilir ve kullanım açısından kolaylık sağlar. Diğer yandan FDM uygun bir tank içerisine doldurularak bir ısı transferi aracı olan ısı değitiricilerde kullanılabilir (Heinz *et al.* 2010).

Belirli bir uygulama için kullanılan FDM'lerin eridiğinde sistemi kirletmemesi için kaplama ile ilgili uygulamada birkaç farklı yöntem vardır. Faz değiştiren maddelerin ve ısı transfer akışkanlarının başarılı kullanımı kaplamanın geliştirilmesine bağlıdır. Bütün kaplama şekillerinde merkezde faz değiştiren malzeme vardır. Kapsül, kabuk malzemesi yada öyle bir malzeme kullanılmalı ki içerideki faz değişimini tamamen hapsedebilmelidir. Bu kabuk basit bir şekilde alimünyum kutu yada kimyasal olarak sentezlenmiş polimerik kompozit malzeme olabilir (Fleischer 2015).

Kaplama malzemesi ne olursa olsun erime boyunca FDM'ler de meydana gelecek hacim değişimlerine karşı dayanıklı olmalıdır. Çoğu FDM katı fazın tipik yoğunluğuna bağlı olarak faz değişimi ile %15-20 bir hacim değişikliği gösterecektir. Bu faz değişimi malzeme kabuk içerisindeyken meydana gelir. Malzeme katı fazda iken kabuk içerisinde bir boş alandadır ve bu boş alan fire boşluğu olarak adlandırılır. Fire alanı

yada boşluk alanı depolamaya yönelik uygulamalarda önemlidir ve tasarım sırasında buna dikkat edilmelidir. Fire alanında oluşabilecek bir hava kabarcığı termal performansın düşmesine sebep olabilir. Fire alanına bir örnek olarak Şekil 1.3’de alüminyum bir kutu içerisinde parafin gösterilmiştir.

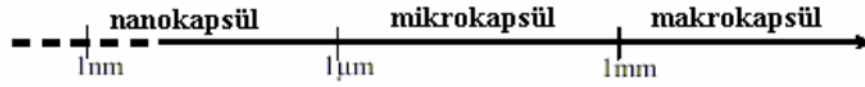


Şekil 1.3. Alüminyum bir kutu içerisinde parafin (Fleischer 2015)

Kapsüller partikül çaplarına göre makro, mikro ve nanokapsüller olarak üç şekilde sınıflandırılırlar:

- Partikül çapı 1-1000 nm aralığında olan kapsüllenmiş FDM’ler nano kapsüllenmiş FDM,
- Partikül çapı 1-1000 μ m aralığında olan kapsüllenmiş FDM’ler mikro kapsüllenmiş FDM,
- Partikül çapı 1mm ve üstünde olan kapsüllenmiş FDM’ler makro kapsüllenmiş FDM, olarak adlandırılırlar (Chenzen *et al.* 2015).

Kapsüllemeye ait şematik gösterim Şekil 1.4’de yer almaktadır.



Şekil 1.4. Kapsül sınır boyutlarının şematik gösterimi

Faz değiştiren maddeler değişik geometrilere kapsüllenebilir. Bunlar bazı avantajlara ve dezavantajlara sahiptir.

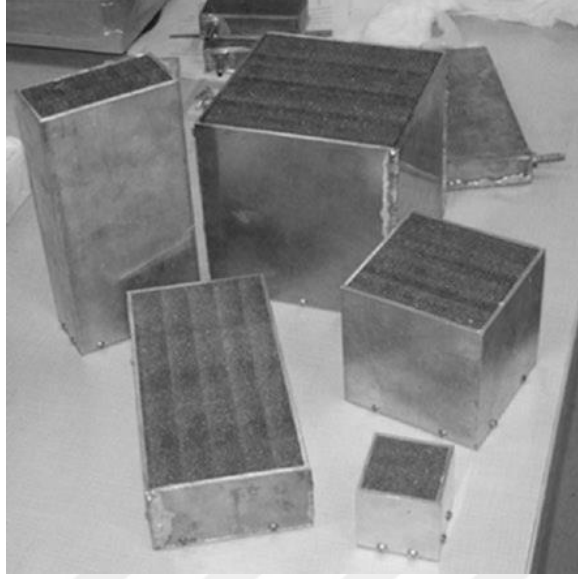
Faz değiştiren maddelerin kaplanması şöyle olmalı:

- Dayanıklı, esnek, korozyon direncine ve termal kararlılığa sahip olmalı,
- Faz değiştiren maddeyi çevrenin zararlı etkilerinden bir bariyer olarak koruyabilmeli,
- Isı transferi için yeterli yüzey sağlayabilmeli,
- Yapısal kararlılık ve kolay kullanım sağlamalıdır (Fleischer 2015).

1.6.1. Makrokapsülasyon

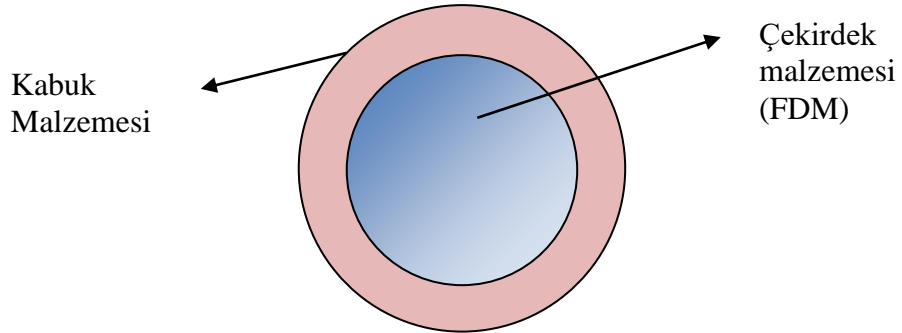
FDM kaplamanın en basit yöntemlerinden biri sıvı fazın içerde kalabilmesi için tasarlanmış dikdörtgen kutulardır. Bunlar termal direnci azaltmak için yüksek iletkenlikli malzemelerden yapılır. Bu kutulara FDM'ler konulurken sıvı halde ve kutunun kapağı açıkken konulmalı, FDM soğumaya bırakılmalı ve kapağı kapatılmalıdır. FDM'nin içersine konulduğu kutunun korozif olmamasına dikkat edilmelidir. Örneğin tuz hidratlarının birçoğunda uyumluluk sorunu vardır ve galyum gibi sıvı metaller genellikle aşındırıcıdır.

FDM'lerin yerleştirildiği kutuların sızdırmazlıkları da önemlidir. Silindirik ve küresel kaplar yerine dikdörtgen ve kübik şekilde kaplar kullanılabilir (Fleischer 2015). Şekil 1.5'de bu dikdörtgen kaplara bir örnek verilmiştir.



Şekil 1.5. FDM içeren alüminyum makrokapsül (Fleischer 2015)

1.6.2. Mikrokapsülasyon



Şekil 1.6. Kapsüllenmiş FDM

Makro ölçekli büyük kapsüllerin yerine, Şekil 1.6’da görülen çekirdek malzemesi olarak faz değıştiren maddeler içeren polimerik kabuklu mikro kapsüller daha kullanışlıdır. Bunlar tek çekirdekli mikro kapsüller olarak adlandırılırlar. Makro kapsüllere göre boyutların küçülmesi çeşitli avantajlar sağlar. Birincil faydaları, kolay gömülebilme özellikleri ile termal depolama malzemelerinin kullanımında büyük kolaylık sağlarlar.

Mikro kapsülleme duvar kaplamasında, betonlarda, çatı malzemelerinde, malzemelerin enerji depolama yeteneklerini artırmak için içlerine karıştırılarak yada yüzeye püskürtülüp kaplama yapılarak kullanılırlar. Ayrıca bu kapsüller ilave enerji depolama kapasitelerinden dolayı ısı transfer sıvılarına karıştırılarak ısı transfer akışkanı olarak kullanılırlar (Salunkhe *et al.* 2012; Kuashik *et al.* 2014).

Mikro kapsüllenmiş FDM oluşturulmasında daha çok kimyasal yöntemler kullanılsa da fiziksel ve kimyasal birçok metot vardır. Olası fiziksel yöntem, titreşim nozulları ve sprey kurutma ile havalı süspansiyon kaplamadır. Kimyasal metotlar değişik polimerizasyon biçimleri içerir. Polimerik kapsülleme kullanılan en yaygın yöntemdir. Aslında bu teknikler genellikle gıda ve ilaç endüstrisinde kullanılır.

Mikrokapsülasyon ara yüzey polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ve emülsiyon polimerizasyonu gibi en iyi bilinen polimerleştirme teknikleri kullanılarak oluşturulabilir. Her üç teknik de FDM içeren çekirdek malzemesinin yüzeyinde esnek, polimerik bir kaplamanın hızla büyümesini sağlayan kimyasal reaksiyonun oluşmasına dayanmaktadır (Fleischer 2015).

İlk olarak FDM bir taşıyıcı içerisinde çözdürülerek dağıtılır, ardından taşıyıcıya bir yüzey aktif madde eklenir. Yüzey aktif madde parçacıkları, hidrofobik yüzeyler dışı doğru, hidroflik yüzeyler içe doğru FDM'ler ile karşı karşıya olacak şekilde aynı hızda dizilir ve bir araya gelirler. Misellerin içinde bulunan FDM'ler içeren taşıyıcı sıvıya bir reaksiyon başlatıcı ilave edilir ve hızla FDM'leri çevreleyen ince bir polimerik tabaka meydana gelir (Salunkhe *et al.* 2012).

Polimerizasyonun diğer şekillerinde temelde çok küçük farklılıklar yer almaktadır. Örneğin süspansiyon polimerizasyonunda proses boyunca sürekli bir karıştırma gerekmektedir. Bu teknikler FDM'lerin saklanması için çeşitli polimerik yöntemlerde oldukça başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Meydana gelen kabuğun bütünlüğü kadar polimerizasyon reaksiyonunun meydana geldiği pH değerinin de kapsül oluşumuna etkisinin anlaşılması çok önemlidir. Reaksiyon asidik bir çözelti içerdiğinde, topaklanma eğilimine sahip sert ve düzensiz yüzey profiline sahip taneciklerin oluşumuna sebep olabilir. Uygun koşullar altında düzenli küresel şekillere sahip, düzgün olma eğilimindedirler. Bu asit ve baz koşullarının sebep olduğu inorganik ağ formlarından kaynaklanır. Polimerizasyonda çapraz bağlar nedeniyle çok güçlü kabuklar meydana gelir (Salunkhe *et al.* 2012; Kuashik *et al.* 2014; Fleischer 2015).

1.6.3. Nanokapsülasyon

Nanokapsüller çoğunlukla ısı transferi akışkanları içerisinde kullanılırlar. Çünkü mikrokapsüller akışkanın viskozitesinin daha fazla artmasına sebep olurlar. Nano boyutlu kapsüller daha az viskoziteye, kesme gerilmesine sahiptirler ve pompalanma sırasında daha az darbeye yada hasara maruz kalırlar (Fleischer 2015). Nano ölçekli kapsüllerde benzer üretim yöntemleri kullanılarak imal edilir. Fakat nanokapsüllerin partikül çapı mikrokapsüllerden çok daha küçük olduğu için bu üretim yöntemleri nanokapsüller için pek tercih edilmez. Nanokapsülasyon işlemindeki temel üretim şekilleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Chenzen *et al.* 2015; Fleischer 2015):

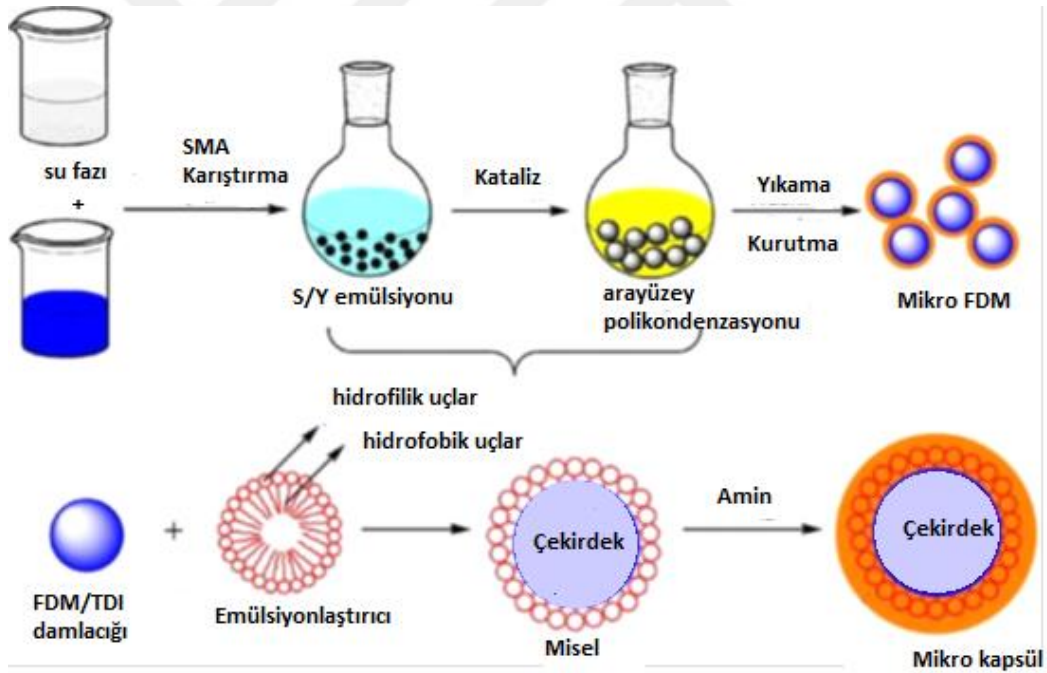
- Ara yüzey polimerizasyonu yöntemi,
- Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi,
- Mini emülsiyon polimerizasyonu yöntemi,
- Eş zamanlı polimerizasyon yöntemi,
- Sol-jel yöntemi.

1.6.3.a. Ara yüzey polimerizasyonu yöntemi

Polimerizasyon tepkimelerinin bir çoğu birden çok fazın bulunduğu durumlarda gerçekleşir. Ara yüzey polimerizasyonu iki fazlı (suve yağ fazı) sistemlerde gerçekleşir. Ara yüzey polimerizasyonu ile mol kütlesi yüksek polimerlerin sentezlenmesi avantaj

olmasına rağmen organik çözücülerin kullanılması ve çözücüü geri kazanamama gibi dezavantajlara sahiptir. Şekil 1.7’de ara yüzey polimeizasyonu yöntemi şematize edilmiştir.

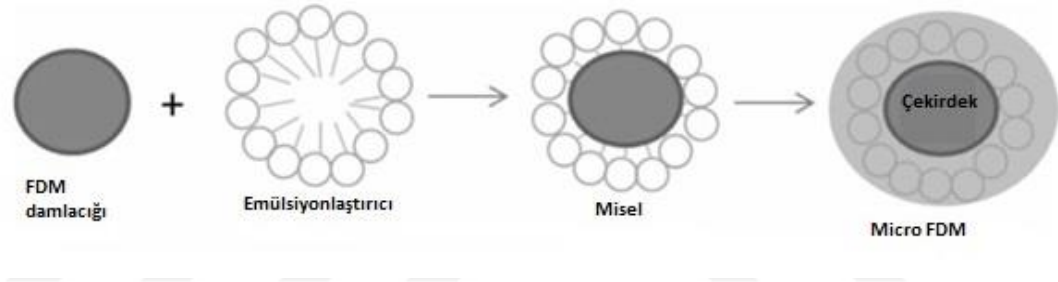
Ara yüzey polimerizasyonu yöntemi ile kapsül hazırlamada, emülsiyonlaştırıcılar yardımıyla yağ/su yada su/yağ emülsiyonları oluşturulduktan sonra çekirdek malzemesi emülsiyonlaştırılır. Daha sonra monomerlerin polimerizasyonu ile çekirdek malzemesinin üzerine polimer kapsül oluşturulur. Sonuç olarak kapsül su fazından yada yağ fazından ayrılır. Nano kapsül üretimi için ara yüzey polimerizasyonunda suda veya yağda çözünenen FDM’lerin kullanımı daha kullanışlı olur (Chenzen *et al.* 2015; Su vd 2015).



Şekil 1.7. Ara yüzey polimerizasyonu yöntemi ile mikrokapsül üretimi (Su vd 2015)

1.6.3.b. Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi

Emülsiyon polimerizasyonu su ortamında gerçekleşen bir yöntemdir. Başlatıcı su fazında yer alır. Emülsiyon polimerizasyonun avantajları polimerizasyon hızının yüksek olması ve yüksek mol kütleli polimer elde edilmesidir. Ayrıca ısı aktarımının kolaylığı, viskozitesinin düşük olması, organik bir çözücü kullanılmaması, elde edilen polimerin boya, yapıştırıcı veya kaplama malzemesi olarak kullanılabilmesi gibi avantajları da mevcuttur. Fakat polimerden misel yapıcıların uzaklaştırılmasının zorluğu dezavantajdır. Şekil 1.8’de emülsiyon reaksiyonu aşamaları gösterilmiştir.

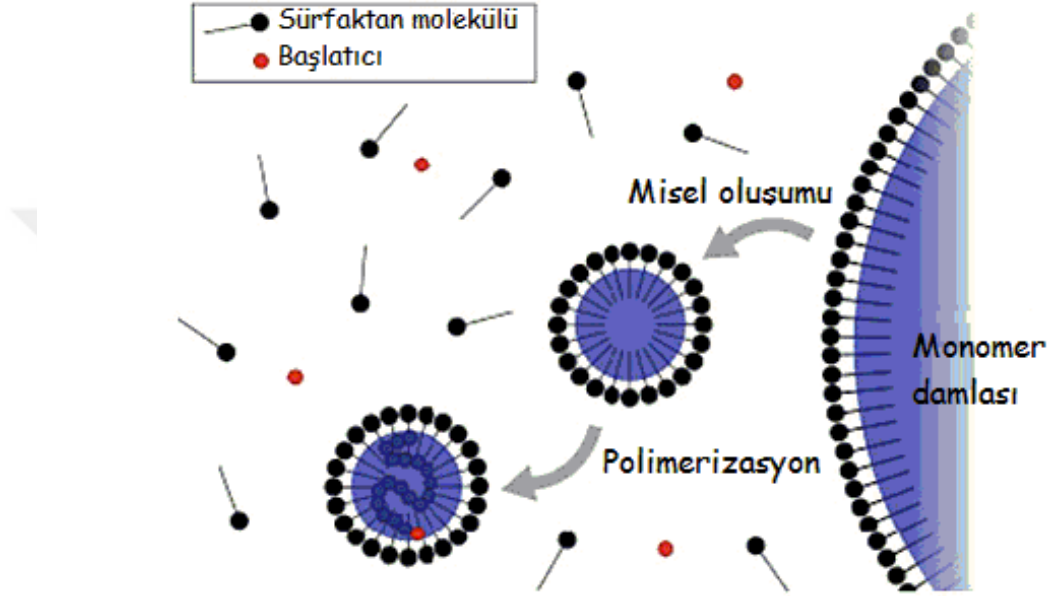


Şekil 1.8. Emülsiyon reaksiyonu (Fleischer 2015)

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi nanokapsül üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.9’da emülsiyon polimerizasyonun şematik gösterimi yer almaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonu parçacık oluşumu ve gelişimi sürecinde eş zamanlı olarak fiziksel ve kimyasal olayların meydana geldiği bir dizi adımdan meydana gelmektedir. İlk olarak çözücü içerisinde çözünmeyen monomer, emülsiyonlaştırma işlemi için yüzey aktif madde ile reaksiyon ortamında mekanik karıştırıcı yardımı ile üniform olarak dağıtılır. Daha sonra polimerizasyon reaksiyonunu başlatmak için içerisine reaksiyon başlatıcı ilave edilerek çekirdek malzemesinin yüzeyinde polimer membran oluşturulur. Böylece nanokapsül oluşturulmuş olur (Su vd 2015; Fleischer 2015; Chenzhen *et al.* 2015).

Emülsiyon polimerizasyonu daha çok sıvı FDM'ler kullanılarak üretilen nanokapsüller için uygundur. Bu yöntem kullanılarak üretilen nanokapsüllerde çoğunlukla çekirdek malzemesi alkanlar ve kabuk malzemesi polistiren veya polimetilmetakrilat'dır (Chenzhen *et al.* 2015).

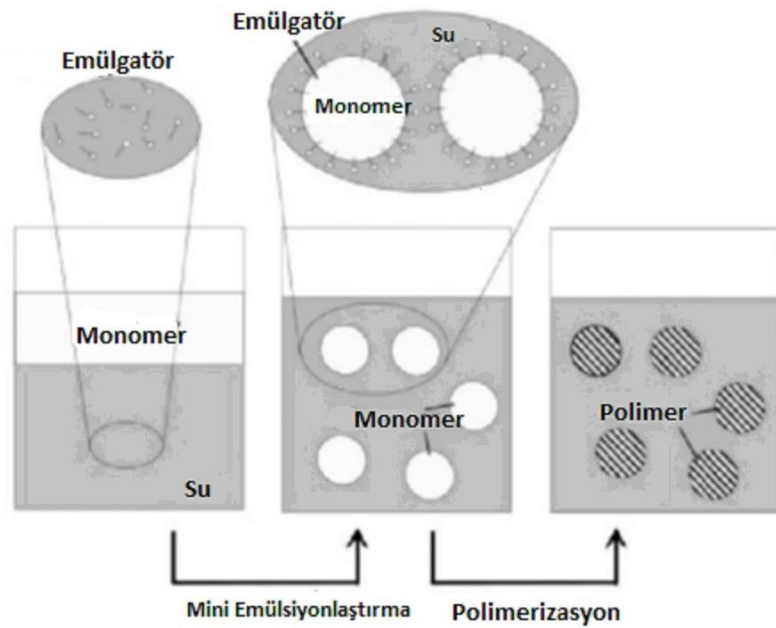


Şekil 1.9. Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi (Anonymous 2017b)

1.6.3.c. Mini emülsiyon polimerizasyon yöntemi

Mini emülsiyon polimerizasyonu yöntemi nanokapsül üretimi için oldukça uygun ve kullanışlıdır. Bu yöntemde polimerizasyon reaksiyonu kararlı, dağılmış, yüksek kesme kuvveti altında nano boyutlara sahip, su, monomer, emülsiyonlaştırıcı ve reaksiyon başlatıcı içeren minik damlacıklar içerisinde gerçekleştirilir. Mini emülsiyon polimerizasyonu reaksiyonu boyunca monomer, ürünün kimyasal kompozisyonunu, son olarak emülsiyon polimerizasyonuna benzer şekilde üretilmiş orijinal damlacıkların şeklini etkiler (Chenzhen *et al.* 2015; Su vd 2015). Şekil 1.10'da mini emülsiyon yöntemine ait bir şema yer almaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonu ve mini emülsiyon polimerizasyonu ile kapsüllerin hazırlanması diğer yöntemlerle kıyaslandığında daha az enerji girdisi ve yüksek kararlılık gibi avantajlar sağlar. Mini emülsiyon polimerizasyonunda daha çok çekirdek malzemesi olarak alkanlar, kabuk malzemesi olarak polistiren, poliüre, stiren-bütülaakrilat, stiren metil metrakrilat, kopolimer ve metil metrakrilat kullanılır (Chenzhen *et al.* 2015).



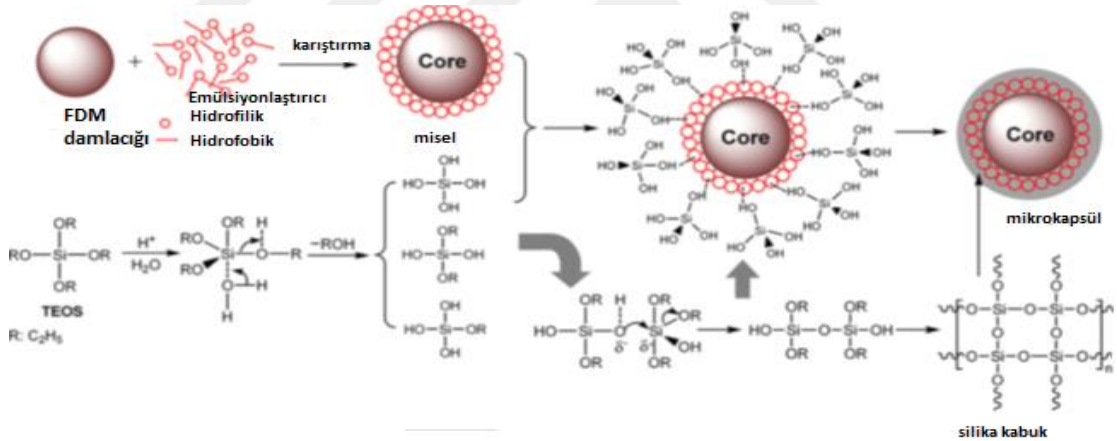
Şekil 1.10. Mini emülsiyon polimerizasyonu (Su vd 2015)

1.6.3.d. Eş zamanlı polimerizasyon yöntemi

Eş zamanlı polimerizasyon yöntemi ile FDM içeren nanokapsül üretiminde reaksiyon monomeri, katalizörün tümü çekirdek dışında bulunur. Monomer devam eden fazda çözünür fakat polimer bu fazda çözündüremez. Polimerizasyon reaksiyonu çekirdek malzemesinin yüzeyinde meydana gelir. Polimerizasyonun ilerlemesi ile çekirdek yüzeyinde polimer oluşur ve böylece kapsül oluşur. Şu ana kadar eş zamanlı polimerizasyonda kabuk malzemesi olarak, organikler (ure-form aldehit, karboksi metil selüloz, polimetilmetakrilat, polialilmetakrilat) kullanılmıştır (Chenzhen *et al.* 2015; Su vd 2015).

1.6.3.e. Sol-jel yöntemi

‘Sol-Jel’ terimi ‘Solution-Gelling’ (‘çözümleme-jelleşme’)’nin kısaltmasıdır ve büyük oranlarda inorganik malzemelerin sentezlenmesi için kullanılan bir yöntemdir. Sol-jel metodunda öncelikle bazı koşulların sağlanması gerekir. İlk olarak öncü olarak metal alkoksit, kompleks oluşturucular, katalizör ve çözücü ile üniform bir şekilde karıştırılır. İkinci olarak kondenzasyon ve hidroliz reaksiyonunun oluşumundan sonra kararlı ve şeffaf kolloidal bir çözelti elde edilir. Son olarak yıkama, sinterleme ve kurutma işlemlerinden sonra nano FDM elde edilmiş olur. Sol-jel metodu indium, alkan ve palmitik asit çekirdek malzemeli, silikon dioksit kabuklu nanokapsüllerin kullanımı için uygundur (Chenzhen *et al.* 2015; Su vd 2015). Şekil 1.11’de sol-jel yöntemi şematize edilmiştir.



Şekil 1.11. Sol-jel yöntemi (Su vd 2015)

1.7. Nanoakışkanlar

Isıl iletkenliği artırmak amacı ile sıvılar içerisinde katı parçacıkların kullanımı ilk olarak 19. Yüzyılda Maxwell tarafından ortaya atılmıştır (Bobbo *et al.* 2012). Fakat o dönemde milimetre boyutunda katı parçacıklar kullanıldığı için parçacıkların sıvı içerisinde dağılımı gibi zorluklarla karşılaşmıştır. Sonraki yıllarda bu parçacıklardan daha verimli kullanılabilen mikro parçacıklara geçilmiş ve ilerleyen zamanlarda ise mikro

parçacıklardan daha uzun süre kararlı kalabilen nano parçacıklar geliştirilmiştir. Nano parçacıkların yüzey alanlarının daha fazla olması ısı transferi iyileştirmelerinde daha başarılı olmalarını sağlamıştır (Bobbo *et al.* 2012; Eyüphan vd 2012).

Son yıllarda makinaların ve proseslerin enerji verimliliğini artırmaya yönelik çalışmalara büyük önem verilmiştir. Bu sistemlerin enerji verimliliğini artırmak için ikincil sıvılar kullanılmaktadır. Fakat kullanılan akışkanların ısı iletkenliklerinin düşük olması sebebiyle içerisine çeşitli nanoparçacıklar ilave edilmektedir (Baboo vd 2012). Temel akışkanın ısı transferi etkinliğini iyileştirmek için içerisine 100 nm veya daha küçük tanecikler eklenmiş akışkanlara nanoakışkanlar denir (Turgut 2009; Şahin vd). Nanoakışkan içerisinde nano boyutta parçacıkların olduğu sıvı olarak tanımlanabilir (Beiki *et al.* 2013).

Daha öncede belirtildiği gibi bir akışkanın ısı iletkenliğinin artırılması için en iyi yöntem akışkan içerisine termal iletkenliği akışkanın termal iletkenliğinden daha büyük nanoparçacıkların ilavesidir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda akışkan içerisine nanometre boyutunda katı parçacıklar ilave edilerek nanoakışkanlar elde edilmiştir. Nanoparçacıkların kullanım nedenlerinden en önemlisi çok küçük nanopartikül konsantrasyonlarında bile nanoakışkanların çok yüksek termal iletkenlik değerlerine sahip olmasıdır (Anoop *et al.* 2012). Akışkan içerisine ilave edilen bu nano boyuttaki katı parçacıklar akışkanın termal iletkenliğini artırırken aynı zamanda ısı transferi için yüzey alanını artırarak ısı transfer hızını da olumlu olarak etkilerler (Lin *et al.* 2011). Partiküller zamanla çökelme aşınma gibi problemlere neden olabilmektedir, bu nedenle nanoakışkanların uygulamalarını cazip kılan en önemli özellik, akış sırasında yüzey aşınması ve tıkanmaya nadiren neden olan bir yapıya sahip olmasıdır. Yerçekimi kuvvetiyle yüzey kuvvetleri kolayca denge haline gelebildiği için nano boyutlu parçacıklar çökmeye karşı kararlılık geliştirmişlerdir. Bunun yanında nanoparçacığın büyüklük ve şekline bağlı olarak da termal, optik, mekanik, elektrik, reolojik ve manyetik özelliklerinin de üretim boyunca değiştirilebilmesi mümkündür (Wen *et al.* 2004; Ding *et al.* 2006).

Katı partiküllerin termal iletkenlikleri çoğunlukla diğer ısı transferi akışkanlarından tipik olarak daha yüksek bir düzeydedir. Bu nedenle bir akışkan içerisinde bu katı parçacıkların süspansiyonu akışkanın termal iletkenliğini artırabilir. Nano teknolojideki son gelişmeler nano boyutta parçacıkların üretimini mümkün kılmıştır. Nano akışkanların en çekici yönü bir mikro kanal içerisinde topaklanmaya sebep olmamaları ve dolayısıyla tıkanmaya da sebebiyet vermemeleridir (Anoop *et al.* 2012).

Nano tozlar yada parçacıklar ticari olarak satın alınabilir yada üretilebilir. Genellikle saf su, etilen glikol yada bazı yağlara ilave edilerek süspansiyonlar hazırlanır. Nanoakışkanların ilave edildiği akışkanlar daha homojen bir akışkan elde edebilmek için ultrasonikasyon işlemine tabi tutulur. Elektrostatik stabilizasyon tekniği yada ek sabitleştirici bir madde ilavesi ile süspansiyonlar sabit hale getirilir. Bazı ayrıntılı ultrasonikasyon işlemlerinden sonra nanoparçacıkların topaklandığı (aglemere olduğu) gözlemlenmiştir. Parçacık aglomerasyonunun başlıca nedenleri arasında dinamik viskozite değerlerinin olduğu gözlemlenmiştir (Anoop *et al.* 2012).

Nanopartiküllerin katılmasıyla iş yapan akışkanın ısı transferi performansının önemli derecede iyileştirilmesini sağlayan fiziksel olaylar; akışkanla beraber süspansiyon haline gelen partiküllerin akışkanın ısı kapasitesini artırması, partiküller arasında meydana gelen çarpışmalar ve etkileşimlerle birlikte akışın gerçekleştiği yüzeyde artışın yaşanmasıdır (Şahin vd).

Mevcut çalışmalarda katı partikül olarak, Cu, Al₂O₃, TiO₂, CuO, SiO₂, gibi metal oksitlerle süspansiyonlar hazırlanarak nanoakışkanlar elde edilmiştir. Bu katı partiküller ile süspansiyonlar hazırlanırken çeşitli baz akışkanlar kullanılmıştır fakat baz sıvının su olduğu durumlarda termal iletkenlik değerinin daha büyük olduğunu gözlemlenmiştir (Azmi vd, 2012). Su ile yapılan çalışmalarda termal iletkenliğin %60'a kadar artırılabilirdiği görülmüştür. Fakat bunun için ilave metotlara ve malzemelere ihtiyaç duyulmuştur (Fedele *et al.* 2011).

Nano akışkanların viskozite, yoğunluk, termal iletkenlik, özgül ısı gibi fiziksel özellikleri ısı transferi analizi için önemlidir. Yoğunluk ve özgül ısı gibi özellikler literatürden elde edilebilir. Farklı oranlarda ve sıcaklıkta termal iletkenliklerin belirlenmesi önemlidir. En temel iki özellik olan termal iletkenlik ve viskozite deneysel olarak belirlenebilir. Çalışmalar termal iletkenliğin sıcaklıkla arttığını, viskozitenin ise sıcaklıkla azaldığını göstermiştir (Azmi vd 2012).

1.7.1. Nanoakışkanların üretim yöntemleri

Nanoakışkanların hazırlanma aşamasında üzerinde durulması gereken en önemli nokta hazırlanan süspansiyonların uzun ömürlü, kararlı olması, akışkan içerisindeki nanopartiküllerin topaklanmadan kalabilmesi ve parçacıkların ilave edildiği akışkanın kimyasal özelliklerinin değişmemesidir (Colla *et al.* 2012).

Nanoakışkan eldesi için kullanılan iki yöntem mevcuttur. Birinci yöntemde nanoparçacıklar doğrudan sıvı içerisine enjekte edilir. Bu yöntem ile kararlılık artar ve topaklanma azalır fakat sadece düşük basınçlı sıvılar için kullanıldığı için pratikte çok kullanışlı değildir. İkincisi ise iki aşamalı bir yöntem olup baz sıvı içinde nano tozların dağılımı ile süspansiyon elde edilmesine dayanır. Son zamanlarda birçok araştırmacının ilgisini çeken bir yöntem olmasının yanında, bu yöntemde de partiküllerin dağılmadan önce hızla kümeleşmesi ve bazen nanopartiküllerin kısmen dağılması gibi çeşitli dezavantajlar mevcuttur (Colla *et al.* 2012; Mahbul *et al.* 2012).

Nanopartiküller yüksek yüzey enerjilerine sahip olduklarından dolayı, sulu ortamlarda yüzey enerjilerini azaltmak için partikülleri bir araya getirme eğilimine sahiptirler. Bu durumun gerçekleşmesi ise pH, iyonik güç ve yüzey işlevselliği de dahil olmak üzere bir çok faktöre bağlıdır. Bu nedenle nanoakışkan hazırlanmasındaki temel noktalardan biri pH optimizasyonunun yapılmasıdır. Bu sırada genellikle farklı dağıtıcılar ve yüzey aktif maddeler de nanoakışkana ilave edilirler. Bunlara ek olarak baz sıvı içerisine parçacıkların dağıtılması için farklı metotların kullanılmasıyla da farklı kararlılıklar ortaya çıkabilir (Duangthongsuk *et al.* 2009).

Baz sıvı içerisinde nanoparçacıkların dispersiyonu yani dağıtılması için 3 teknik vardır. Bunlardan ilki, çeşitli yüzey aktif maddelerin kullanılmasıyla birlikte nanoparçacıkların üzerinde organik grupların absorplanmasının sağlanması ve yüzeyin modifiye edilmesidir. İkinci yöntem ise, nanoakışkandaki baz sıvının pH'ının değiştirilmesiyle nanoakışkanın dağılma kararlılığının ayarlanmasıdır. Bu şekilde gerçekleştirilen pH değişimi zeta potansiyeli ile ilgilidir ve bu da doğrudan dağılma kararlılığını etkileyen bir parametredir. Üçüncü yöntem ise süpersonik dalgalar yardımıyla boşluk salınımları üreterek gerçekleştirilen dağılımdır (Kleinstreuer *et al.* 2011).

Nanoparçacıkların çökme hızını etkileyen faktörler Stokes Yasası ile açıklanabilir. Stokes Yasası aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Wang *et al.* 2012):

$$v = \frac{D^2(\rho_p - \rho_{bf})}{18\mu} \quad (1.4)$$

Burada, v : çökme hızı, D : patikül çapı, ρ_p = partikül yoğunluğu, ρ_{bf} : baz akışkanın yoğunluğu ve μ akışkanın viskozitesidir.

1.7.2. Nanoakışkanların kullanım alanları

Nanopartiküller sahip oldukları özellikler nedeniyle yüksek aktiviteli katalizörler, optik uygulamalar için özel teknolojik malzemeler, süper iletkenler, aşınmaya karşı katkılar, yüzey aktif maddeler, ilaç taşıyıcılar ve özel teşhis aletleri gibi birçok teknolojik ve farmakolojik ürünlerin hazırlanmasında öne çıkan maddelerdir. Bunların yanı sıra, malzemelerin nano boyut seviyesinde kontrol edilmesi nano taşıyıcılar, sensörler, nano makinalar ve yüksek yoğunluklu veri depolama hücreleri gibi aygıtların küçük boyutlardaki üretimine imkan tanımaktadır.

Nanoakışkanların kullanıldığı uygulama alanları ise;

- Elektronik ekipmanlar, tıbbi alanlar,elektrikli dişliler gibi yüksek ısı akışına sahip parçaların soğutulması,
- Endüstriyel proseslerde ısı değiştiricilerin soğutulması/ısıtılması,
- Santraller, nükleer reaktörler, içten yanmalı motorlar ve yakıt hücrelerinin soğutulması
- Soğutucuların ısı pompalarının kondenserlerinde ve evaporatörlerinde termal taşınmanın gerçekleştirilmesidir (Anoop *et al.* 2012).

Bunların yanında nanoakışkanların ulaşım, güneş enerjisi kullanımı ve havacılık gibi pek çok alanda önemli bir kullanım alanına sahip olacağı düşünülmektedir. İmalat, kimya, ilaç süreçleri ve kozmetik gibi alanlarda da kullanım alanı bulduğu bilinmektedir (Bobbo *et al.* 2012; Zhanga *et al.* 2012).

1.7.3. Nanoakışkanların karakterizasyonu

1.7.3.a. Termal iletkenlik

Isı transferi iyileştirmesi termal mühendislerin sürekli karşılaştıkları problemlerden biridir. Bir akışkanın nanoakışkan olabilmesi için kritik ölçünün en fazla 100 nm ve aşağısı olması gereklidir. Nanoakışkanlar mikro boyutta parçacıklarla hazırlanmış akışkanlara göre sadece daha iyi termal özelliklere değil aynı zamanda daha kararlı bir akışkan özelliğine sahip olmalıdırlar. Geliştirilmiş termal özellikler nanoakışkanların elektronik, ulaşım ve sağlık alanlarında kullanımına olanak sağlar (Anoop *et al.* 2012; Şahin vd; Hari *et al.* 2013).

Mevcut literatür gözden geçirildiğinde nano akışkanların termal iletkenliklerinin anormal bir şekilde arttığı görülmektedir. Küçük bir miktarda katı ilavesi ile ısı iletkenlikte önemli ölçüde bir artış meydana gelmektedir.. İki fazlı sistemlerin termal iletkenlikleri ile ilgili Maxwell Teorisi, Hamilton ve Crosser yaklaşımı gibi örnekler mevcuttur (Paul *et al.* 2010). Bu örnekler aşağıda detaylı olarak verilmiştir:

a) Maxwell Modeli: Maxwell modelinde parçacıkların kendi aralarındaki mesafenin partikül çapından büyük olduğu kabulü yapılarak elde edilmiştir (Colangelo *et al.* 2012).

$$k_{nf} = k_{bf} \frac{k_p + 2k_b + 2\varphi(k_b - k_p)}{k_p + 2k_b + \varphi(k_b - k_p)} \quad (1.4)$$

k_b = baz sıvı termal iletkenliği (W/mK)

k_p = ilave edilen katı partikülün termal iletkenliği (W/mK)

φ = süspansiyonun partikül hacim fraksiyonu

k_{nf} = nano akışkanın termal iletkenliği

b) Bruggeman Modeli: Akışkan içerisindeki partikül yoğunluklarının yüksek olduğu durumlarda kullanılır.

$$k_{nf} = k_b \frac{(3\varphi - 1) k_p/k_b + [3(1 - \varphi) - 1] + \sqrt{\Delta}}{4} \quad (1.5)$$

$$\Delta = \left((3\varphi - 1) \frac{k_p}{k_b} + [3(1 - \varphi) - 1] \right)^2 + 8 \frac{k_p}{k_b} \quad (1.6)$$

c) Lu Ve Lin Modeli: Bu model küresel olmayan partiküller için de kullanılabilir.

$$k_{nf} = k_b (1 + a\varphi + b\varphi^2)$$

Küresel partiküller için; $a=2,25$, $b=2,227$ olarak tanımlanmıştır (Colla *et al.* 2012).

d) Xuan Modeli: Maxwell Modeline dayanan bir modeldir.

$$k_{nf} = \left(\frac{k_p + 2k_b + 2\varphi(k_b - k_p)}{k_p + 2k_b + 2\varphi(k_b - k_p)} + \frac{\rho_p \varphi c p_p}{2k_b} \sqrt{\frac{k_b T}{3\pi \mu d_c}} \right) \quad (1.7)$$

T = Sıcaklık

ρ_p = Partikülün Yoğunluğu

$c p_p$ = Partikülün Özgül Isı Kapasitesi

k_b = Boltzman Sabiti

d_c = Yarıçap

μ = Viskozite (Colla *et al.* 2012).

e) Hamilton ve Crosser Modeli : nano akışkanların termal iletkenliği üzerine partikül şeklinin de etkisinin olduğu yaklaşımı ile geliştirilmiş bir modeldir (Colangelo *et al.* 2012).

$$\frac{k_{nf}}{k_b} = \frac{(k_p + (n - 1)\varphi(k_b - k_p))}{k_p + (n - 1)k_b + \varphi(k_b - k_p)} \quad (1.8)$$

n = Küresellik Şekil Faktörü

f) Yu ve Choi modeli: Bu modelde nano akışkanlarda katı sıvı yüzeyinde oluşan sıvı tabakanın sıvı ve katı arasında bir termal köprü görevini gördüğü ifade edilmiş ve ısı iletim kabiliyetindeki önemli artışlara bu özelliğin neden olduğu düşünülmüştür.

Model sonuçlarının nano akışkanların ısı iletim kabiliyetini ifade etmede oldukça başarılı olduğu da görülmüştür (Öğüt 2010).

$$\frac{k_{nf}}{k_b} = \frac{k_p + 2k_b + 2(k_p - k_b)(1 + n)^3 \varphi}{k_p + 2k_b - (k_p - k_b)(1 + n)^3 \varphi} \quad (1.9)$$

η = sıvı tabaka kalınlığının orijinal partikül yarıçapına oranı

Bu formülasyonlar nano akışkanların termal iletkenliğini belirlemede yetersizdir. Birçok araştırmacı termal enerji taşınımı için yeni modeller üretmiştir. Fakat önerilen bu modellerin yalnızca bir kısmı başarılı olabilmıştır (Paul *et al.* 2010).

Sıvıların termal iletkenliklerinin ölçülmesi genel olarak zor bir işlemdir. Termal iletkenlik ölçümlerinde çoğunlukla Fourier yasası kullanılır. Tek boyutlu ısı aktarımının olduğu durumda aşağıdaki şekildedir:

$$k = \frac{q/A}{\Delta T/L} \quad (1.10)$$

Nanoakışkanların belli bir şekli, boyutu yoktur. Dolayısı ile termal iletkenliklerinin ölçülmesinde çeşitli yöntemler kullanılır.

1. Hot-wire metodu: Bu yöntem için bir platin tel kullanılır. Tel hem termometre hem de ısıtıcı olarak kullanılır ve ani elektrik darbelerine tepki zamanı ölçülür. Sonsuz uzun hat kaynağına sabit bir q uygulandığında ısı iletim katsayısı aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanabilir (Xuan *et al.* 2000; Paul *et al.* 2010; Kleinstreuer *et al.* 2011):

$$k = \left[\frac{q}{4\pi(\Delta T_2 - \Delta T_1)} \right] \ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right) \quad (\text{Kleinstreuer } et al. 2011) \quad (1.11)$$

2. Termal sabit analiz yöntemi: Nanoakışkanın termal iletkenliğini ölçmek için geçici yüzey kaynağı (Transient plane source) teorisi kullanılır. Bu teoride TPS elemanı hem ısı kaynağı hem de sıcaklık sensörü olarak kullanılır. Isı iletimi ölçümü için temel olarak Fourier yasası kullanılır. Bu yöntemle ölçümün avantajları; daha hızlı ölçüm örnekler 0,02-200 W/mK aralığında daha geniş bir ölçüm aralığına sahiptir, örnek

hazırlamaya gerekli değildir ve değişik boyutlarda örneklerle ölçüm alınabilir (Paul *et al.* 2010; Kleinstreuer *et al.* 2011).

Proba sabit bir elektrik gücü uygulanır, proptaki zamanla sıcaklık artışı rezistans yardımı ile ölçülür.

$$\Delta T = \frac{W}{\pi^{1,5} d_p k} D \quad (1.12)$$

ΔT = Sıcaklık Farkı

W = Proba uygulanan Elektrik Gücü

d_p = Partikül Çapı

D = Geometrik Fonksiyon

k = Isı iletim Katsayısı

3. Kararlı Hal Paralel Plaka Yöntemi: Kararlı hal ısı iletimi temeline dayanır. Sıvı numuneler için özel hücreler tasarlanmıştır. Bu metotta iki parametre çok dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Bunlardan birincisi termo çiftlerin sıcaklık artışlarının doğru ölçülmesi diğeri ise termo çiftlerin sıcaklık okumalarındaki hataların kalibre edilerek minimize edilmesidir. Ana ısıtıcı tarafından sağlanan toplam ısı iki bakır plaka arasından akar, cam ayırıcılara bakır levhalardan olan ısı iletim katsayısı tek boyutlu ısı aktarım eşitliği kullanılarak hesaplanabilir:

$$k = \frac{q L_g}{S \Delta T} \quad (1.13)$$

k = ısı iletim katsayısı

L_g = Cam ayırıcının kalınlığı

q = ana ısıtıcının gücü

S = Bakır levhaların toplam alanı (Paul *et al.* 2010).

1.7.3.b. Nanoakışkanların viskozitesi

Akışkan içerisine ilave edilen nanopartikül ve temel akışkanın özelliğine bağlı olarak nanoakışkanın viskozitesinde bir artış meydana gelebilir. Isı transferi çalışmalarında viskozite artışı sıvı pompalanması için gerekli enerji artışına, akışın meydana geldiği kanalda ki basınç düşüşüne ve yüzey pürüzlülüğüne neden olur. Bu durumda ısı transferi verimliliği azalır ve bazı durumlarda ise ısı transferinin tamamen kaybolmasına sebep olur. Dolayısı ile ısı transferi çalışmalarında akışkanın viskozitesi de incelenmesi ve önlem alınması gereken önemli bir parametredir (Mahbubul *et al.* 2012; Elçioğlu vd 2014).

Nanoakışkanlar katı ve sıvı olmak üzere içerisinde iki faz bulunan akışkanlar olarak kabul edilirse literatürde iki fazlı akışkanlar için kullanılan denklemler nanoakışkanlar için de kullanılabilir. Fakat bu denklemler nanoakışkanlar için kullanılırken bazı noktalara dikkat edilmelidir. Nanoakışkan viskozite modelleri modellerin oluşturulduğu akışkanın cinsine ve yöntemine göre iki grupta incelenebilir (Elçioğlu vd 2014).

Nanoakışkanların viskozite modelleri iki grupta incelenebilir:

1. Klasik modeller
2. Deneysel çalışmalar ile türetilen ampirik modeller.

1. Klasik viskozite modelleri

Nanoparçacıkların hacim

fraksiyonları ile nanoakışkanların viskoziteleri arasındaki ilişki Einstein'ın viskozite modeli ile açıklanmaktadır (Aladağ vd 2012). Birçok teorik model de aslında bu model üzerine kurulmuştur. Einstein modeli %1 den daha düşük partikül hacim fraksiyonlarında, partiküllerin etkileşim halinde olmadığı ve küresel şekilli partiküller

içeren akışkanlar varsayımları ile oluşturulmuştur. Einstein modeli çok çok küçük oranlarda daha doğru sonuçlar verir (Aladağ vd 2012).

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} \frac{1}{(1 - \varphi)^{2,5}} \quad (1.14)$$

μ_{nf} = nanoakışkanın viskozitesi,

μ_{bf} = baz sıvının viskozitesi,

φ = nanoparçacığın hacim fraksiyonu

Brinkman ise orta partikül hacim fraksiyonlarında (%4 den düşük) olan süspansiyonlar için Einstein denkleminin geliştirilmiş hali olan bir viskozite korelasyonu oluşturmuştur.

$$\mu_{nf} = \mu_{bf}(1 - 2,5\varphi) \quad (1.15)$$

Batchelor parçacıkların Brownian hareketleri ve birbirleriyle etkileşimlerini de dikkate alarak farklı bir denklem önermiştir.

$$\mu_{nf} = (1 + \eta\varphi + k_H\varphi^2) \quad (1.16)$$

η = iç viskozite

k_H = Huggins katsayısı

Gue ve arkadaşları Batchelor korelasyonunu geliştirmiş ve düşük konsantrasyonlar için partikül çapının da etkisini ilave ederek yeni bir korelasyon ortaya koymuşlardır.

$$\mu_{nf} = \mu_{bf}(1 + 2,5\varphi + 6,5\varphi^2)(1 + 350 \varphi/d) \quad (1.17)$$

d = nano parçacığın çapı

Geliştirilen diğer bir model ise Graham tarafından Einstein'ın ortaya koyduğu model gibi düşük konsantrasyonlar için ve iki küre arasındaki minimum ayırma mesafesini ve partikül çapının etkisini de dikkate alan bir modeldir.

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} \left(1 + 2,5\varphi + \frac{4,5}{(1/d)(2+l/d)(1+l/d)^2} \right) \quad (1.18)$$

l = iki nano parçacık arasındaki minimum ayırma mesafesi.

Eğer parçacıklar küresel değilse Brenner ve Condiff'in geliştirdiği ve içerisinde şekil etkisinin yer aldığı korelasyon kullanılabilir. Çubuk şeklinde parçacıklar için Brenner ve Condiff denklemi $1/r^2$ kadar hacim fraksiyonları için geçerlidir. Buradaki r partiküllerinin boy oranını (aspectratio) ifade eder.

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 + \eta\varphi) \quad (1.19)$$

$$\eta = \frac{0,312d}{\ln 2d - 1,5} + 2 - \frac{0,5}{\ln 2d - 1,5} - \frac{1,872}{d} \quad (1.20)$$

Elde edilmiş olan bu modellerin yanında Masoumi nanopartiküllerin yoğunluğunu ve baz sıvının fiziksel özelliklerini dikkate alan yeni bir korelasyon ortaya koymuştur.

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} + \rho_p V_B d / (72Cl) \quad (1.21)$$

ρ_p = nanopartikül yoğunluğu,

V_B = Brownian hızı,

C = düzeltme faktörü.

Bütün verilen korelasyonlara göre viskozite; baz sıvının viskozitesi, partiküllerin içeriği, partikül çapı ve partiküllerin minimum ayırma mesafesinin bir fonksiyonu olarak belirlenmiş olur. Yapılan deneysel çalışmalar viskozite üzerinde yüzey aktif madde

içeriğinin, yüzey aktif madde ile nanoparçacık arasındaki etkileşimin ve bunların yanında dispersiyon türünün de etkili olduğunu göstermektedir (Yang *et al.* 2012).

Belirtilen modeller düşük hacim konsantrasyonlarında viskozite tahmini içindir. Aşağıda verilen Krieger-Dougherty denklemi ise yüksek hacimli konsantrasyonlar dikkate alınarak hazırlanmıştır.

$$\frac{\mu_{nf}}{\mu_{bf}} = \left(1 - \frac{\varphi_a}{\varphi_m}\right)^{-[\eta]\varphi_m} \quad (1.22)$$

φ_m = maksimum konsantrasyon,

φ_a = kümelerin etkili hacim konsantrasyonu,

η = iç viskozite.

Chen ve arkadaşları ise bu denklemi modifiye etmiş ve şu ifadeyi türetmişlerdir.

$$\frac{\mu}{\mu_{bf}} = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m} \left(\frac{a_a}{a}\right)^{1,2}\right)^{-[\eta]\varphi_m} \quad (1.23)$$

$$\varphi_a = \varphi \left(\frac{a_a^{3-D}}{a}\right) \quad (1.24)$$

a_a = kümelerin yarıçapı,

a = primernanopartiküllerin yarıçapı,

D = fraktal indeks (Sundar *et al.* 2012).

FrankenandAcrivos'un oluşturduğu farklı bir korelasyon ise,

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} \frac{9}{8} \left[\frac{(\varphi/\varphi_m)^{\frac{1}{3}}}{1 - (\varphi/\varphi_m)^{\frac{1}{3}}} \right] \quad (1.25)$$

şeklindedir. Burada φ_m maksimum partikül hacim fraksiyonudur ve deneysel olarak belirlenir (Kole *et al.* 2011).

2. Deneysel Viskozite Modelleri

Klasik modellerde deneysel çalışmalara nispeten daha az parametre dikkate alınmaktadır. Deneysel çalışmalarda nanoparçacığın şekli, boyutu, malzemesinin cinsi, nanoakışkanın kararlılığı, Φ değeri, topaklanmaya yatkınlığı, temel akışkanın özellikleri gibi bir çok faktör göz önüne alınmaktadır.

(Tseng and Lin 2003) nanoparçacık hacimsel konsantrasyonu arttıkça nanoparçacık etkileşimlerinin de arttığını üstel formda değişen eşitlik ile vermişlerdir (Chen *et al.* 2007). Elde ettikleri eşitlikte yer alan A, B, C katsayıları ağırlıkça nanoparçacık konsantrasyonunun bir fonksiyonudur ve farklı konsantrasyonlar için değerleri bulunmuştur ve sıcaklıklar Kelvin cinsindedir (Duangthongsuk and Wongwises 2009). Eşitliklerinde ki a, b, c katsayıları farklı sıcaklıklar için farklı değerler almaktadır. (Timofeeva *et al.* 2009) eşitliklerinde yer alan A_1 ve A_2 nano parçacık şekline bağlı olarak değişen bir katsayıdır (Maïga *et al.* 2004) ve (Wang and Mujumdar 2007)'nin önerdikleri denklemler birbirlerinin aynısıdır. Fakat nanoakışkan hazırlanırken kullanılan temel akışkanlar farklıdır (Wang and Mujumdar 2007; Elçiöglu vd 2014).

1.7.3.c. Nanoakışkanların Yoğunluğu

Literatüre bakıldığında yoğunluk ile ilgili yapılan çalışmaların, termal iletkenlik ve vizkosite ile karşılaştırıldığında çok sınırlı bir düzeyde kaldığı görülmüştür. Nano akışkanların yoğunluğu sistemdeki nano partikül ve baz sıvının volumetrik oranı ile orantılıdır. Katıların yoğunluğu sıvıların yoğunluğundan daha yüksek olduğu için genellikle nanoakışkanın yoğunluğunun sıvıya nano partikül ilave edilmesiyle arttığı bulunmuştur. Deneysel verilerin varlığında nano akışkanların yoğunluğunun bulunmasında *Pak ve Cho* modeli sıklıkla kullanılmaktadır (Chandrasekar *et al.* 2012; Suresh *et al.* 2012).

$$\rho_{nf} = \varphi\rho_p + (1-\varphi)\rho_{bf} \quad (1.27)$$

ρ_{bf} = baz sıvının yoğunluğu

φ = baz sıvıda nano parçacığın volumetrik kesri

Sommers ve Yerkes Al_2O_3 /propanol nano akışkanın yoğunluğunu oda sıcaklığında iki metotla ölçmüş ve karşılaştırma yapmıştır. İlk metotta sıvı örneğin özgül ağırlığı hidrometre ile ölçülmüştür. İkinci metotta ise hacmi bilinen sıvı örneği alınmış ve yüksek hassasiyetli terazi kullanılarak tartılmıştır. Bu iki yöntem kullanılarak elde edilen verilerin ortalaması alınmış ve yoğunluk ve partikül konsantrasyonu arasında hemen hemen lineer bir ilişki olduğu gözlenmiştir (Chandrasekar *et al.* 2012; Suresh *et al.* 2012).

1.7.3.d. Nano akışkanların (süspansiyonların) kararlılığı

Nano parçacıklar kuvvetli Van Der Waals etkileşimleri nedeniyle topaklanmalar oluşturur ve bu durumda nano akışkan hazırlanmasında önemli bir sorun olarak karşımıza çıkar. Kararlı nano akışkanların elde edilebilmesi için yüzey aktif maddelerin ilave edilmesi, süspansiyon halindeki partiküllerin yüzeylerinin modifiye edilmesi, topaklanmış parçacıkların güçlü bir kuvvet uygulanması gibi ek işlemler yapılır. Aşağıda bu ek işlemler ele alınmıştır.

Fiziksel ve kimyasal olarak kararlı nano akışkanları etkileyen faktörlerden bazıları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

Partikül çapı; süspansiyonun çökme hızını etkileyen önemli bir parametredir. Çökme hızının büyük olması sonucu homojen olmayan bir nano akışkan oluşur.

Yüzey etkileşimleri; süspansiyonlarda partikül çapının küçültülmesi, akışkan içerisinde partikülün daha rahat dağılmasına olanak sağlar. Partikül çapı küçüldükçe serbest yüzey enerjisi ve partiküllerin yüzey alanı artar. Bunlar sistemin termodinamik olarak dayanıksız hale gelmesine sebep olur. Böylece partiküller yüzey alanlarını azaltıp, yüzey enerjilerini düşürmek için kümeleşmeye yatkın olurlar. Bazı durumlarda zayıf van der Waals kuvvetleri ile kümeleşirken, bazı durumlarda daha sıkı bağlarla bağlanabilirler. Yüzey aktif maddeler sulu çözeltilerde hidrofobik olan partikülleri dağıtmak için kullanılırlar ve süspansiyonların uzun süreli kararlı olarak kalabilmesi için en temel parametrelerden biridir. Serbest yüzey enerjisi ve yüzey alanı arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir:

$$\Delta G = \gamma_{SL} \cdot \Delta A \quad (1.28)$$

ΔG = Serbest yüzey enerjisi,

γ_{SL} = sıvı ve katı partiküller arası yüzey gerilimi,

ΔA = toplam yüzey alanı.

Sistem serbest yüzey enerjisini düşürerek dayanıklı hale geçmek ister ve $\Delta G = 0$ olduğunda dengeye ulaşır. Yüzeyler arası gerilim düşürülerek dengeye ulaşılır. Bu durum ise sisteme yüzey aktif madde ilavesi ile sağlanabilir.

Viskozite:

Nano akışkanların hazırlanma sürecinde viskozite önemli bir parametredir. Çünkü nano akışkanın viskozitesi katı partiküllerin çökme hızını etkiler. Dolayısı ile viskozite artırıldıkça partiküllerin çökme hızı azalır ve daha kararlı süspansiyonlar elde edilir (Acartürk).

Sonuç olarak nano akışkanların kararlılığı ile termal iletkenlik performansları arasında bir ilişki vardır ve iyi dağılımı sahip süspansiyonlar nano akışkanların yüksek ısı iletkenliğine sahip olmalarını sağlarlar (Sidik vd 2014).

2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

2.1. Nanoakışkanlar ve ısı transferi

Son yıllarda nanoakışkanların özelliklerinin geliştirilmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Dispersiyon işlemi ve nano parçacıklı süspansiyonların kararlılıkları bu çalışmalar arasında yer almaktadır. Bu nedenle (Fedele *et al.* 2011) farklı nanoparçacıklar içeren su bazlı dispersiyonların kararlılıkları üzerine çalışmışlardır. Çalışmada tek duvarlı karbon nanoçubuklar (SWCNHs), titanyum dioksit (TiO₂) ve bakır oksit(CuO) kullanılmıştır. Çalışmanın amacı gelişmiş termal özelliklere sahip kararlı nanoakışkanlar elde etmektir. Kullanılan TiO₂ boyutu 25 nm, SWCNH 100 nm ve CuO 30-50 nm'dir. Sonikasyon ve yüksek basınçlı homojenizasyon gibi değişik dispersiyon yöntemleri kullanılmıştır. Bütün dispersiyon yöntemleri nanopartikül konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Süspansiyonlar 30 gün süre ile incelenmiştir. Dodesil sülfat ve poli etilen glikol gibi dispersanların da ilavesi ile en iyi yöntemin yüksek basınçlı homojenizasyon olduğu belirlenmiştir.

(Albadr *et al.* 2013) tarafından değişik konsantrasyonlarda su bazlı Al₂O₃ nanoakışkanlar kullanarak bir ısı değiştirici tarafında türbülanslı akışta ısı transferi deneyleri yapmıştır. Çalışmada 30 nm boyutunda Al₂O₃ nanoparçacıklar kullanılmıştır. Nanoakışkanların konvektif ısı transfer katsayılarının aynı debi ve giriş sıcaklıklarında temel akışkanın ısı transfer katsayılarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Debi ve Al₂O₃ konsantrasyonu arttıkça nanoakışkanın ısı transfer katsayısı artmıştır. Ayrıca artan konsantrasyon ile süspansiyonların viskoziteler ve artan Re sayısı ile sürtünme faktörü de artmıştır. Çalışmada nano parçacıkların hacimce oranları arttıkça Re sayısı artmıştır ve nanoakışkanın Nu sayısının temel akışkanın Nu sayısından oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir.

(Tavman *et al.* 2009) farklı hacimsel oranlarda, Silikondioksit (SiO₂), Titanyumdioksit (TiO₂), Aluminyumoksit (Al₂O₃) nanoparçacıklardan su ve etilen glikolü baz akışkan

olarak kullanıp nanoakışkanlar hazırlamışlardır ve bu akışkanların , ısı iletkenliklerini ve viskozitelerini belirleyerek literatürde ki değerlerle kıyaslamışlardır. Isı iletim katsayılarını ölçmek için 3 omega prensibine dayalı bir yöntem geliştirmişlerdir. Yapılan çalışmada nanoakışkanların ısı iletkenliklerinin katı hacim oranı artışıyla arttığı fakat literatürde elde edildiği gibi büyük artışların gözlenmediği, viskozitelerin ise katı oranı arttıkça arttığı ve sıcaklıkla azaldığı belirlenmiştir.

(Anoop *et al.* 2013) su ve silika nanopartiküller içeren nanoakışkanların sabit duvar sıcaklığı sınır koşulunda bir mikro kanalda akışı için konvektif ısı transferi çalışmışlardır. Kullanılan SiO₂ nanopartiküller yaklaşık 20 nm boyutundadır. Nanoparçacıklar suya ilave edildikten sonra 30 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek süspansiyonlar elde edilmiştir. Ayrıca topaklanmayı engellemek için pH 4,5 civarında tutulmuştur. Süspansiyonlar kütleli olarak %2- %1 oranlarındadır. Akış hızının termal iletkenlik üzerine etkisi ve nanoakışkanların termo fiziksel özellikleri incelenmiştir. Farklı katı oranlarında ve sıcaklıklarda viskozite ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlar hem su için hem de nanoakışkan için akış hızının artması ile ısı transferinin arttığını göstermektedir. Ayrıca katı oranı arttıkça viskozite artmıştır ve sıcaklık artırıldıkça viskozitenin azaldığı gözlemlenmiştir.

(Babbo *et al.* 2012) iki farklı süspansiyon hazırlayarak nanoakışkanların Newtonien olup olmadıklarını belirlemişlerdir. Çalışmada su bazlı SWCNH (tek duvar karbon nanohorn) ve TiO₂ nanoakışkanlar kullanılmıştır. Elde edilen nanoakışkanların viskoziteleri reometre yardımı ile belirlenmiştir. Viskozite nanopartiküllerin kütleli oranı ve kesme oranının fonksiyonu olarak elde edilmiştir. Süspansiyonların kararlılıklarını belirlemek için en uygun hazırlama yöntemleri (karıştırma tipi, konsantrasyon vb.) optimize edilmiştir. Nanoakışkanların kararlılıklarının hazırlama yöntemleri ile ilişkili olduğunu göstermişlerdir. Süspansiyonlara uygun dispersanlar ilave edilerek kararlılıkları artırılmıştır. Çalışma atmosfer basıncında ve 283,2-353,2 K aralığında yapılmıştır. Deneyler sonucunda her iki nanoakışkanında Newtonien özellikler gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca nanopartikül oranı hacimsel olarak %0,1'e

kadar olan süspansiyonların viskozite değişimlerinin ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu sonucuna varılmıştır.

(Fedele *et al.* 2012) su bazlı TiO₂ nanoparçacıklar içeren ve kütle oranı %1 ile %35 arasında değişen nano akışkanlar hazırlamışlardır. Ortalama partikül çapları DLS (dynamic light scattering) ile belirlenmiştir. Partikül çapları 56-75 nm aralığında çıkmıştır. Nanoakışkanların kararlılıkları Zeta potansiyeli ölçümleri ile sağlanmıştır. 283 ve 343 K sıcaklık değerleri arasında viskoziteler sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Nanoakışkanların termal iletkenlikleri sıcaklık ve parçacık konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça viskoziteler azalmıştır, parçacık konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça termal iletkenlikler artmıştır.

(Haris *et al.* 2012) çalışmalarında etilen glikol bazlı karbon nanotüpler kullanmışlardır. Karbon nanotüpler alkol katalitik kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilerek kullanılmıştır. Dispersiyon işlemi sırasında karbon nanotüplerin dağıtılması için yüzey aktif madde olarak sofratuz kullanılmıştır. Nanotüpler en fazla %0,2 hacimsel oranda kullanılmıştır. Termal iletkenlik ölçümleri hot-wire yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Saf sıvıların termal iletkenlik değerlerinde %2 belirsizlik bulunmuştur. Bu sonuç oldukça iyi bir sonuçtur. Nanotüp oranı artırıldıkça ısı iletkenliği artışında arttığı belirlenmiştir. Deneysel sonuçlarını literatür ile kıyaslamışlar ve benzer sonuçlara ulaştıklarını bulmuşlardır.

(Salman *et al.* 2012) 25,45,65,80 nm boyutlarında Al₂O₃, CuO, SiO₂ ve ZnO nano partiküller kullanarak etilen glikol bazlı %1 ve %4 hacimsel oranlarda nanoakışkanlar kullanmışlardır. Nanoakışkanlar kullanılarak 50 ve 250 µm boyutlarında mikrokanallarda laminer konvektif ısı transferi çalışmaları yapılmıştır. Süreklilik, momentum ve enerji denklemleri sonlu hacimler metodu kullanılarak çözülmüştür. Reynolds sayısı 10-1500 aralığında değişmektedir. Sonuçlara bakılarak SiO₂ nanoparçacıklı akışkanın daha yüksek Nu sayısına sahip olduğu belirlenmiştir.

(Juboori 2015) yaptığı çalışmada %0, 1, 2 ve 3 hacimsel oranlarda Al_2O_3 ve CuO içeren su bazlı nanoakışkanlarla içerisinde bükülmüş şerit içeren dairesel yatay bir boruda ısı transfer iyileştirilmesinin sayısal analizi üzerine çalışmıştır. Boru içerisinde doğal taşınım çalışılmıştır. Nanoparçacık cinsinin, hacimsel oranının ve borunun geometrisinin ısı transferi üzerine etkisi incelenmiştir. Parçacıkların hacimsel konsantrasyonu artırıldıkça ısı transferinin azaldığı görülmüştür. Sabit ısı akısında ($20 W/m^2$), türbülanslı akışta Reynolds sayısı 5000-20000 aralığında analiz edilmiştir. Sayısal analizler ticari bir paket program olan ANSYS FLUENT ile yapılmıştır. Hacimsel oran, nanoakışkanın cinsi ve Reynolds sayısının; sürütünme kayıpları, Nu sayısı, ve ısı transferi iyileşmesi üzerine etkisi incelenmiştir. Düşük Reynolds sayısı (5000 civarı) için CuO-su nano akışkanı için Nusselt sayısı oranı 3,6 ve Al_2O_3 - su nanoakışkanı için 3,2 olarak bulunmuştur. Sürütünme faktöründeki değişim Reynolds sayısı büyüdükçe artmaktadır.

2.2. Faz Değiştiren Malzemeler ve Kapsül Hazırlama

(Şahan *et al.* 2011) yaptığı çalışmada faz değiştiren malzemelerin termal özelliklerini iyileştirmek için nano malzemeler kullanmıştır. Faz değiştiren malzeme olarak parafin tercih edilmiş ve parafinin nanokompozitleri hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin karakterizasyonu yapılmış ve termal özellikleri incelenmiştir. Çalışma için kullanılan nano kompozitlerin hazırlanmasında sol-jel tekniğiyle sentezlenen nanomagnetit (Fe_3O_4) ve karbon nanotüp kullanılmıştır. Elde edilen nanomagnetik partiküllerin boyutu SEM yardımıyla belirlenmiştir ve 25-650 nm arasındadır. DSC analizleri parafinin gizli ısı depolama kapasitesine oranla karbon nanotüplü kompozitlerin depolama kapasitesinin %11,5 - %23 ve magnetit demir nanopartiküllü kompozitin ise %1,7 kadar arttığını göstermiştir. Çalışma faz değiştiren maddenin ısı iletkenliğinin nano malzeme kullanımı ile artırılabilceğini göstermektedir.

(Zang *et al.* 2012) yaptıkları çalışmada çekirdek malzemesi n-oktadekan olan 50 nm kalınlığında polietil metakrilat ve polimetil metakrilat kabuktan oluşan nano kapsüller üretmişlerdir. Yapılan çalışmada mini emülsiyon polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır.

Elde edilen kapsüllerin çekirdek malzemesi ile kabuk malzemesi oranı sırası ile 80, 20'dir. Kapsül boyutları ortalama 140-119 nm'dir. Kapsüllerde ki faz değıştiren malzemenin kapsüllenme oranı %89,5 ve kapsül etkinliği de %89,5'dir. Ayrıca yapılan TGA, DSC, FTIR, TEM analizleri sonucu kapsüllerin yüzey özelliklerinin oldukça iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

(Monica *et al.* 2013) bir çeşit parafin olan RT80 isimli maddeyi çekirdek malzemesi olarak kullanmışlardır. Çalışmada mini emülsiyon polimerizasyon yöntemi kullanarak stiren-bütillakrilat kopolimer kabuk ile nanokapsüller üretilmiştir. Nanokapsüllerin termal kapasite, partikül çapı ve morfolojisi gibi özelliklerinin üzerine yüzey aktif madde-parafin oranı ve farklı monomerlerin etkisi incelenmiştir. Yapılan bu incelemeler sonucunda kapsüllenme etkinliği %80 ve partikül çapı 52-112 nm aralığında çıkmıştır. Kapsüllerin erime ve kristallenme ısıları yaklaşık olarak 5-25 J/ g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Polistirenin kabuk malzemesi olarak kullanıldığı ve n-oktadekanın çekirdek malzemesi olarak seçildiği (Fang *et al.* 2008) tarafından yapılan çalışmada nano kapsüllerin termal özellikleri ve morfolojisi TEM, FTIR, XRD, DSC ve TG yardımıyla belirlenmiştir. Kapsül çapı 100-123 nm aralığındadır. DSC ile elde edilen verilere göre nanokapsüllenmiş faz değıştiren maddeye ait gizli ısı 124,4 kJ/kg'dır. Elde edilen değer saf n-oktadekan'a ait olan 232,3 kJ/kg değerinden daha küçüktür. TG yardımıyla kapsüllerin faz değışim ısısının 115 kJ-kg olduğu belirlenmiştir. Kapsüllerin faz değışim gizli ısıları saf n-oktadekanın faz değışim gizli ısısına oldukça yakın çıkmıştır ve TG ile ölçülen gizli ısı n-oktadekanın kütle oranına göre hesaplanan ile yakın değerlerdedir.

(Chen *et al.* 2012) yaptıkları çalışmada mini emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanarak kapsül üretmişlerdir. Polimerizasyonlaştırmacı emülgatör olarak DNS-86 ve eş emülgatör olarak heksadekan kullanmışlardır. Elde edilen kapsüllerde çekirdek malzemesi n-dodekanal ve kabuk malzemesi polimetil metrakrilat'dır. Nanokapsüllerin özellikleri belirlenirken FTIR, TEM, DSC, TGA analiz cihazları kullanılmıştır. Kapsüllerin ortalama çapı 150 nm'dir ve kapsüllere ait faz değışim sıcaklığı 18,2°C olarak elde edilmiştir.

(Konuklu vd 2015) n-alkanları (C_nH_{2n+2}); tetradekan, pentadekan, hegzadekan ve heptadekan'ı çekirdek malzemesi olarak kullanmışlardır. Polistireno-etilklorat kabuk malzemesi olarak seçilmiştir. Çalışmada emülsiyon copolimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Nano kapsüller geometrik özellikleri, faz değişim sıcaklıkları, faz değişim ısıları, partikül çapları ve kimyasal kararlılıkları SEM, DSC, TGA, ve FTIR yardımıyla belirlenmiştir. Ayrıca çekirdek/ kabuk kütle oranının faz değişim özellikleri üzerine etkisi de incelenmiştir. Çekirdek malzemesinin miktarı arttıkça gizli ısı depolama kapasitesinin de artacağı beklenmektedir. Fakat çekirdek kabuk oranı 4/1, 5/1 olarak seçildiğinde malzemenin tamamının kapsülenemediği bir kısmının kaldığı görülmüştür. Bu nedenle çekirdek kabuk oranı olarak 3/1 seçilmiştir. Elde edilen maksimum kapsül etkinliği tetradekan, pentadekan, hegzadekan ve heptadekan için sırası ile %79, %69, %87 ve %81'dir. Partikül çapı 50-200 nm aralığında değişmektedir. Nano kapsüllerin termal depolama için çok kullanışlı olduğu ve gizli ısı depolama kapasiteleri ve özelliklerinden dolayı soğutma sistemlerinde kullanılabilecekleri belirtilmiştir.

Termal enerji depolama için kullanılan organik faz değiştiren madde olan n-oktadekanın termal özellikleri ve fiziko-kimyasal karakterizasyonu üzerine (Tumirah *et al.* 2014) yaptıkları çalışmada stiren-metil metakrilatin kopolimerini kabuk malzemesi olarak kullanmışlardır. Çalışmada mini emülsiyon polimerizasyonu yöntem olarak seçilmiştir. Stiren-metil metakrilatin, n-oktadekan-kopolimer kütle oranlarının kapsülasyon prosesine etkileri incelenmiştir. DSC analizleri n-oktadekanın erime sıcaklığını $29,5^{\circ}C$ ve kristallenme sıcaklığını $24,6^{\circ}C$ olarak göstermiştir. N-oktadekanın erime ve kristallenme entalpileri sırası ile $107,9$ ve $104,9 J.g^{-1}$ olarak bulunmuştur. TGA termogramları nanokapsülenmiş organik FDM'lerin iyi kimyasal kararlılığa ve iki parçalanma adımına sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca çalışmada yapılan SEM ve TEM analizleri ile kapsül çapları 102-152 nm aralığında tespit edilmiştir. Çalışma ile stiren- metil metakrilatin kopolimer kabuğa sahip n-oktadekan nanokapsüllerin termal enerji depolama sistemleri için çok kullanışlı olacağı sonucuna varılmıştır.

(Fang *et al.* 2009) yaptıkları çalışmada n-tetradekan'ı çekirdek malzemesi olarak kullanmışlardır. Üre ve form aldehit kabuk polimerizasyonu için kullanılmıştır. Sodyum dodesil sülfat emülsiyon yapıcı olarak kullanılmıştır. Kapsüllerin morfolojisi SEM yardımıyla belirlenmiştir ve kapsül boyutu 100 nm civarında bulunmuştur. Termal özellikler için DSC ve TGA ile analizler yapılmış ve analizler sonucunda n-tetradekan'ın %60'mın kapsüllenebildiği ve kapsüllerin erime gizli ısısının ise 134,16 kJ/ kg olduğu bulunmuştur.

(Zhang *et al.* 2010) n-oktadekan'ın FDM olduğu inorganik silika dış kabuklu kapsüller üreterek bu kapsüllerin termal iletkenliğini ve faz değişim performansını incelemişlerdir. Kapsüller sol-jel tekniğinde bir inorganik kaynak olan TEOS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Değişik n-oktadekan/ TEOS ağırlık oranlarında ve pH değerlerinde deneyler tekrar edilerek en uygun şartlarda mikrokapsüller üretilmiştir. FTIR analizleri silika kabuk malzemesi ile başarılı bir şekilde n-oktadekan'ın kapsüllenebildiğini göstermiştir. SEM görüntüleri ile geniş aralıklarda ve oldukça düzgün küresel şekillerde kapsüller elde edildiği görülmüştür. Elde edilen mikro kapsüllerin boyutlarının 7-16 µm aralığında olduğu belirlenmiştir.

(Rao *et al.* 2013) moleküler veya atomik ölçekte nano kapsüllenmiş veya nano parçacık içeren FDM'lerin ısı ve kütle transferi üzerine etkilerinin moleküler dinamik simülasyonları üzerine bir çalışma yapmışlardır. Nanokapsüllenmiş FDM'lerin çekirdek malzemesi n-oktadekan ve kabuk malzemesi SiO₂'dir. Kapsüller farklı kapsül kalınlıklarında elde edilmişlerdir. Ayrıca n-nonadekan'a nano boyutta alüminyum ilave edilerek nano parçacık içeren FDM'ler hazırlanmıştır. Ayrıca kapsülsüz FDM'leri kıyaslamak için n-nonadekan, n-eicosane, n-heneicosane ve n-docosane kullanılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki aşırı kabuk kalınlığı tarafından çekirdek malzemesinin molekül zincir uzunluğunu kısıtlamaktadır. Nanoparçacıkların hareketliliği nanokapsüllerin çapı arttırıldıkça azalmaktadır. Ayrıca kapsül kalınlığının aşırı kalın ve aşırı ince olası durumlarının her ikisinin de nanokapsüller için dezavantaj olduğu ve uygun parçacık boyutunun ısı transferi için de önemli olduğu belirlenmiştir. MD simülasyonlarının

termal enerji depolama sistemlerinin optimizasyonu ve FDM'lerin taşınımı için malzeme dizaynında önemli olduğu da bu çalışma ile belirlenmiştir.

Çizelge 2.1. Çalışmalarda yer alan FDM ve kabuk malzemeleri

FDM	Metot	Kabuk Malzemesi	Kapsül Boyutu	Referans
n-oktadekan	Emülsiyon polimerizasyonu	Polimetil metakrilat	0,25 µm	22
n-oktadekan	Ara yüzey polikondenzasyonu	Poliüretan	21 µm	23
Bromoheksadekan	polimerizasyon	Gümüş nanopartikül	40-60 nm	24
n-oktadekan	Mini emülsiyon polimerizasyonu	Polietil-metil metakrilat	140-119 nm	16
parafin	Mini emülsiyon polimerizasyonu	Stiren-bütillakrilat	52-112 nm	17
n-oktadekan	Mini emülsiyon polimerizasyonu	Polistiren	100-123 nm	18
n-dodecanal	Mini emülsiyon polimerizasyonu	Polimetil metakrilat	150 nm	19
n-alakanlar	Emülsiyon kopolimerizasyonu	Polistiren	50-200 nm	20
n-oktadekan	Mini emülsiyon polimerizasyonu	Stiren metil metakrilat	102-152 nm	21
n-tetradekan	polimerizasyon	Üre form aldehit	100 nm	25
n-oktadekan	Sol-jel Prosesi	Silika	7-16µm	27

Yukarıda verilen literatür özetleri nanoakışkan hazırlamak için çoğunlukla metal oksit, metal ve yeni nesil kompozit nano parçacıkların kullanıldığı görülmektedir. Bu tür nano parçacıkların ısı iletim katsayıları yüksek olduğu için bir sıvı içerisinde dispersiyonu ısı iletim katsayısını artırmaktadır. Ancak bunun yanında su ve etilen glikol gibi bazı akışkanlar göre özgül ısıları daha düşüktür ve dolayısıyla bazı akışkan içerisinde dispersiyonu özgül ısıların azalmasına neden olmaktadır. Bu özellikle enerji depolama sistemleri için önemlidir. Bundan dolayı nanokapsüllenmiş faz değiştiren maddelerin nanoakışkan hazırlamasında kullanılması bir alternatif oluşturabilir.

Bu nedenle bu çalışmada bir faz değiştiren maddenin nano enkapsulasyonu ile nano boyutta kapsüller elde etme ve bunlar ile nano akışkan hazırlanarak fiziksel özelliklerinin belirlenmesi deneysel incelenmiş ve bir çift borulu ısı değiştiricide ısı transferi ölçümleri yapılmıştır.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan malzemeler Çizelge 3.1’de tablolaştırılmıştır.

Çizelge 3.1.Deneyel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Sıra	Kimyasal Adı	Safılık	Temin Edilen Firma
1.	Siklohekzan	≥ %99,8	SIGMA-ALDRICH
2.	Toluene 2,4-diizosiyanat	≥ %98,0	SIGMA-ALDRICH
3.	Toluene 2,4-diizosiyanat	≥ %98,0	TCI
4.	Etilen glikol	≥ %99	SIGMA-ALDRICH
5.	Tergitol	NP-10	SIGMA-ALDRICH
6.	Polistiren maleik anhidrit	%13 wt. İn H2O	SIGMA-ALDRICH
7.	n-nonadekan	%99	SIGMA-ALDRICH
8.	Dietilentriamin	%99	ALFA AESAR
9.	Polistiren comaleik anhidrit	%99	SIGMA-ALDRICH
10.	Aseton	≥ %99,8	SIGMA-ALDRICH

Bu çalışma temel olarak üç kısımdan oluşmaktadır.

1. İlk kısımda çekirdek malzemesi bir faz değiştiren madde olan n-nonadekan (C₁₉H₄₀) içeren nanokapsüller üretilmiştir ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.
2. İkinci kısımda faz değiştiren maddeler içeren bu nanokapsüllerle süspansiyonlar hazırlanarak fiziksel özellikleri belirlenmiştir.
3. Üçüncü kısımda ise hazırlanan nanoakışkanların bir çift borulu ısı değiştiricide ısı transferi ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.2. Nanokapsüllerin sentezi ve özelliklerinin belirlenmesi

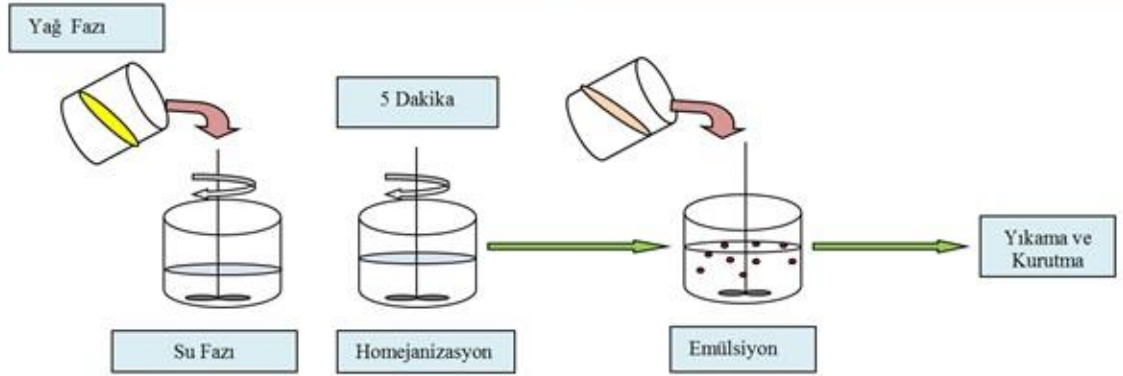
Nanokapsülleri hazırlama metodunun temeli yağ/su emülsiyonunun ara yüzey polimerizasyonu reaksiyonuna dayanmaktadır. Monomer olarak dietilentriamin (DETA) ve toluen-2,4-diizosiyanat (TDI), yüzey aktif madde olarak NP-10 ve faz değiştiren

madde olarak n-nonadekan kullanılmıştır. Nanokapsüller, n-nonadekan varlığında DETA ve TDI'ın önceden belirlenen en uygun deneysel şartlarda (uygun sıcaklık, karıştırma hızı, Tergitol (NP-10) ve n-nonadekan miktarı) arayüzey polimerizasyonu ile sentezlenmiştir.

Şekil 3.1'de nano kapsül üretimi şematik olarak verilmiştir. Deney aşamaları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- a) Yüzey aktif madde olan Tergitol (NP-10) ve saf su (sulu faz) karışması için manyetik karıştırıcıda yaklaşık 10 dk bekletilir.
- b) Faz değiştiren malzeme olan n-nonadekan, toluen-2,4-diizosiyanat (TDI) ve sikloheksan içeren yağ fazı (organik faz) karışmakta olan sulu faza ilave edilir.
- c) Organik faz ve sulu faz yaklaşık 1500 rpm'de 5 dk karıştırılır. Emülsiyon oluşur.
- d) Reaksiyon başlatıcı dietilentriamin (DETA) ve saf su karışımı damla damla emülsiyona ilave edilir.
- e) Karışım 60°C'de, 400 rpm'de reaksiyonun tamamlanması için yaklaşık 2 saat bekletilir.
- f) Reaksiyon tamamlandıktan sonra 40°C'de saf su ile yıkanır ve 40°C'de etüvde yaklaşık 3 gün kurutulur.

Deneyler farklı TDI/DETA oranlarında, farklı yüzey aktif maddeler ile ve farklı karıştırma hızları ile tekrar edilerek en iyi kapsüllerin eldesi için uygun koşullar, miktarlar ve yüzey aktif madde belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Nano kapsül üretim aşamaları

3.3. Nano Kapsüllerin Karakterizasyonu

3.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

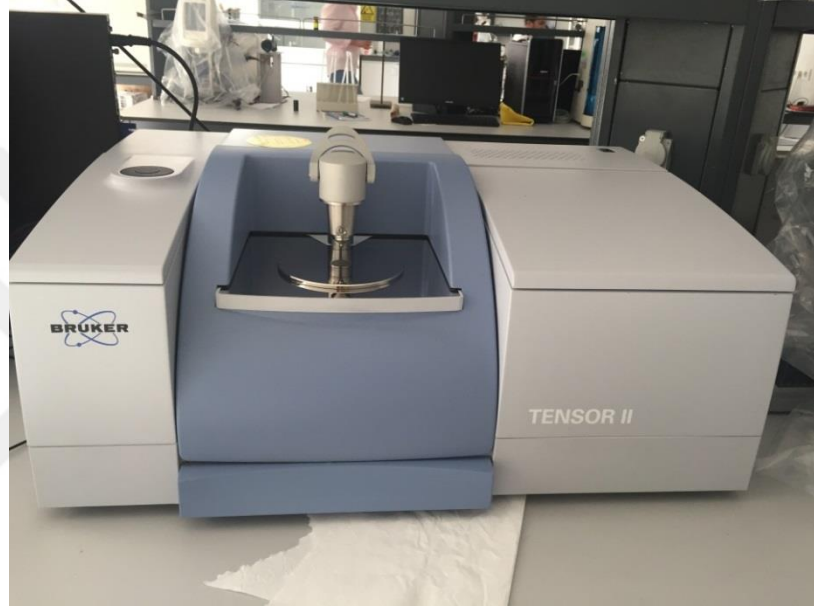
Bu çalışmada poliüretan nanokapsüller düşük vakum altında altın kaplanarak görüntülenmiştir. Şekil 3.2’de vakum odasına ait görüntü verilmiştir. Çalışmada ki SEM analizleri ODTÜ Merlab’da ve Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde yapılmıştır.



Şekil 3.2. Taramalı elektron mikroskobunun vakum odasının görüntüsü

3.3.2. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Bu çalışmada FTIR analizleri Çankırı Karatekin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan Şekil 3.3'de ki Bruker Tensor II FTIR ATR yardımıyla yapılmıştır.



Şekil 3.3. FTIR cihazı

3.3.3. Diferansiyel termal analiz (TGA-DSC)

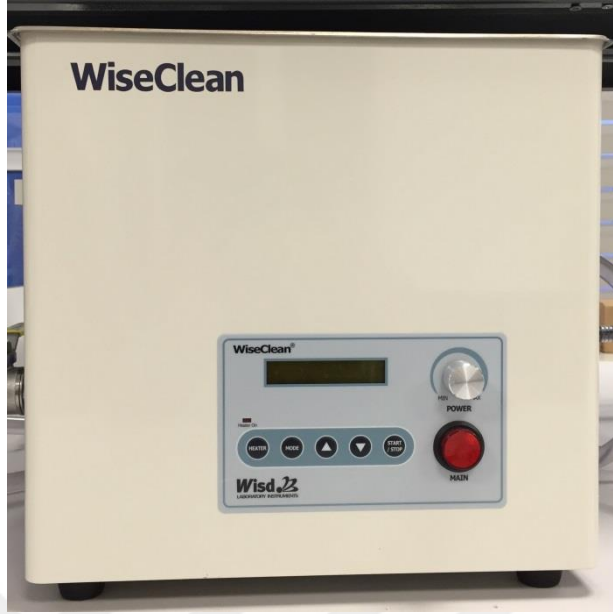
Bu çalışmada yapılan TGA analizleri Çankırı Karatekin Üniversitesi araştırma laboratuvarlarında SDT Q 600 TGA cihazı kullanılarak yapılmıştır. DSC analizleri ise ODTÜ Mer-Lab'da yapılmıştır.



Şekil 3.4. TGA cihazı

3.4. Nanoakışkanların Hazırlanması ve Özelliklerinin Belirlenmesi

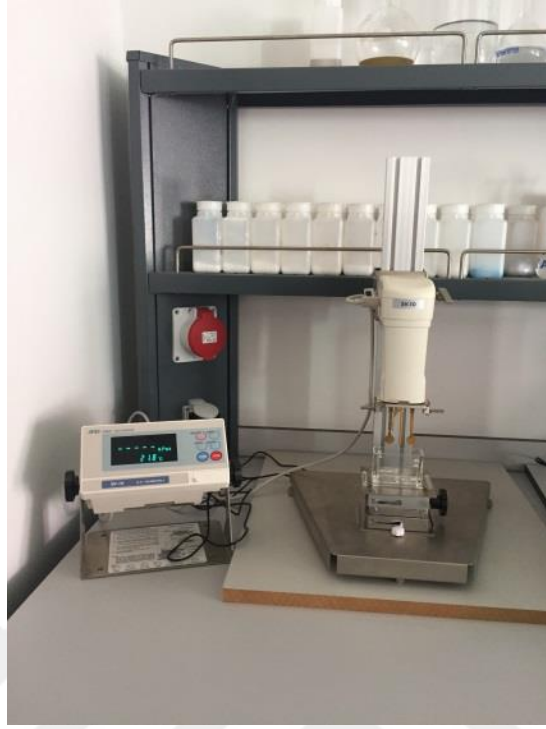
Elde edilen nano kapsüller ile farklı hacimsel oranlarda (%0,42, %0,84, %1,68) ve iki farklı baz malzemesi ile nanoakışkanlar hazırlanmıştır. Etilen glikol ve saf su baz malzemesi olarak kullanılmıştır. Saf su ile hazırlanan nanoakışkanlar kararlılığı artırmak için yüzey aktif madde varlığında hazırlanmıştır. Etilen glikol ile hazırlanan süspansiyonlara ilave bir madde kullanılmamıştır. Hazırlanan karışımlar ultrasonik banyoda yaklaşık 18 saat bekletilerek nanoakışkanlar elde edilmiştir. Nanoakışkanlar Şekil 3.5’de yer alan WiseClean marka ultrasonik banyo kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.5. Ultrasonik banyo

3.4.1. Viskozite

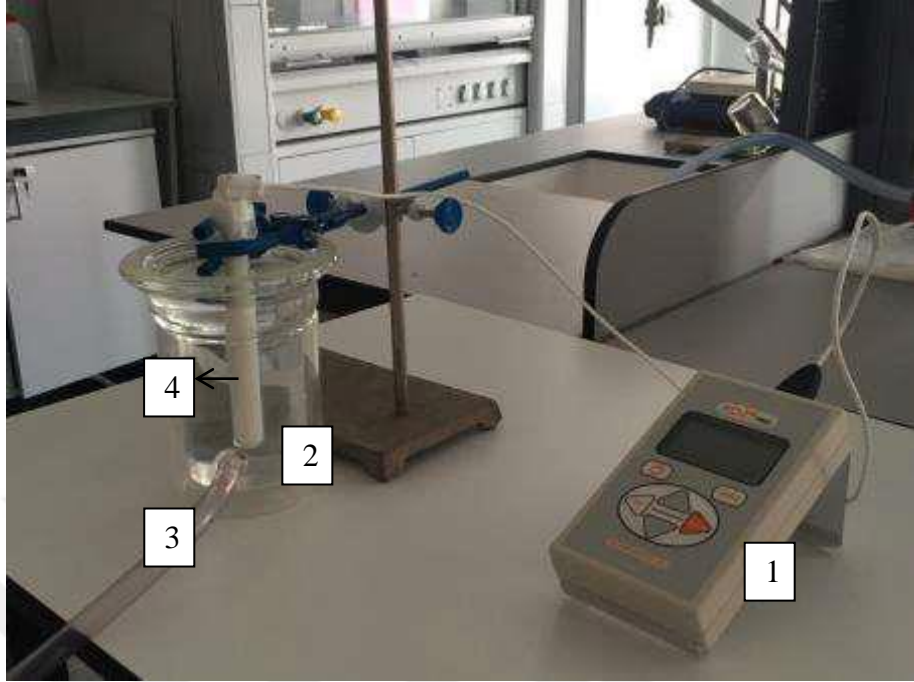
Nanoakışkanların viskoziteleri teorik eşitlikler yardımı ile yada deneysel olarak belirlenebilir. Bu çalışmada viskoziteler deneysel olarak Şekil 3.6'da görülen Vibro Viscometer SV-10 (0,3-10,000 m Pa.s) cihazı ile belirlenmiştir. Cihazın hata oranı \pm %1'dir. Her bir oran için 5 farklı sıcaklıkta 20-40°C aralığında viskozite ölçümü yapılmıştır. Cihazın ölçüm doğruluğunun tespiti için saf su ile farklı sıcaklıklarda deneyler yapılarak bu sıcaklıklar için literatürde yer alan değerler ile kıyaslama yapılmıştır. Deneysel ve literatür değerleri cihazın hata aralığında çıkmıştır.



Şekil 3.6. Viskozite ölçüm cihazı

3.4.2. Isı iletim katsayısı

Literatürde nanoakışkanların ısı iletim katsayılarının belirlenmesi için bir çok teorik eşitlik yer almaktadır. Bu çalışmada ısı iletim katsayıları KD2 Pro (Decagon Devices Inc.) termal iletkenlik ölçüm cihazı yardımıyla ölçülmüştür. Cihaz hot wire yöntemi ile ısı iletim katsayısı ölçümü yapmaktadır. Hata aralığı \pm %5'dir. Isı iletim katsayısı ölçümleri için kullanılan düzenek Şekil 3.7'de yer almaktadır. Cihazın sıcaklık değişimlerine karşı hassasiyeti sebebiyle ceketli bir reaktör yardımı ile su banyosu hazırlanmıştır. Ayrıca cihazın ağzı açık numune kaplarında ölçüm alamaması sebebi ile cihazın probunun çapına ve uzunluğuna uygun, 90° dik konumda durabilen ağzı kapalı bir numune kabında ölçümler alınmıştır. Öncelikle saf su ile denemeler yapılarak literatür verileri ile kıyaslanmıştır ve sonuçlar cihazın hata aralığında çıkmıştır. Her bir sıcaklık ve numune için 15 ölçüm alınarak bu değerlerin ortalamaları alınmıştır.



Şekil 3.7. Termal iletkenlik ölçüm cihazı

(1. KD2 Pro, 2. Ceketli Reaktör, 3. Sirkülyasyonlu su banyosu bağlantısı, 4. Örnek hücresi)

3.4.3. Yoğunluk

Hazırlanan nanoakışkanların yoğunluklarının hesaplanmasında Eş.(3.1)'de verilen eşitlik kullanılmıştır. Ayrıca sıvı piknometre kullanarak temel akışkanların yoğunlukları belirlenmiştir.

Bu çalışmada da katı partiküllerin yoğunluğu Şekil 3.8'de görülen Quantachrome marka Multipycnometer model katıların yoğunluk ölçüm cihazı yardımı ile ölçülmüştür. Ölçülen bu değerler yardımı ile eşitlik 3.1'den nanoakışkanların yoğunlukları belirlenmiştir.

$$\rho_{nf} = \varphi \rho_p + (1 - \varphi) \rho_{bf} \quad (3.1)$$

ρ_{bf} = baz sıvının yoğunluğu

φ = baz sıvıda nano parçacığın volumetrik kesri



Şekil 3.8. Katı yoğunluk ölçer cihazı

3.4.4. Özgül ısı

Nanoakışkanlara ait özgül ısılar DSC yardımı ile belirlenen nanokapsül özgül ısıları kullanılarak literatürde yer alan aşağıdaki eşitlik yardımı ile belirlenmiştir.

$$cp_{nf} = (1 - \varphi)cp_{bf} + \varphi cp_p \quad (3.2)$$

cp_{nf} = nanoakışkanın özgül ısısı (J/kg.°C),

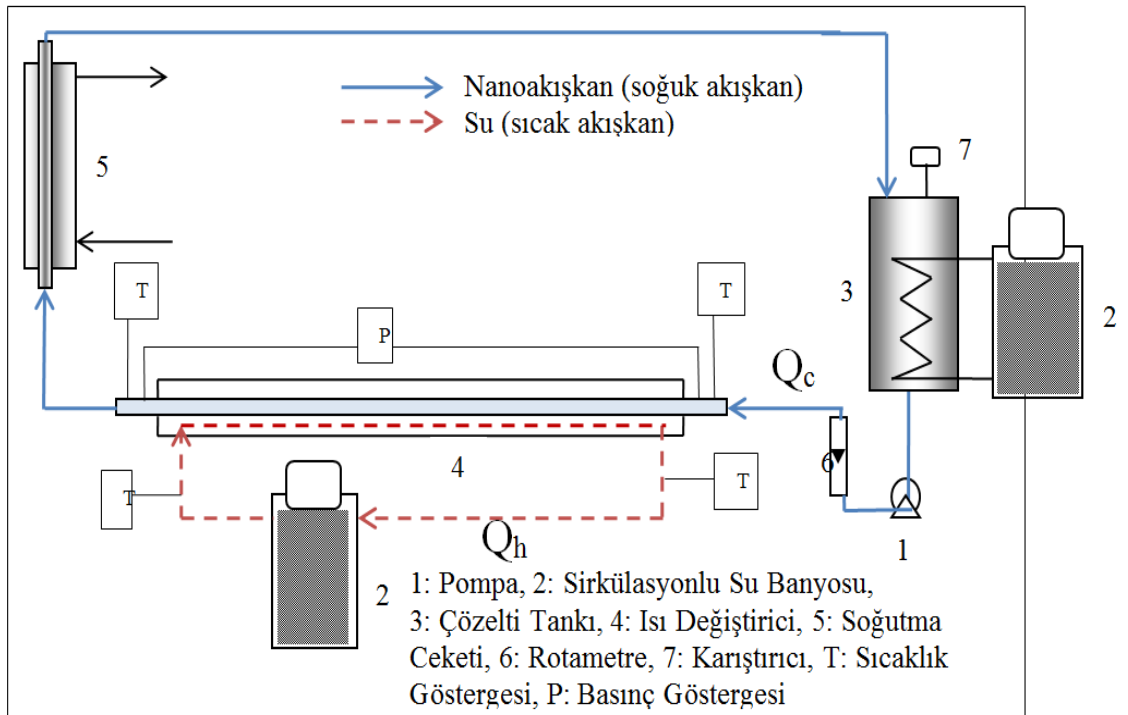
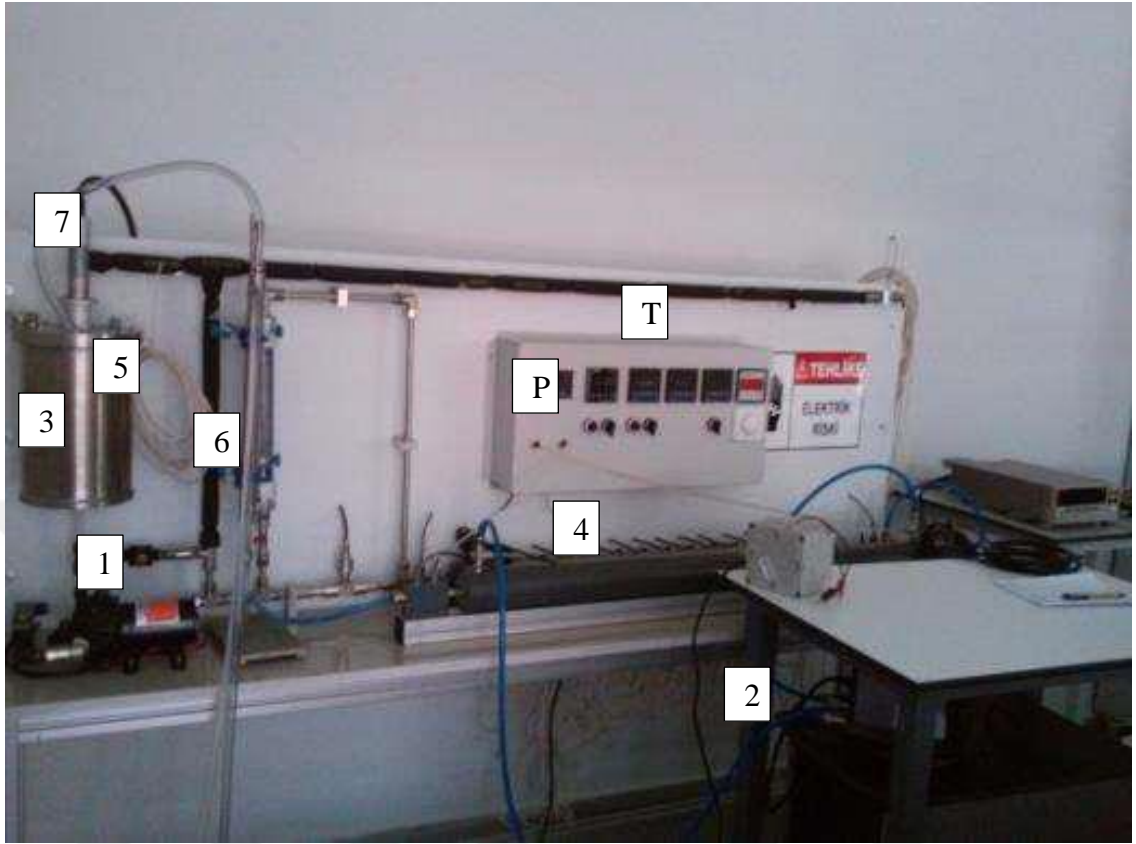
cp_{bf} = temel akışkanın özgül ısısı (J/kg.°C),

cp_p = nanopartikülün özgül ısısı (J/kg.°C).

3.5. Isı Transferi ve Basınç Düşüşü Deneyleri

Isı transferi ölçümleri temel akışkanın su olduğu nanoakışkanlar ile yapılmıştır ve Şekil 3.9'da yer alan deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği başlıca çözelti tankı, debi ölçer, basınç ve sıcaklık ölçerler, denemelerin yapıldığı bir ısı değiştirici ve bu ısı değiştiriciden çıkan akışkanın tanka ulaşmadan istenilen sıcaklığa getirilebilmesi

için araya yerleştirilmiş ikinci bir ısı değiştiriciden oluşmaktadır. Çözelti tankının içerisinde de soğutma veya ısıtma amaçlı bir serpantin yer almaktadır. Çözelti tankı içerisinde çözeltinin homojenliğini sağlamak amacı ile bir mekanik karıştırıcı yer almaktadır. Akış debilerinin ölçümlerinde hem şamandıralı hem de türbin tipi debi ölçer (Flowtech KP500-10) kullanılmıştır. Akış ölçerin hata aralığı $\pm\%1$ 'dir. Deneylerde 110 cm uzunluğunda ve iç çapı 8 mm, dış çapı 10 mm olan dairesel bir çelik boru bulunan çift borulu ısı değiştirici kullanılmıştır. Dış borunun iç çapı 28 mm, dış çapı ise 32 mm'dir. Isı değiştiricinin iç kısmından soğuk akışkan (nanoakışkan) dış kısmından sıcak akışkan (su) geçmektedir. Sıcak akışkan sisteme sıcaklığı ayarlanabilen sirkülasyonlu su banyosu kullanılarak beslenmiştir. Isı değiştiricinin giriş ve çıkışına yerleştirilen sıcak ve soğuk akışkan sıcaklıklarını ölçen 4 adet K tipi termo çift yardımı ile sıcaklıklar okunmuştur. Sıcaklık okumaları yapılmadan önce termoçiftler kalibre edilmiştir. Sıcaklıklar Keithley 2700 Multimeter Data okuyucu yardımıyla okunmuştur. Sıcaklık ölçümleri için belirsizlik $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 'dir. Basınç ölçümleri diferansiyel basınç ölçer (Ordell DPC100) ile yapılmıştır. Cihazın doğruluğu $\pm\%0.8$ olarak belirtilmektedir. Sıcak akışkanın debisi $6.0 \pm\%1$ L/dak'da sabit tutulmuştur. Soğuk akışkanın debisi ise 1.67-6.67 L/dak aralığında değiştirilmiştir. Kullanılan bu debiler ile Reynolds sayısı 5000-20000 aralığında elde edilmiştir.



Şekil 3.9. Isı transferi deney düzeneği

Akış debileri eşitlik 3.3 kullanılarak Reynolds sayısına dönüştürülmüştür.

$$Re = \frac{4\dot{m}}{\pi d_i \mu} \quad (3.3)$$

Isı değıştirici için toplam ısı transferi eşitliği eşitlik 3.4 ile verilmektedir.

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T}{R} = UA\Delta T = U_i A_i \Delta T = U_o A_o \Delta T \quad (3.4)$$

Burada U toplam ısı transfer katsayısıdır ve birimi $W/m^2 \cdot C$ 'dir.

Eşitlik 3.4 aşağıdaki şekle indirgenebilir:

$$\frac{1}{UA} = \frac{1}{U_i A_i} = \frac{1}{U_o A_o} = R = \frac{1}{h_i A_i} + \frac{\ln(d_o/d_i)}{2\pi k L} + \frac{1}{h_o A_o} \quad (3.5)$$

Çift borulu ısı değıştiriciler için ısı akatırım eşitliği eşitlik (3.6) ile verilmektedir (Çengel 2010)

$$\dot{Q} = UA\Delta T_{LM} \quad (3.6)$$

Ayrıca soğuk ve sıcak akışkan tarafından aktarılan ısı miktarları Eş.(3.7) ve(3.8) yardımı ile hesaplanmaktadır.

$$Q = \dot{m}_c c p_c (T_{c,çıkış} - T_{c,giriş}) \quad (3.7)$$

$$Q = \dot{m}_h c p_h (T_{h,çıkış} - T_{h,giriş}) \quad (3.8)$$

Burada c ve h alt indisleri sırası ile soğuk ve sıcak akışkanları gösterir.

Bu durumda;

$$\Delta T_{LM} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)} \quad (3.9)$$

3.5.1. Wilson-Plot yöntemi

Isı transferi deneylerinde tüm ısı aktarım katsayısı Eş.(3.6) yardımı ile hesaplanabilir. Bu şekilde nanoakışkan ve saf su durumundaki tüm ısı aktarım katsayıları mukayese edilebilir. Bunun yanında nanoakışkanlara ait taşınım katsayısı hesaplamaları için Wilson-Plot yöntemi kullanılmıştır. Eş.(3.5)'de verilen denklemde h_i iç tarafa ait taşınım katsayısı (nanoakışkan tarafı) h_o ise ısıtma amaçlı kullanılan ve ısı değiştiricide ki dairesel borunun sınırladığı halkasal alanda akan akışkan olarak suya ait taşınım katsayısıdır. Isı transferi ölçümlerinde sıcak akışkanın, diğer bir ifade ile suyun, giriş sıcaklığı ve debisi sabit tutulmuştur. Bundan dolayı h_o yaklaşık olarak sabit alınabilir. Eğer h_o 'nun değeri bilinirse Eş.(3.5) yardımı ile h_i hesaplanabilir. h_o hesaplanmasında literatürde verilen korelasyonlar kullanılabilir. Bunun için kullanılabilir yöntemlerden biri borusal akış için literatürde verilen korelasyonları, (Dittus-Boelter vb.) kullanmaktır. Ancak eş merkezli halkasal alanda akış için yaygın olarak kullanılan korelasyonlar Çizelge 3.2'de incelendiğinde taşınım katsayısının boru çapları oranına, d_o/D_i bağlı olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı bu çalışmada modifiye Wilson-Plot yöntemi uygulanmıştır.

Çizelge 3.2. Eş merkezli halkasal alanda akış için ısı transferi korelasyonları

	Eşitlik	Şartlar	Referans
Dittus-Boelter	$Nu = 0,023Re^{0,8}Pr^b$ $b = \begin{cases} 0,3 & \text{soğutulan akışkan} \\ 0,4 & \text{ısıtılan akışkan} \end{cases}$	$0,7 \leq Pr \leq 160,$ $Re \geq 10000,$ $L/D \geq 10$	(Tosun 2002)
Sieder-Tate	$Nu = 0,027Re^{0,8}Pr^{1/3} \left(\frac{\mu_f}{\mu_w} \right)^{0,14}$	$0,7 \leq Pr \leq 160,700,$ $Re \geq 10000,$ $L/D \geq 10$	(Holman 2009)
Nusselt	$f = [(1,82 \log Re - 1,64)]^{-2}$ $Nu = 0,036Re^{0,8}Pr^{1/3} \left(\frac{d}{L} \right)^{0,055}$	$10 < L/d < 400$	(Tosun 2002)
Whitaker	$Nu = 0,015Re^{0,83}Pr^{0,42} \left(\frac{\mu_f}{\mu_w} \right)^{0,14}$	$0,48 \leq Pr \leq 592,$ $2300 \leq Re \leq 10000,$ $0,44 \leq \mu_f/\mu_w \leq 2,5$	(Tosun 2002)

Wilson Plot yöntemi için detaylı bilgi ilgili kaynaklardan elde edilebilir (Jos'e *et al.* 2007). Aşağıda yöntemin uygulanışı kısaca açıklanmıştır.

Eş.(3.5)'de eğer sıcak akışkana ait özelliklerin sabit olduğu kabul edilirse, akış hızı ve akışkan giriş sıcaklığı sabit olduğundan denklem aşağıda verilen şekle dönüşür.

$$R_{top} = \frac{1}{h_i A_i} + C_1 \quad (3.10)$$

İç borudaki türbülanslı akış için ısı transferi eşitliği eşitlik 3.11'deki gibi ifade edilebilir.

$$h_i = C_0 \left(\frac{k}{d_i} \right) Re^a Pr^{0,3} \quad (3.11)$$

Eşitlik 3.10 ve 3.11 birleştirilirse;

$$R_{top} = C_2 \frac{1}{Re^a} + C_1 \quad (3.12)$$

elde edilir. Burada C_1 ve C_2 sabitlerdir. Eşitlik (3.12)'de R_{top} $1/Re^a$ karşı grafik edildiğinde eğim C_2 eksenini kestiği nokta ise C_1 'i vermektedir. C_1 ve C_2 sabitleri yardımı ile h_o , h_i ve C_o değerleri aşağıdaki ifadeler ile hesaplanır (Jos'e *et al.* 2007).

$$h_o = \frac{1}{(C_1 - R_w)A_o} \quad (3.13)$$

$$h_i = \frac{Re^a}{C_2 A_i} \quad (3.14)$$

$$C_o = \frac{1}{C_2 \left(\frac{k_i}{d_i}\right) Pr^{0,3} A_i} \quad (3.15)$$

Düz borular içerisinde a değeri 0,7-0,9 arasında değişir. Regrasyon yapabilmek için a 'ya bu değerler arasında bir ilk değer verilerek işlemlere devam edilir. Eşitlik 3.12 düzenlenirse;

$$\ln\left(\frac{1}{(R_{top} - C_1)}\right) = \ln\left(\frac{1}{C_2}\right) + a \ln Re \quad (3.16)$$

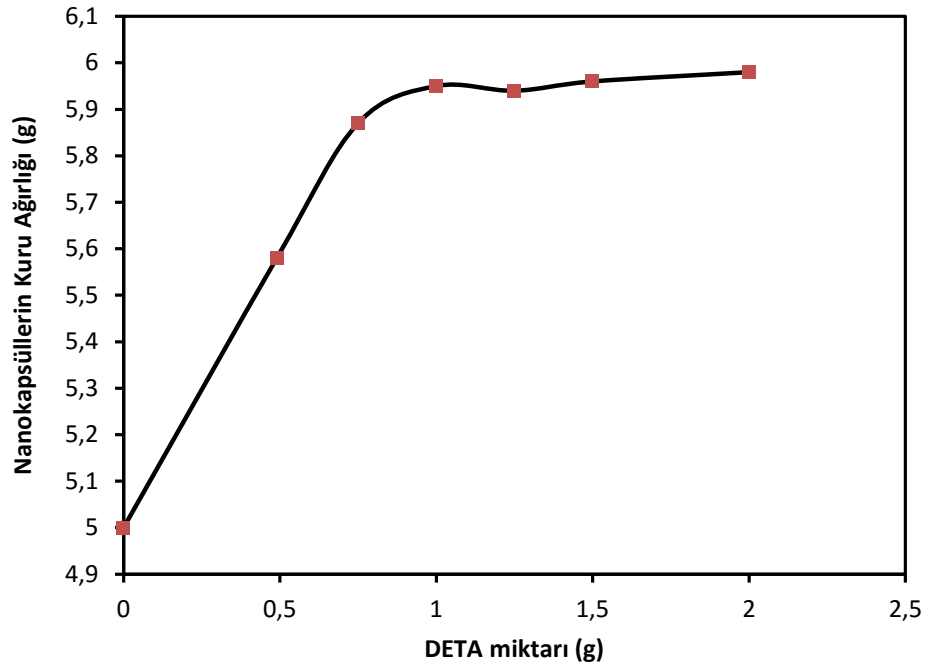
elde edilir. Eşitlik 3.12'de a 'ya bir değer verilerek doğrunun denkleminde C_1 bulunur. C_1 değeri eşitlik 3.16'de kullanılarak a değeri bulunur. Kabul edilen ve bulunan a değerleri birbirlerine yakın çıkıncaya kadar işlem tekrarlanır. Böylece elde edilen a katsayıları yardımı ile h_o ve h_i hesaplanır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

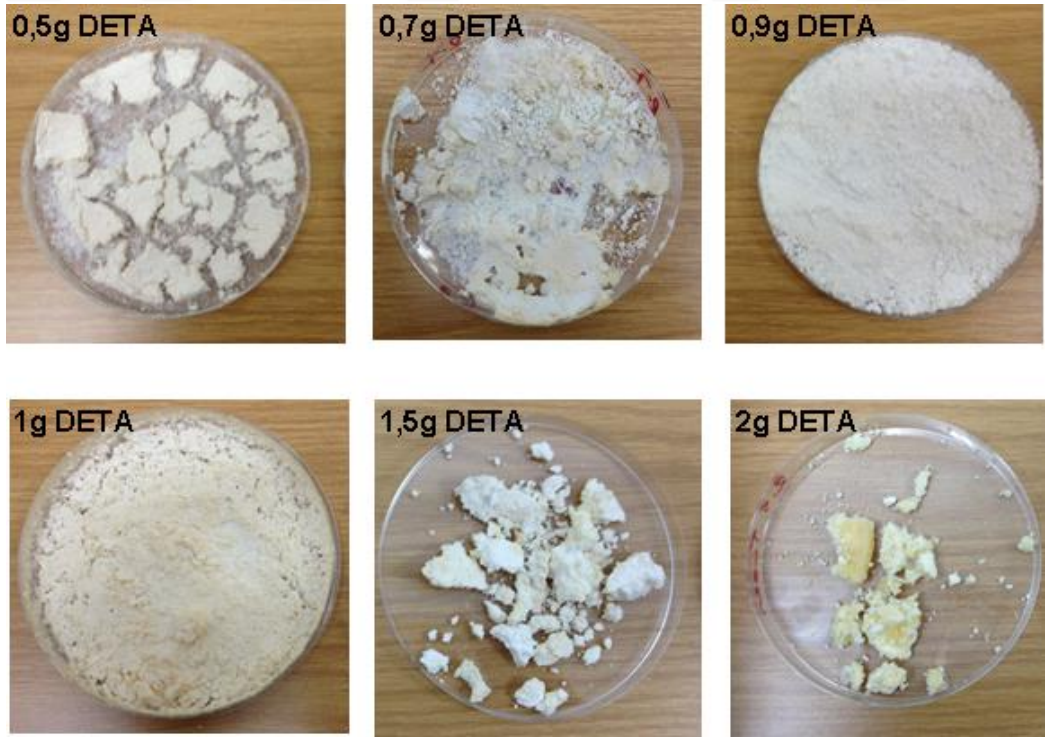
4.1. Nanokapsüllerin Sentezi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

4.1.1. TDI /DETA oranının belirlenmesi

TDI/DETA oranının 1000 rpm karıştırma hızında polimerizasyon üzerine etkisi incelenmiştir. TDI miktarı sabit tutularak DETA miktarı değiştirilmiştir. Oluşan poliüretan miktarının belirlenmesi amacıyla reaksiyon sonucu oluşan ürün içerisindeki suyun ve uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması için kurutulmuş, kurutma işleminin ardından tartılmıştır. Şekil 4.1'de farklı oranlarda DETA kullanılarak elde edilen poliüretan kapsüllere ait kuru ağırlıkları veren grafik verilmiştir. Elde edilen poliüretan nanokapsül örnekleri Şekil 4.2'de fotoğraflanmıştır. Şekil 4.1'de verilen grafikten de görüldüğü gibi DETA miktarı 0,8 g oluncaya kadar DETA miktarı arttıkça kuru ağırlıkta doğrusal olarak artmıştır. 0,8 g'dan sonra 1 g oluncaya kadar yine bir artış görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.2'de ki görüntüde görüldüğü gibi 1 g'ın üzerinde DETA miktarlarında nano kapsüller birbirlerine yapışarak toz halindeki görüntülerinden uzaklaşmaya başlamıştır. Bu belli bir DETA miktarının üzerine çıkıldığı zaman nanokapsüllerin topaklanmaya başladığını ve wax kıvamına sahip olduklarını gösterir. Sonuç olarak TDI/DETA miktarı 3/1 olarak belirlenmiştir.



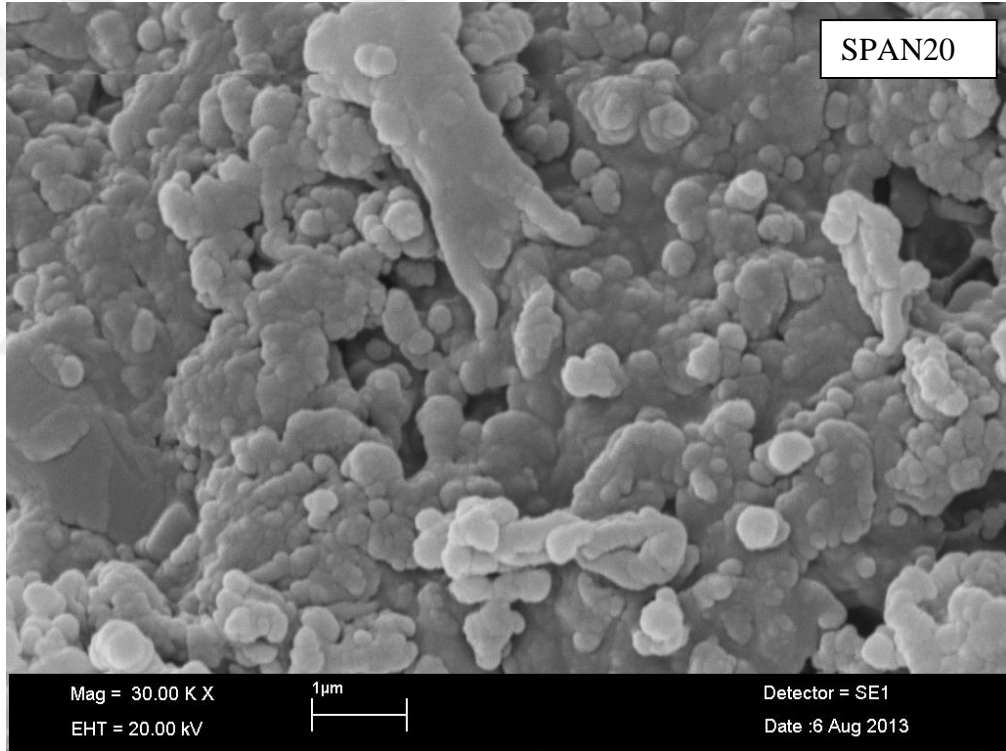
Şekil 4.1. Farklı DETA miktarlarında kapsüllerin kuru ağırlıkları



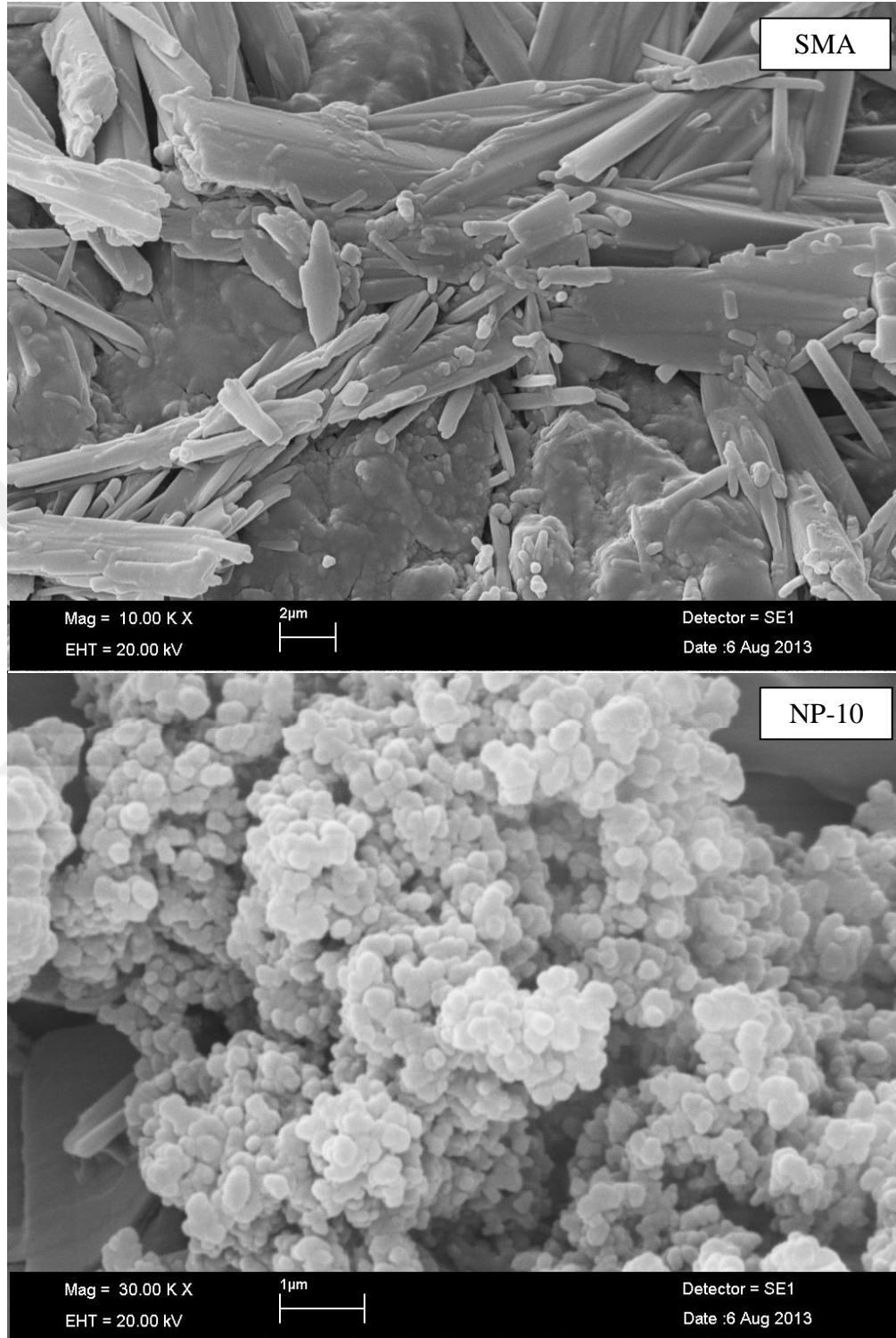
Şekil 4.2. Farklı TDI/DETA oranlarında elde edilen nano kapsüller

4.1.2. Yüzey aktif madde seçimi

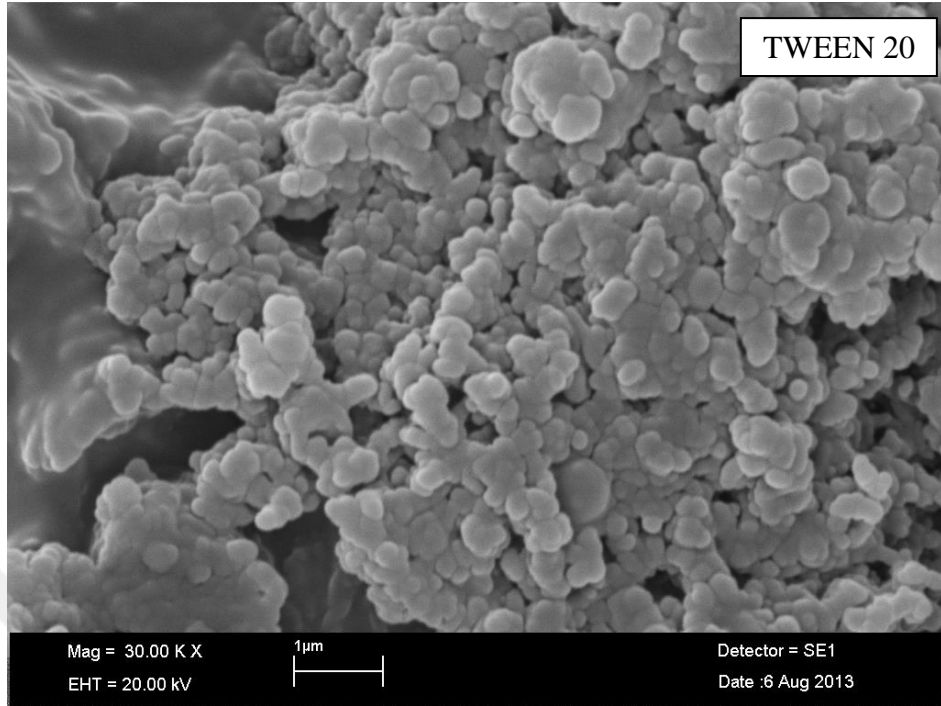
Nanokapsül eldesi için en uygun yüzey aktif madde seçimi için TDI/DETA oranı sabit (3/1) tutularak farklı yüzey aktif maddeler ile deneyler yapılmıştır. SMA, Tween 20, Span 20 ve NP-10 kullanılmıştır. Elde edilen kapsüllere ait SEM görüntüleri Şekil 4.3'de verilmiştir. SMA dışında kullanılan bütün yüzey aktif maddeler ile kapsül üretilmediği fakat en iyi sonucun NP-10 ile alındığı belirlenmiştir ve kapsüller NP-10 kullanılarak sentezlenmiştir.



Şekil 4.3. (devam)



Şekil 4.3. (devam)



Şekil 4.3. Farklı yüzey aktif maddeler ile elde edilen kapsüllerin SEM görüntüleri

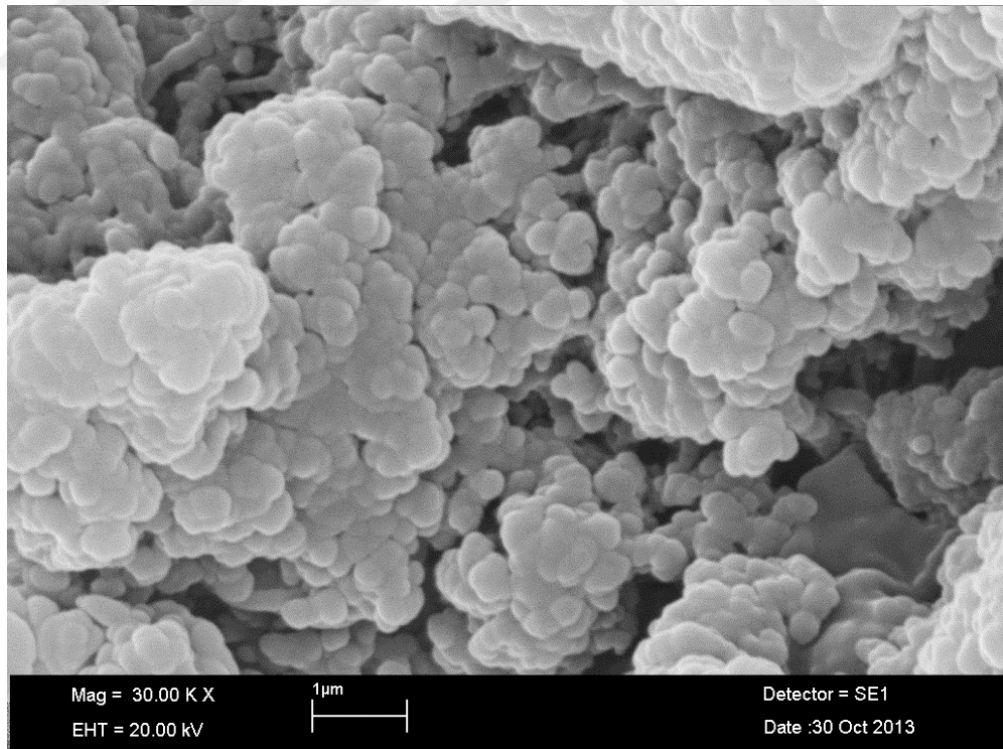
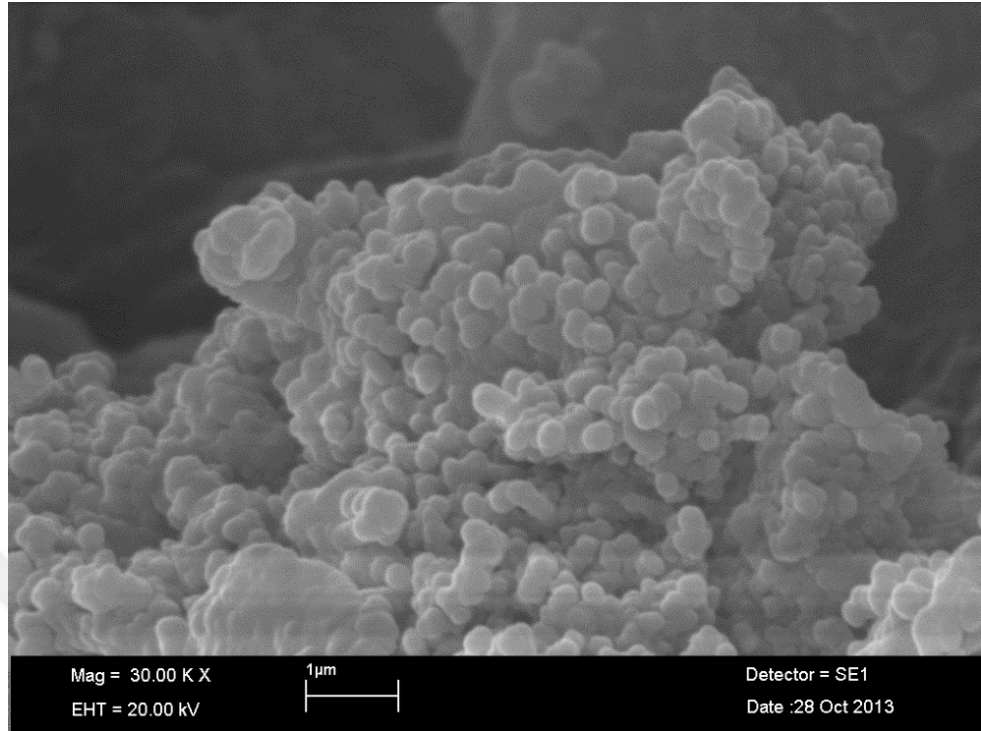
4.1.3. Kapsüllerin boyut analizi

Kapsüllerin yüzey özellikleri ve boyutları SEM analizi ile belirlenmiştir. SEM görüntüleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde ve ODTU merkezi araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Kapsül boyutları üzerinde karıştırma hızının doğrudan etkisi vardır. Ayrıca kurutma ve yıkama koşulları da topaklanma üzerinde etkilidir. Kullanılan kimyasalların miktarı da kapsül boyutunu etkileyen bir diğer parametredir. Çizelge 4.1’de verilen deney koşullarında deneyler yapılmış ve bu şekilde sentezlenen kapsüllere ait SEM görüntüleri Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de verilmiştir. deneylerde hem manyetik karıştırıcı hem de mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Fakat en düzgün kapsüller manyetik karıştırıcı ile elde edildiği için kapsül üretiminde manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

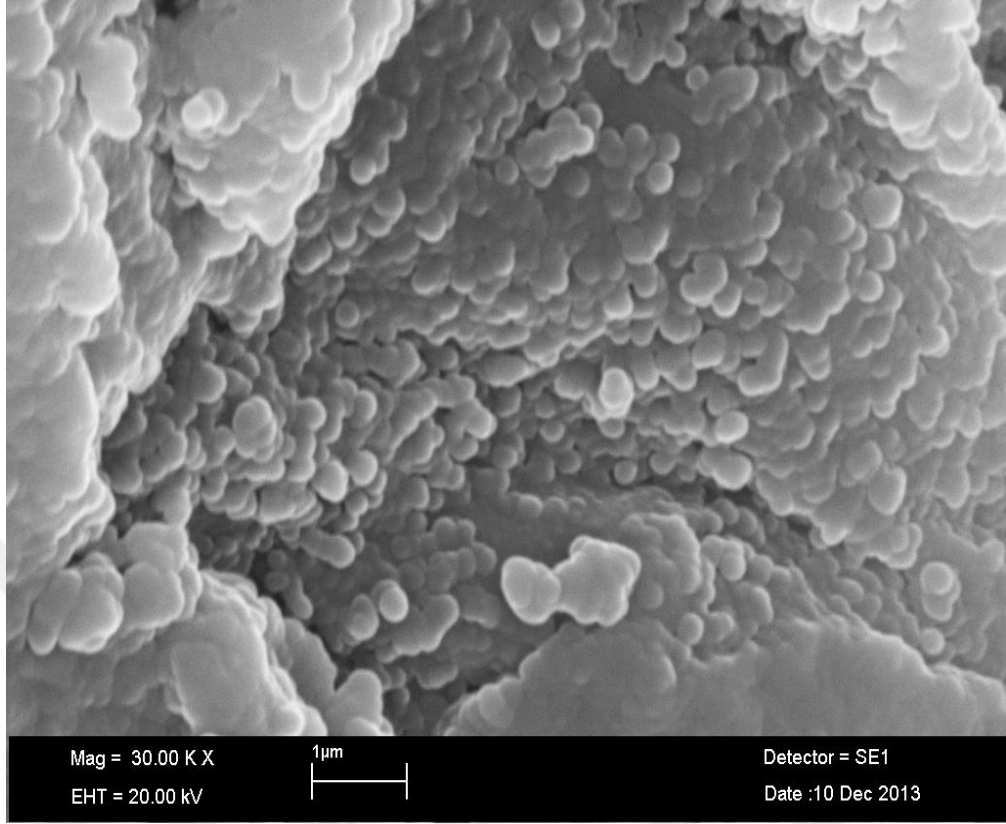
Çizelge 4.1. Kapsül üretim koşulları

Koşullar	Karıştırma Hızı (rpm)	Kurutma Süresi (saat)	Yıkama Suyu Sıcaklığı (°C)
1	1000	48	Oda sıcaklığı (25°C)
2	1500	72	40 (°C)

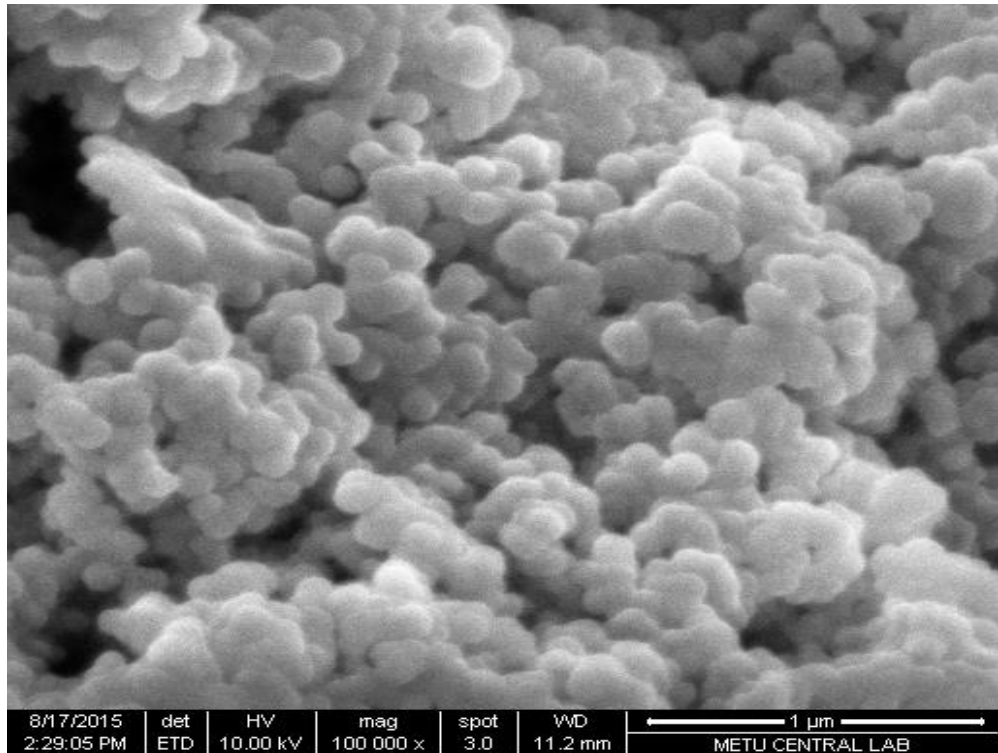
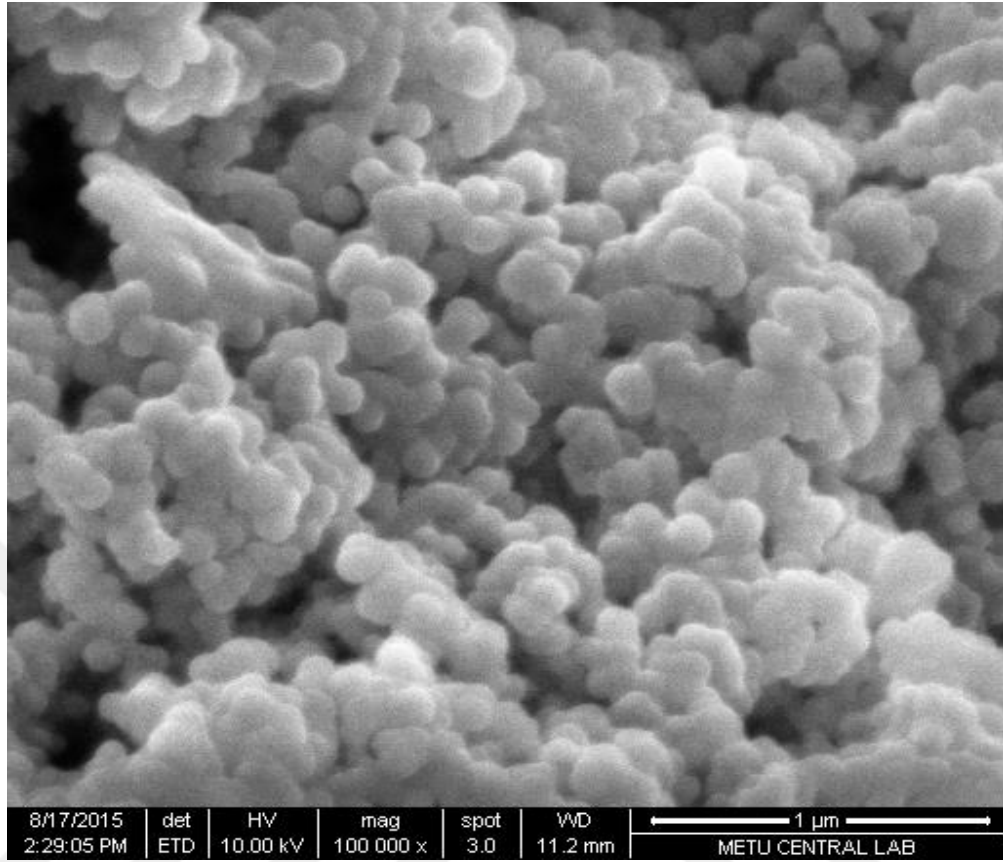
Çizelge 4.1'den görüldüğü üzere, 1. koşullarda üretilen nano kapsüller için deney koşulları; karıştırma hızı 1000 rpm, kurutma süresi 48 saat ve yıkama suyu sıcaklığı oda sıcaklığı şeklindedir. İyileştirme koşullarında nano kapsüller 1500 rpm karıştırma hızı, 72 saat kurutma süresi ve 40°C yıkama suyu koşullarında üretilmiştir. Kapsül sentezi iki farklı fazın emülsiyonuna dayandığı için karıştırma şekli ve hızı önemli bir faktördür. Manyetik karıştırma ile karıştırma hızı 1000 rpm'den 1500 rpm artırıldığında daha düzgün kapsüller elde edildiği görülmektedir. Böylece daha küçük boyutlu ve topaklanma miktarı daha düşük nano kapsüller elde edilmiştir. İlk koşullarda kapsül boyutları 115-365 nm aralığındadır ve ortalama kapsül boyutu 225 nm'dir. İyileştirme yapıldıktan sonra ise elde edilen nano kapsüller 55-165 nm aralığındadır ve ortalama kapsül boyutu 100 nm'dir.



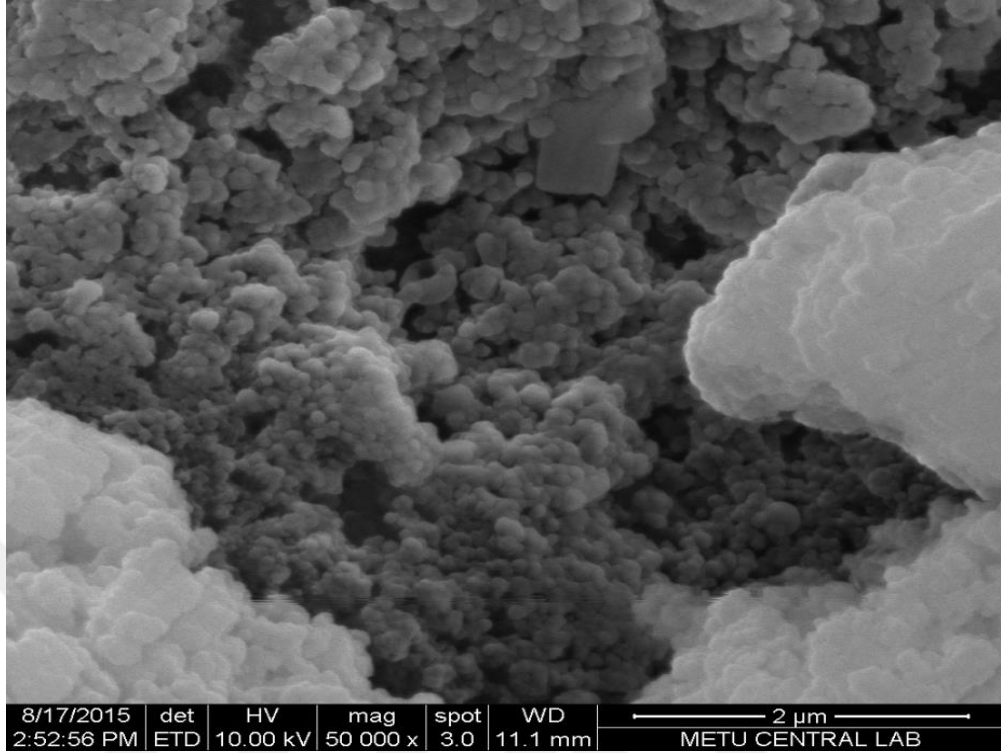
Şekil 4.4. (devam)



Şekil 4.4. 1000 rpm’de koşullarda üretilen nano kapsüllere ait SEM görüntüleri



Şekil 4.5. (devam)

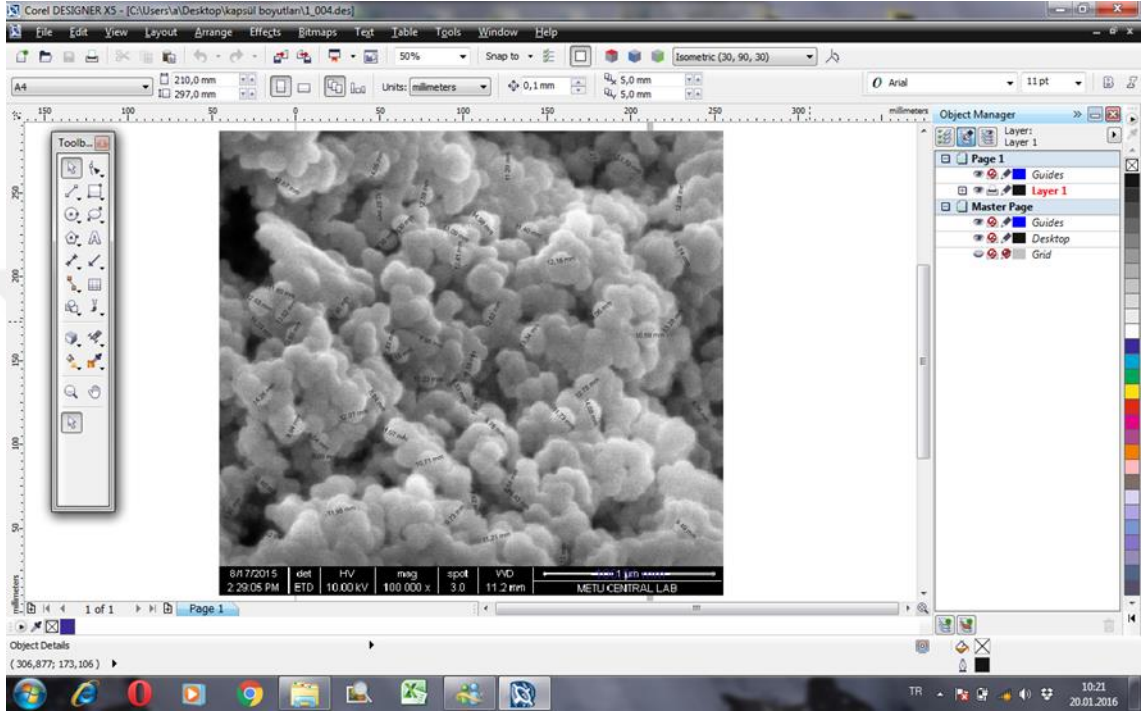


Şekil 4.5. 1500 rpm’de üretilen nano kapsüllere ait SEM görüntüleri

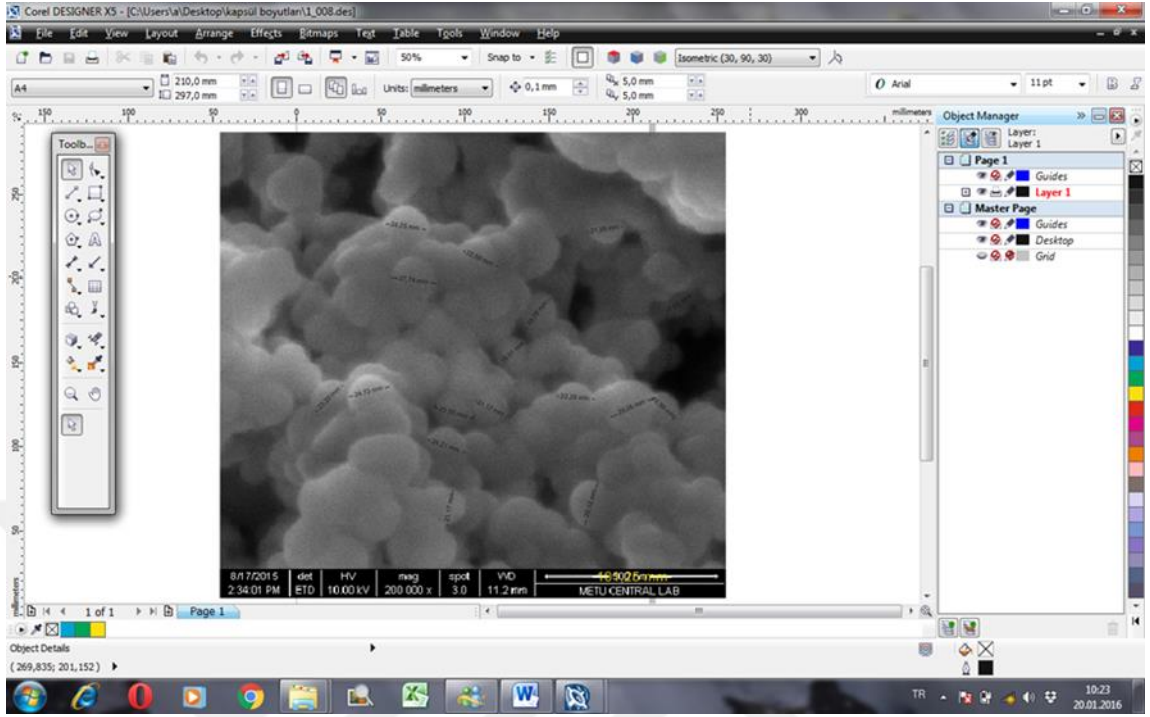
SEM görüntülerinden elde edilen kapsül boyutları ticari bir program yardımı ile belirlenmiştir. Her iki koşul için nanokapsül boyutu sayımlarının yapıldığı programa ait ekran görüntüleri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Programda sem görüntüsü büyütülerek mikrometre ölçeği daha büyük bir ölçeğe (mm ölçeği) oturtulmuş kapsül çapları belirlendikten sonra mm olan çaplar mikrometreye dönüştürülmüştür. Program yardımıyla yaklaşık 200 adet nanokapsülün çapları belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da grafiksel olarak gösterilmiştir. Ortalama kapsül boyutu eşitlik 4.1 kullanılarak belirlenmiştir.

$$d_{ort} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (4.1)$$

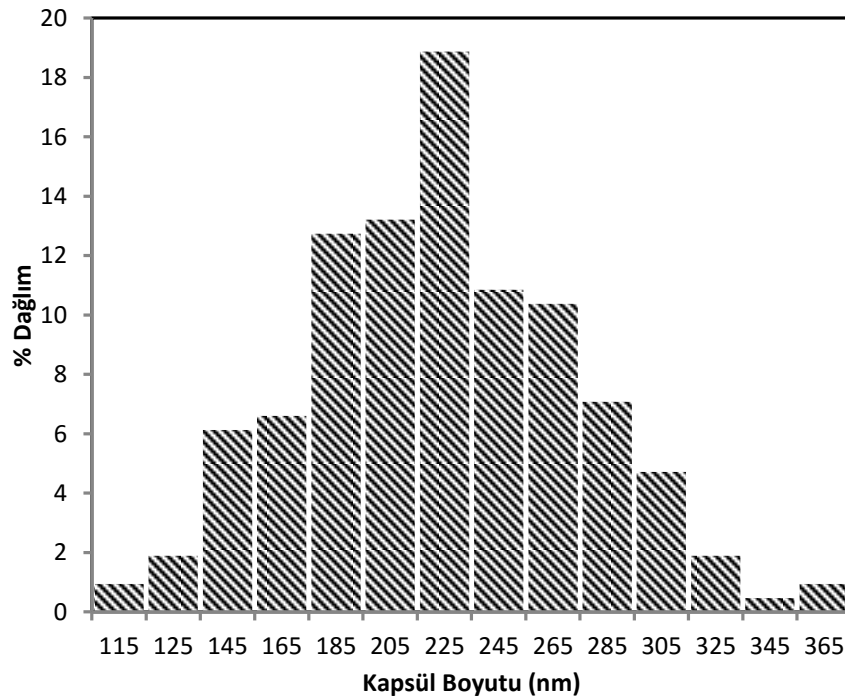
Şekil 4.8’de 1000 rpm karıştırma hızında üretilen nanokapsüllerin ortalama kapsül çapı 225 nm, Şekil 4.9’da 1500 rpm karıştırma hızında üretilen nanokapsüllerin ortalama kapsül çapı 100 nm olarak belirlenmiştir.



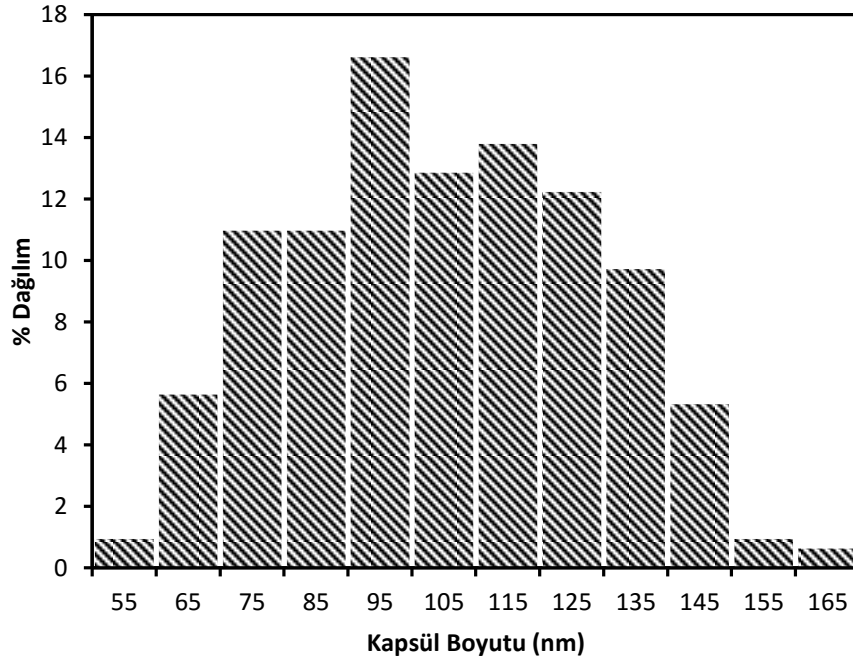
Şekil 4.6. 1000 rpm’de elde edilen nano kapsüllerin çapları



Şekil 4.7. 1500 rpm’de elde edilen nano kapsüllerin çapları

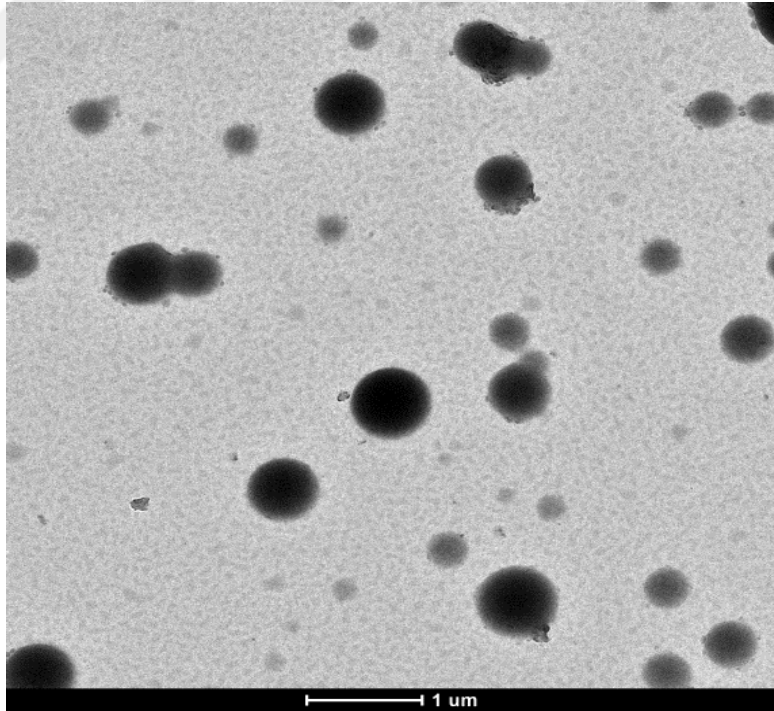
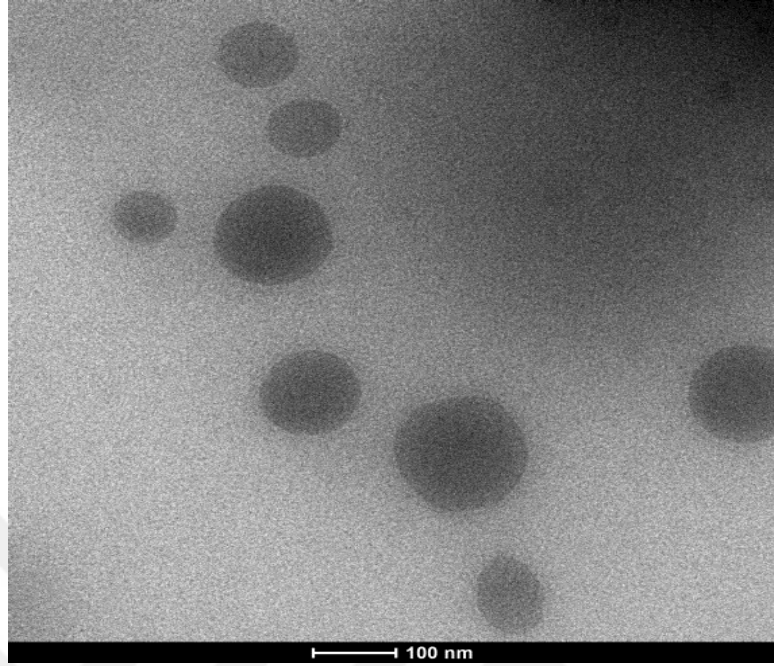


Şekil 4.8. 1000 rpm’de elde edilen kapsüllerin boyut dağılımı

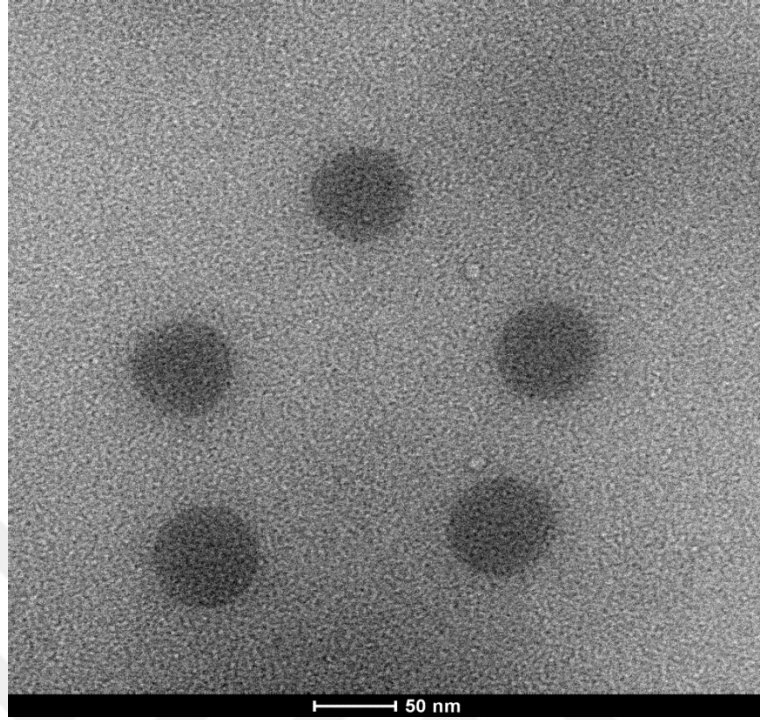


Şekil 4.9. 1500 rpm’de elde edilen kapsüllerin boyut dağılımı

Ayrıca nanokapsüller TEM görüntülemesi yardımı ile bir süspansiyon içerisinde görüntülenmiştir. Şekil 4.10’da kapsüllere ait TEM görüntüleri yer almaktadır. TEM görüntülerinden de elde edilen kapsüllerin büyük oranda küresel yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca büyük taneciklerin yüzeyinde daha küçük taneciklerin topaklaşma eğilimi de görülmektedir.



Şekil 4.10. (devam)

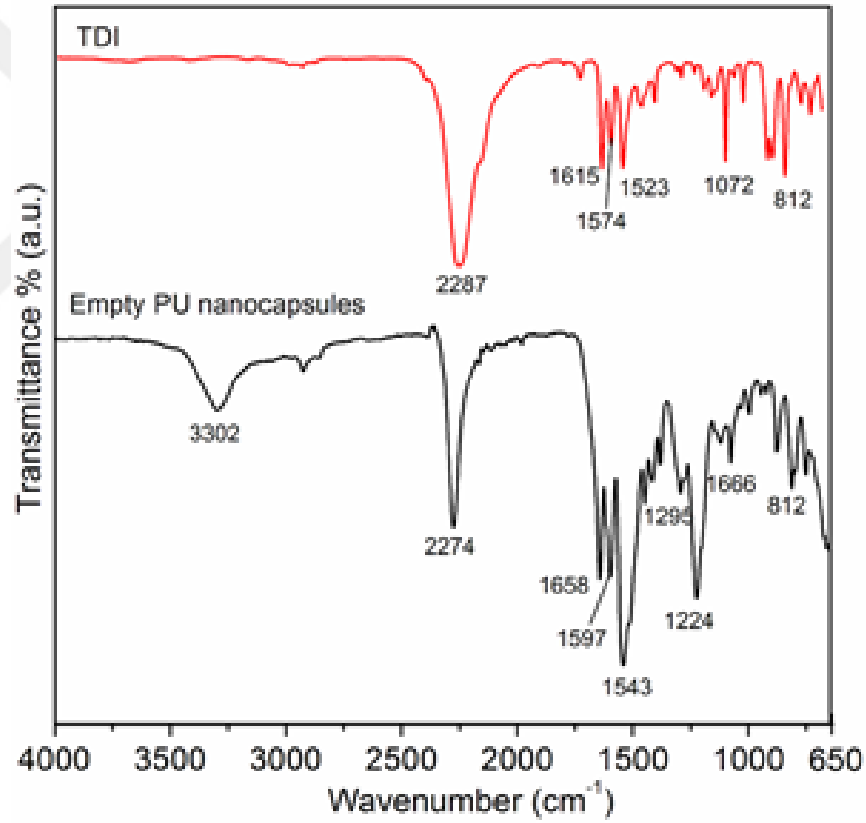


Şekil 4.10. Kapsüllere ait TEM görüntüleri

4.1.4. Kapsüllerin FT-IR analizi

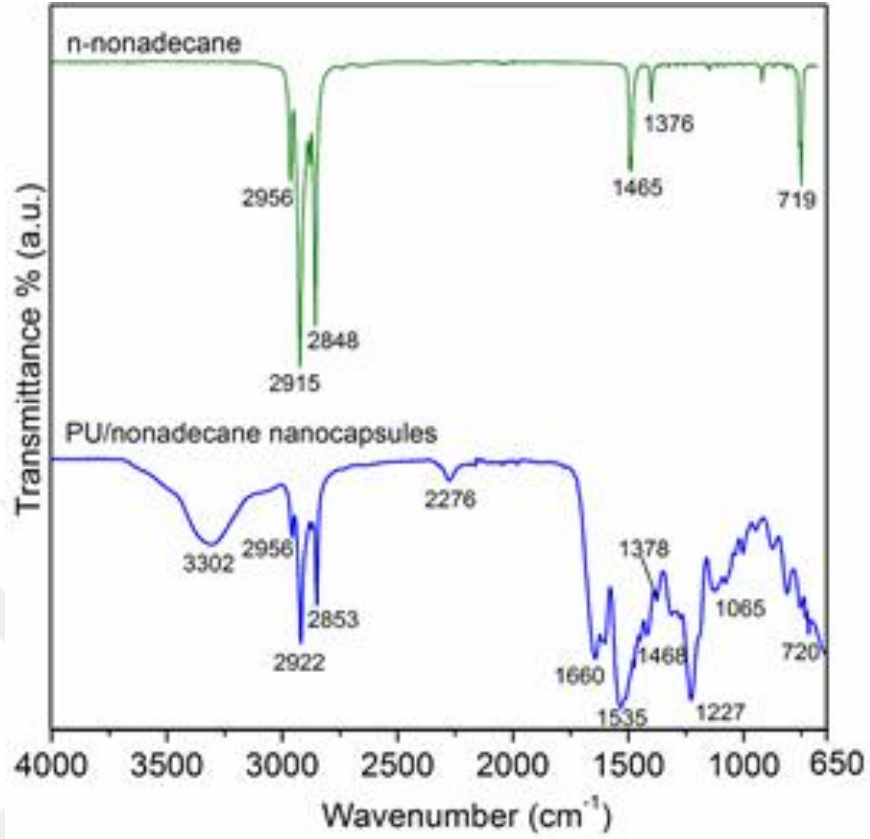
FT-IR analizi elde edilen kapsüllerin kabuğunun kimyasal içeriğinin belirlenmesi için yapılmıştır. FT-IR analizi yardımı ile kabuk malzemesinin bileşenleri, nanokapsüllerin içeriği ve TDI'nın gerçek reaksiyon derecesi belirlenmiştir. Şekil 4.11'de boş yani nonadecan içermeyen ve n-nonadecan içeren kapsüllere ait FT-IR spektrumları gösterilmiştir. TDI'a ait spektrumlar karakteristik olarak TDI'nın isonat gruplarına (-NCO) ait karakteristik pikler olan 2287 cm^{-1} , 1574 ve 1523 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. Bu durum reaksiyona girmemiş TDI'nın isonat (-NCO) gruplarının bulunduğunu göstermektedir. 812 , 1224 , 1295 , 1543 , 1597 , 1643 , 2274 ve 3302 cm^{-1} boş Poliüretan kapsüllere ait karakteristik piklerdir. Boş kapsüle ait spektrumlarda 2274 , 1543 - 1597 cm^{-1} pikleri TDI'nın reaksiyona girmeden kalan isonat gruplarıdır. 3302 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşimine ve 1533 cm^{-1} N-H eğilme titreşimine ait pikler üretan bağının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, 1643 cm^{-1} 'de PU'nın karbonil grubundan (-CO) gelen ve 1066 cm^{-1} 'de ester grubuna (C-O=C) ait pikler nanokapsüllerde üretan bağının

bulduğunu doğrulamaktadır. Bu sonuç nanokapsüllerin kabuk yapısının poliüretan olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan Şekil 4.11 b’de n-nonadekanın FTIR spektrumunda 2956, 2915 ve 2848 cm^{-1} ’de gözlenen pikler C–H gerilme pikleri ve 1465, 1376 ve 719 cm^{-1} ’de gözlenen pikler ise n-alkanlar için karakteristik piklerdir. N-nonadekan ve PU/nonadekan nanokapsüllerinin FTIR spektrumları mukayese edildiğinde PU/nonadekan nanokapsüllerinin n-nonadekan ve PU’ya ait pikleri içerdiği açıkça görülmektedir. PU/nonadekan nanokapsüllerinin spektrumunda gözlenen n-nonadekana ait spesifik pikler PU nanokapsüller içerisinde n-nonadekanın başarılı bir şekilde hapsedildiğini gösterir.



(a)

Şekil 4.11. (devam)

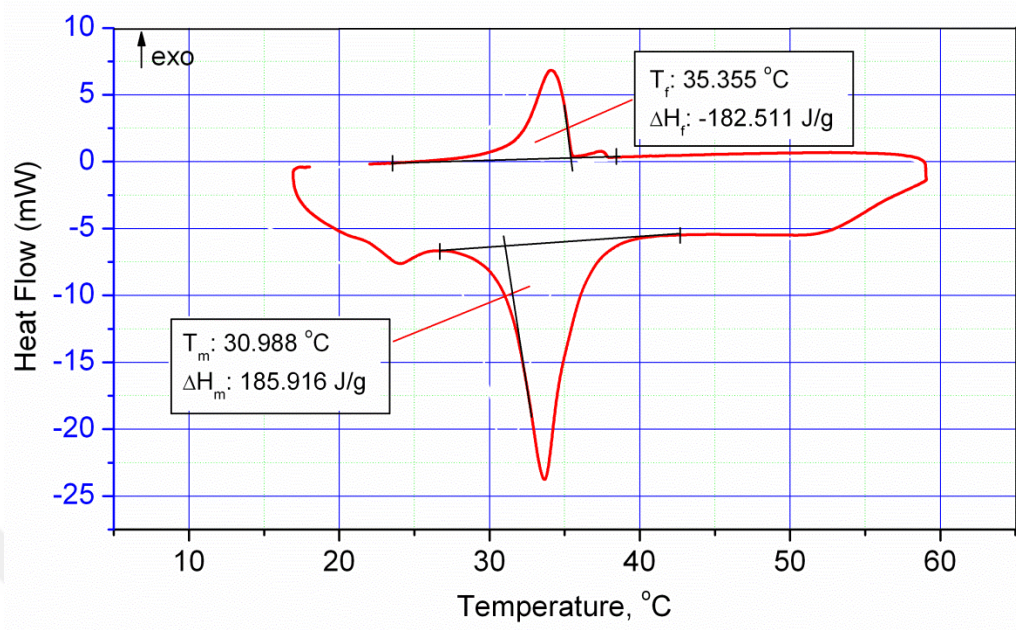


(b)

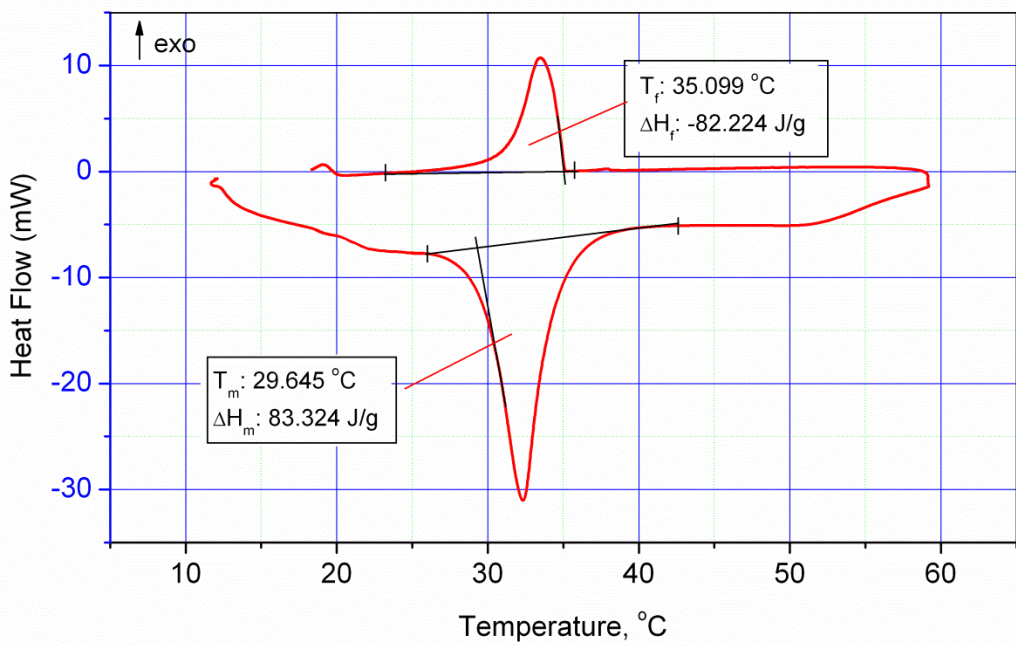
Şekil 4.11. Poliüretan FT-IR spektromları

4.1.5. Kapsüllerin DSC analizi

Saf nonadekan ve PU/nonadekan'ın erime-katılma sıcaklıkları ve faz değişim entalpileri DSC analizleriyle belirlendi. DSC analizleri 5-10 mg numune kullanılarak 5°C/dak ısıtma ve soğutma hızında argon atmosferinde gerçekleştirildi. Sonuçların güvenilirliği açısından her bir DSC ölçümü 2 kez tekrarlandı. 1000 rpm karıştırma hızı için elde edilen DSC termogramları sırasıyla Şekil 4.12-4.13'de gösterilmiştir. Bu DSC termogramlarından erime ve katılma sıcaklıkları n-nonadekan için 30.9 ve 35.4°C, PU/nonadekan için 29.6 ve 35.1°C, olarak belirlenmiştir. Erime ve katılma gizli ısıları n-nonadekan için 185.8 ve 182.5 J/g, PU/nonadekan için 83.3 ve 82.2 J/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.12. N-nonadecan'a ait DSC eğrileri



Şekil 4.13. Nanokapsüllere ait DSC eğrileri

Nanodekan'ın kapsüllenme oranı ise eşitlik 4.2 yardımıyla belirlenmiştir. Nonadecan içeren poliüretan nanokapsüllerin bileşimi %55 olarak bulunmuştur. Ayrıca eğri

üzerinde 2-25°C arasında yer alan ikinci pik nonadekanın nkatı-katı geçişinden kaynaklanmaktadır.

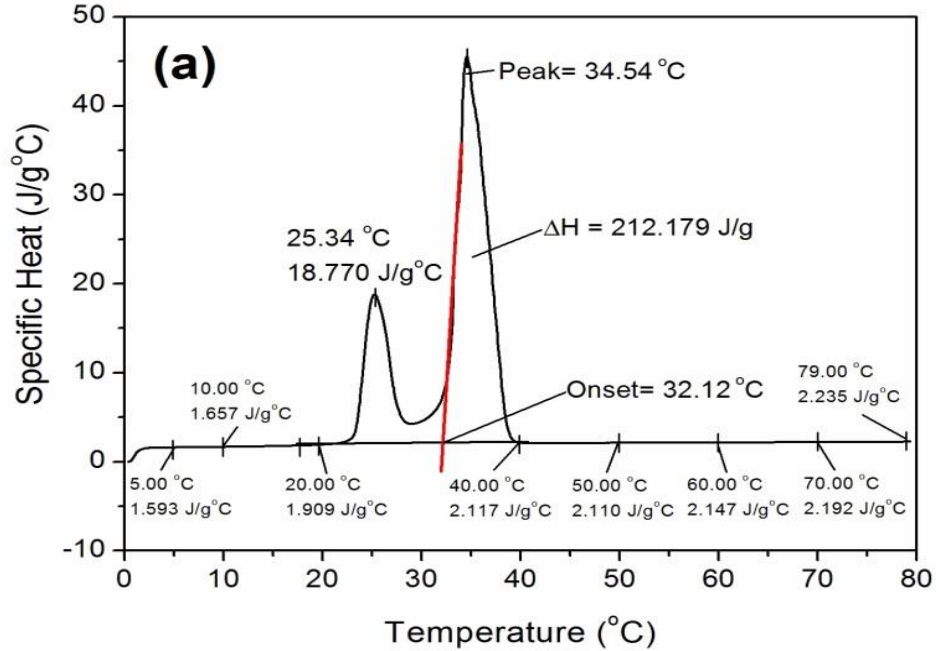
$$\% n - nonadekan(W) = \frac{\Delta H_{NFDM}}{\Delta H_{FDM}} \times 100 \quad (4.2)$$

Burada;

ΔH_{NFDM} = FDM içeren nanokapsülün erime gizli ısısı J/g^{-1}

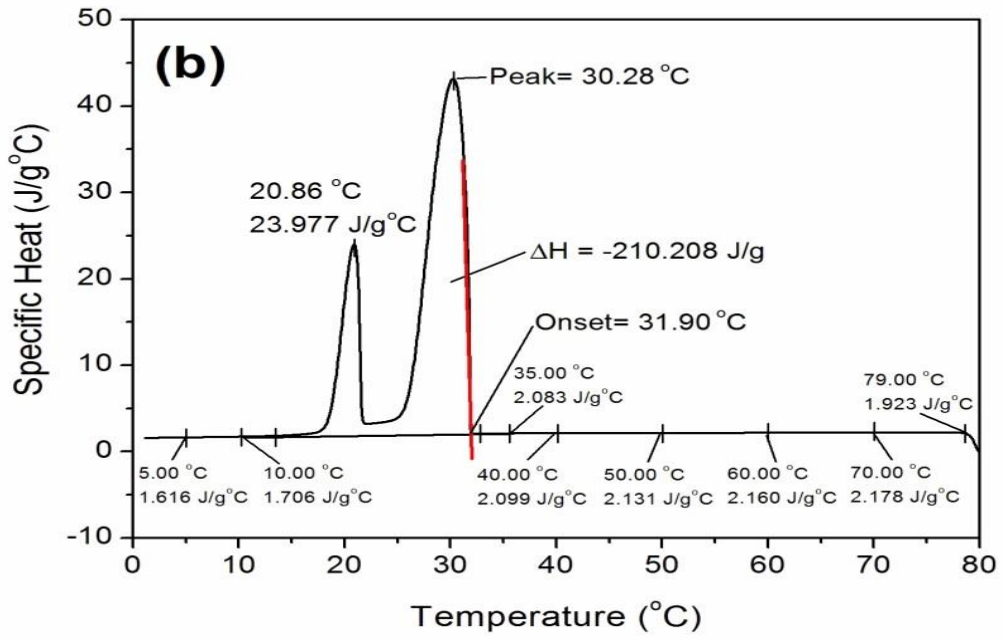
ΔH_{FDM} = n-nonadecanın erime gizli ısısı J/g^{-1} 'dir.

Saf n-nonadekan'a ve 1500 rpm karıştırma koşullarında elde edilen PU/nonadekan nanokapsüllere ait DSC eğrileri ise sırası ile Şekil 4.14'de ve 4.15'de verilmiştir.



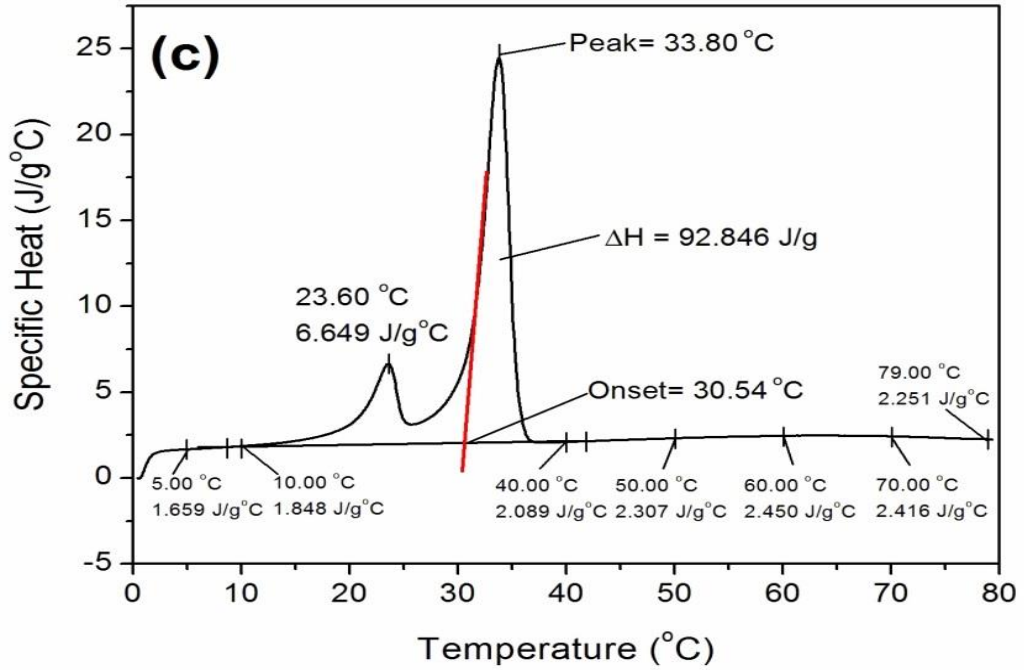
a) Isıtma

Şekil 4.14. (devam)



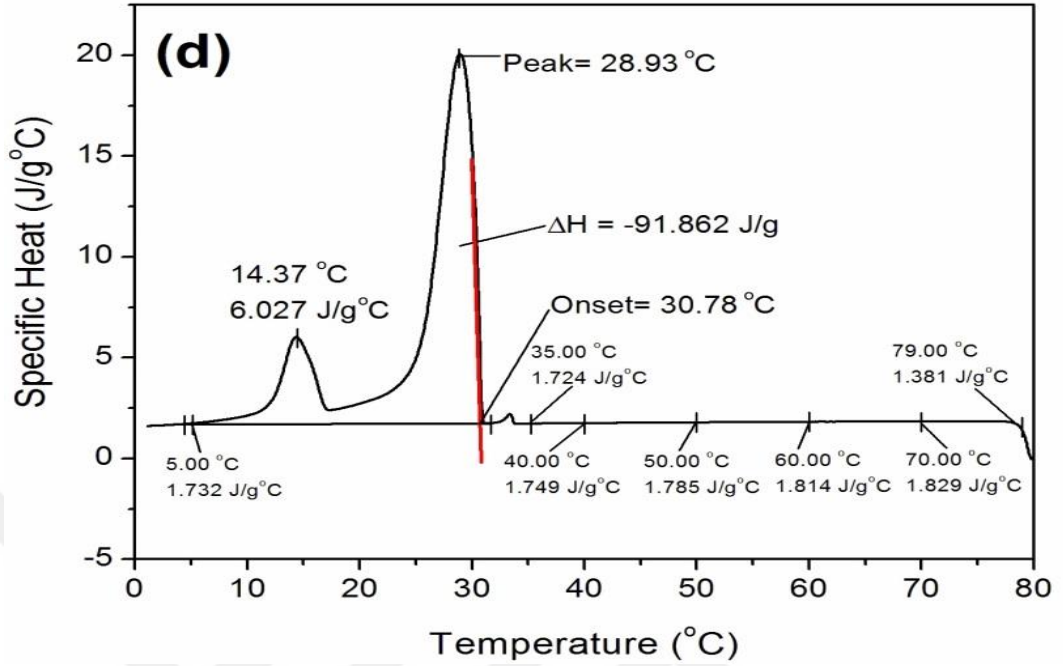
b)soğutma

Şekil 4.14. N-nonadecan'ın DSC eğrileri



a) Isıtma

Şekil 4.15. (devam)



b)soğutma

Şekil 4.15. Nanokapsüllere ait DSC eğrileri

Benzer şekilde Eşitlik 4.2 kullanılarak kapsülleme oranı hesaplanmıştır ve sonuç %44 olarak elde edilir. İkinci koşullarda farklı bir markaya ait n-nonadecan kullanılması sebebi ile Şekil 4.13’de yer alan n-nonadecan’a ait erime ve donma gizli ısıları değerleri daha önce elde edilen değerlerden farklı çıkmıştır. Fakat FDM’nin kapsülleme miktarında pek değişim olmamıştır. Kapsül boyutu küçüldükçe kapsüllerin faz değiştiren malzemeyi kapsülleme oranları da düşmüştür.

4.2. Nanoakışkanların Hazırlanması ve Özelliklerinin Belirlenmesi

4.2.1. Nanoakışkanların hazırlanması

Su bazlı ve etilen glikol bazlı olmak üzere iki farklı temel akışkan ile nanoakışkanlar hazırlanmıştır. Su bazlı nanoakışkanlara destekleyici olarak yüzey aktif madde eklenmiştir. Etilen glikol bazlı nanoakışkanlara ise herhangi bir malzeme ilave

edilmeden nanoakışkanlar hazırlanmıştır. Herbir temel akışkan ile 3 farklı katı oranında hazırlanan nanoakışkanlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

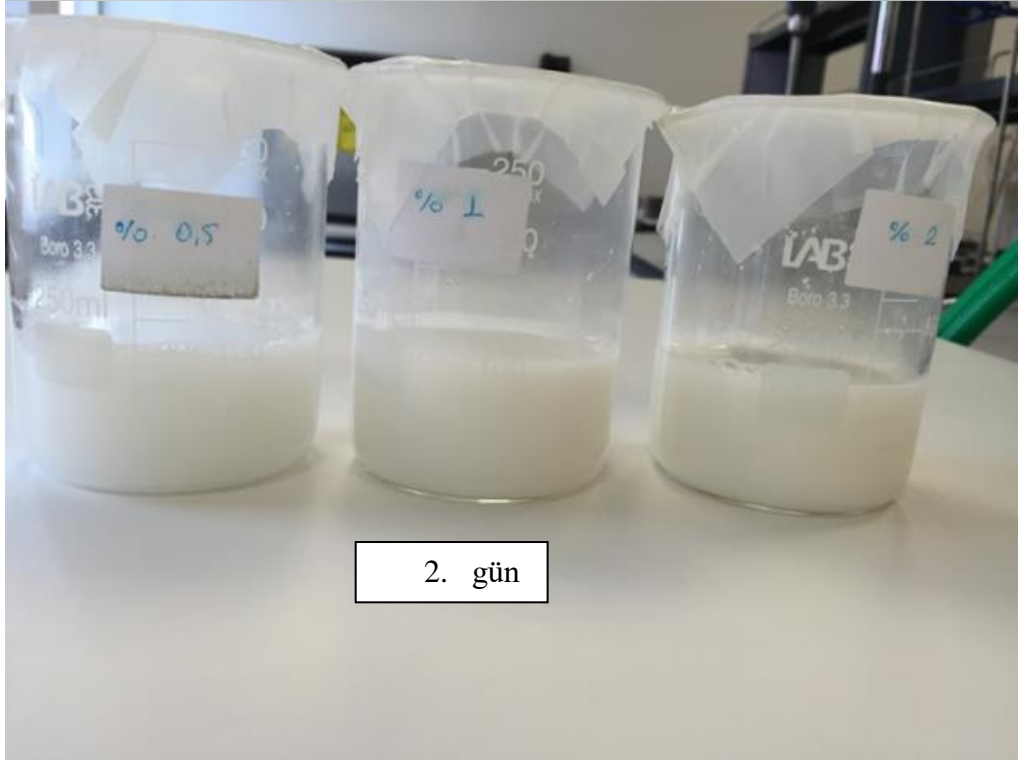
Çizelge 4.2. Nanoakışkanların adlandırılması

Temel Akışkan	Adlandırma	Hacim Fraksiyonu	(g/100 mL)
Etilen Glikol	NFE0	0,00	0
	NFE1	0,42	0,5
	NFE2	0,84	1
	NFE3	1,68	2
Su	NFW0	0,00	0
	NFW1	0,42	0,5
	NFW2	0,84	1
	NFW3	1,68	2

Daha önce de belirtildiği gibi nanoakışkanlar ultrasonik banyoda 18 saat bekletilerek hazırlanmıştır. Su bazlı nanoakışkanlar hazırlandıktan sonraki farklı görüntüleri Şekil 4.16’da verilmiştir. Görüntülerden de anlaşılacağı gibi nanoakışkanlar 10. günden sonra çökmeye başlamıştır ve bir ayın sonunda tamamen iki faz halinde ayrılmıştır.

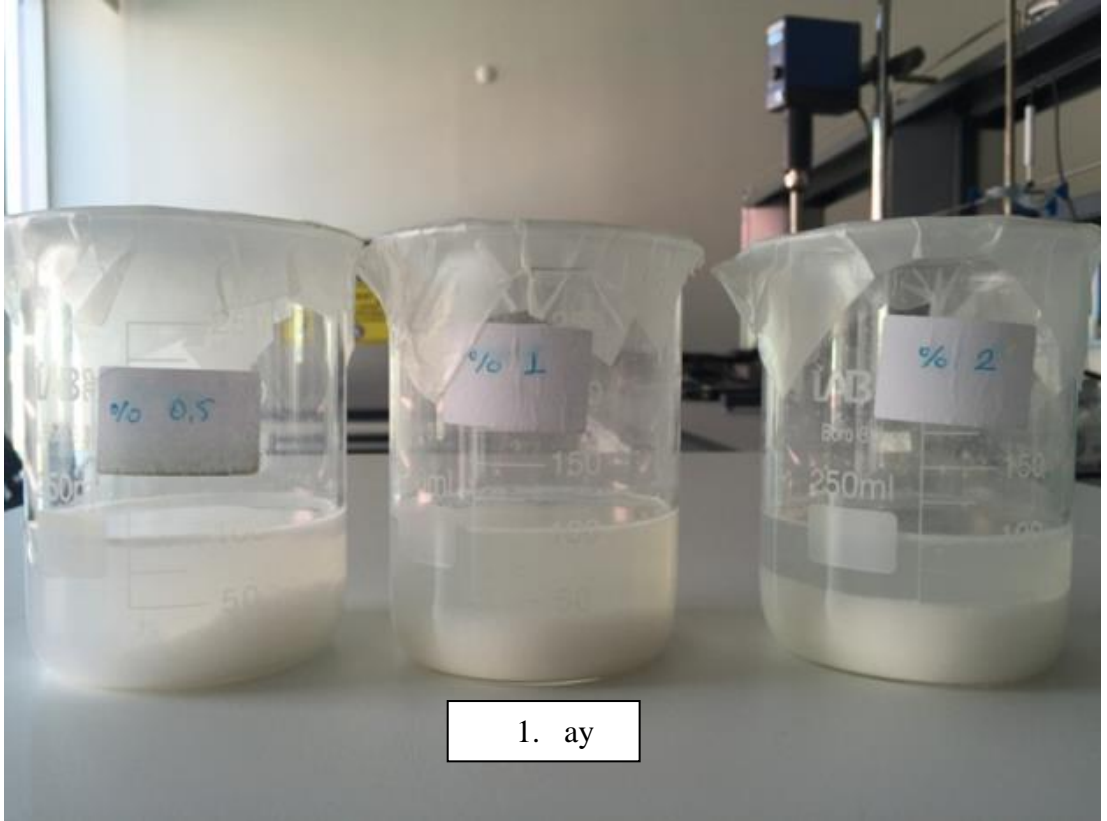
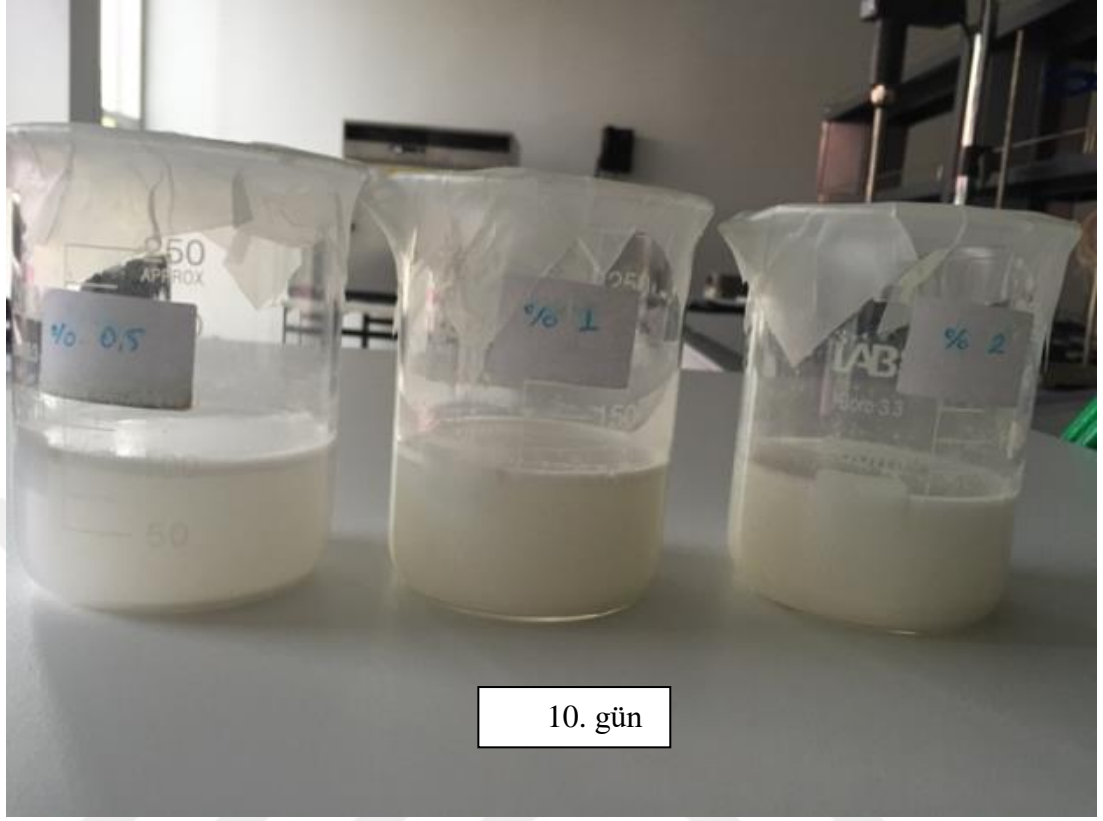


1. gün



2. gün

Şekil 4.16. (devam)



Şekil 4.16. Su bazlı nanoakışkanların görüntüleri

4.2.2. Yoğunluk

Nanokapsüllere ait yoğunluk değeri 1.19 g/cm^3 olarak piknometre yardımıyla ölçülmüştür. Katıların yoğunlukları yardımıyla Eşitlik 3.1 kullanılarak nano akışkanların yoğunlukları belirlenmiştir.

Çizelge 4.3’de su bazlı nanoakışkanlara ait elde edilen yoğunluk değerleri verilmiştir. Burada temel akışkanın yoğunluğu sıvı piknometre yardımı ile deneysel olarak belirlenmiştir ve teorik olarak bütün oranlar için yoğunluklar hesaplanmıştır.

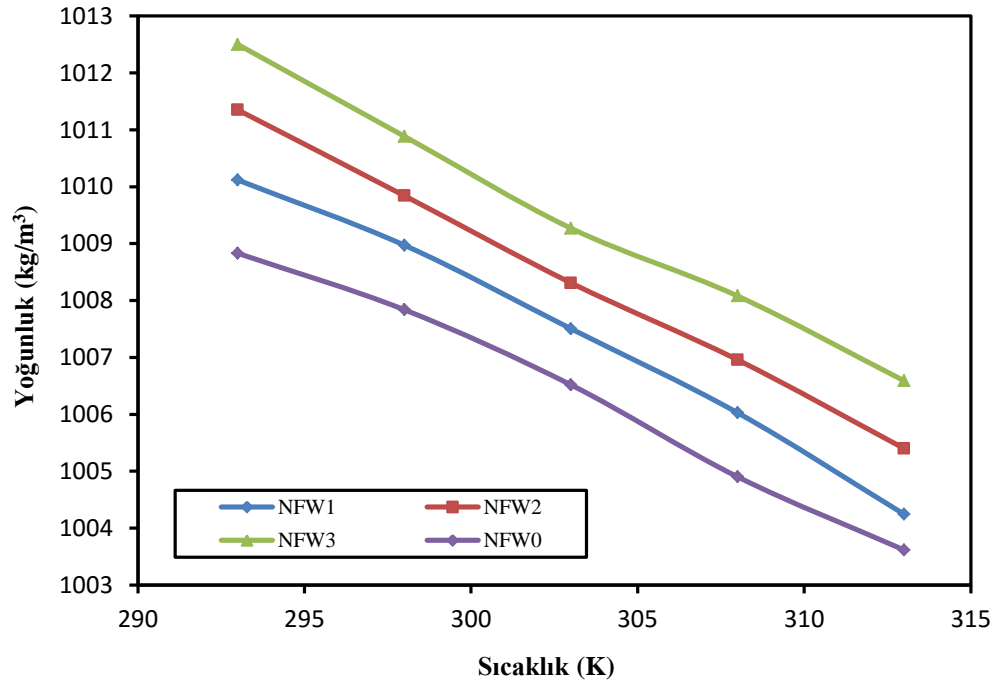
Çizelge 4.3. Teorik olarak hesaplanan yoğunluk değerleri

T (°C)	NFW0 (kg/m ³)	NFW1 (kg/m ³)	NFW2 (kg/m ³)	NFW3 (kg/m ³)
20	1008.8	1009.6	1010.3	1011.9
25	1007.8	1008.6	1009.4	1010.9
30	1006.5	1007.3	1008.0	1009.6
35	1004.9	1005.7	1006.4	1008.0
40	1003.6	1004.4	1005.2	1006.7

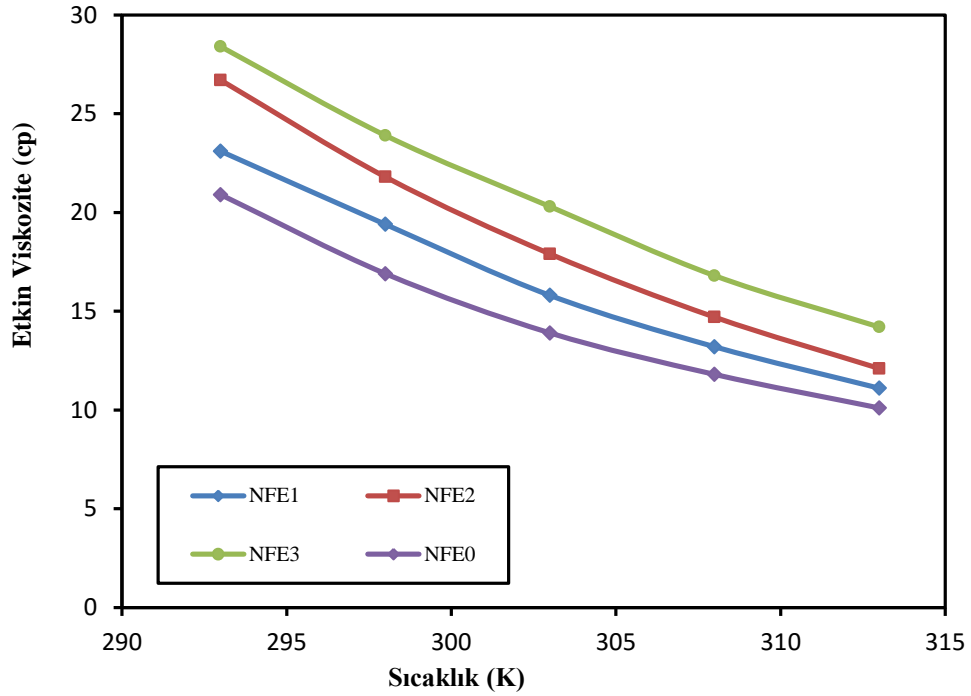
Ayrıca nanoakışkanların yoğunlukları sıvı piknometre kullanılarak da belirlenmiştir. Çizelge 4.4’de etilen glikol bazlı nanoakışkanlara ait yoğunluk değerleri verilmiştir. Şekil 4.17’de ve 4.18’de bu değerler grafik haline getirilerek kendi aralarında kıyaslanmıştır.

Çizelge 4.4. Su bazlı ve etilen glikol bazlı nanoakışkanlara ait elde edilen deneysel yoğunluk değerleri

T (°C)	NFE0 (kg/m ³)	NFE1 (kg/m ³)	NFE2 (kg/m ³)	NFE3 (kg/m ³)
20	1116,9	1119,5	1122,1	1113,6
25	1114,4	1115,9	1118,1	1110,8
30	1110,9	1113,0	1115,0	1107,1
35	1107,9	1109,9	1111,8	1103,6
40	1105,0	1106,6	1108,6	1099,8



Şekil 4.17. Su bazlı nanoakışkanlara ait yoğunluk değerleri

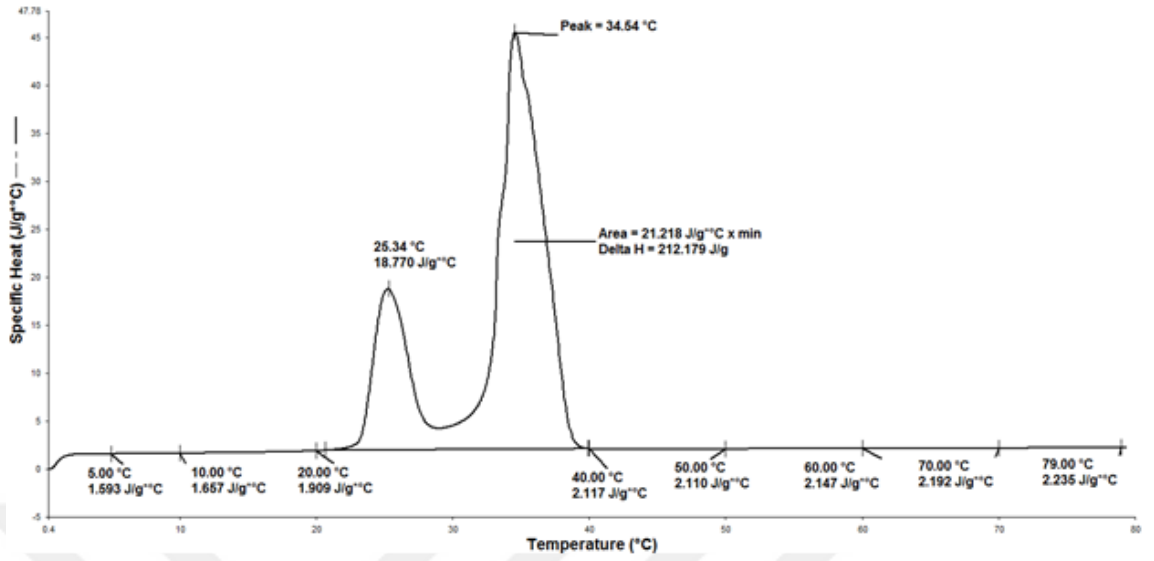


Şekil 4.18. Etilen glikol bazlı nanoakışkanlara ait yoğunluk değerleri

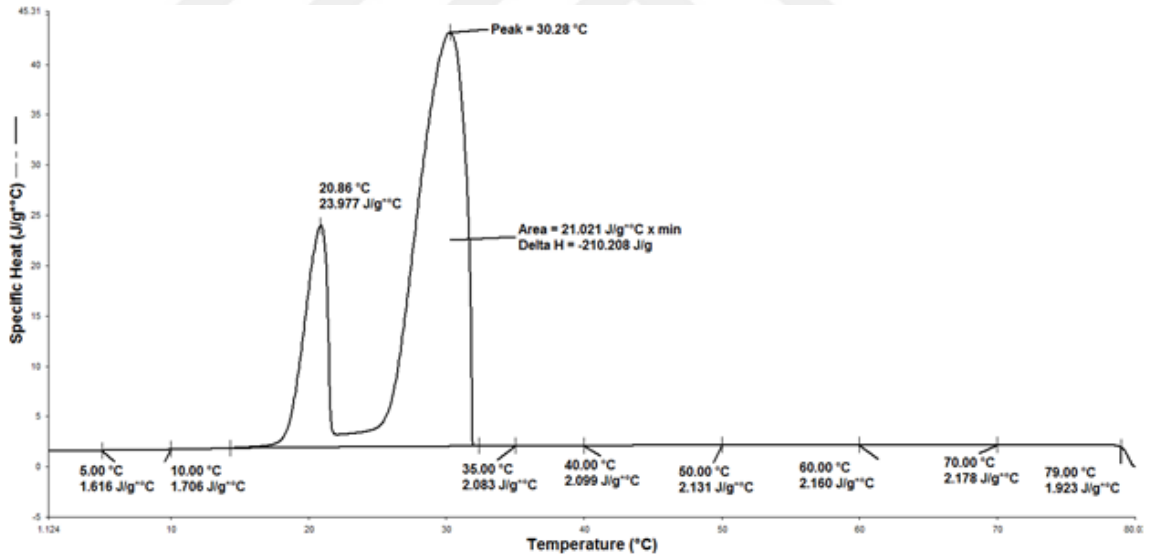
Hem su bazlı hem de etilen glikol bazlı nanoakışkan için yoğunluk değerleri katı miktarı arttıkça artmıştır. Sıcaklık arttıkça yoğunluk değerlerinde bir düşüş meydana gelmiştir.

4.2.3. Özgül ısı

DSC analizi ile nanokapsüllerin c_p değerleri belirlenmiştir ve bu değerler ile Eşitlik 3.2 kullanılarak her bir oran için c_p değerleri belirlenmiştir. Su bazlı temel akışkanın özelliklerinin belirlenebilmesi için içerisine ilave edilen yüzey aktif maddenin özelliklerinin de belirlenmesi gerekir. Bu nedenle temel akışkan içerisinde yer alan NP-10 (Tergitol)'a ait c_p değerleri de DSC yardımı ile belirlenmiştir. Şekil 4.19'da NP-10'a ait DSC sonuçları yer almaktadır.



(ısıtma)



(soğutma)

Şekil 4.19. NP-10 DSC eğrileri

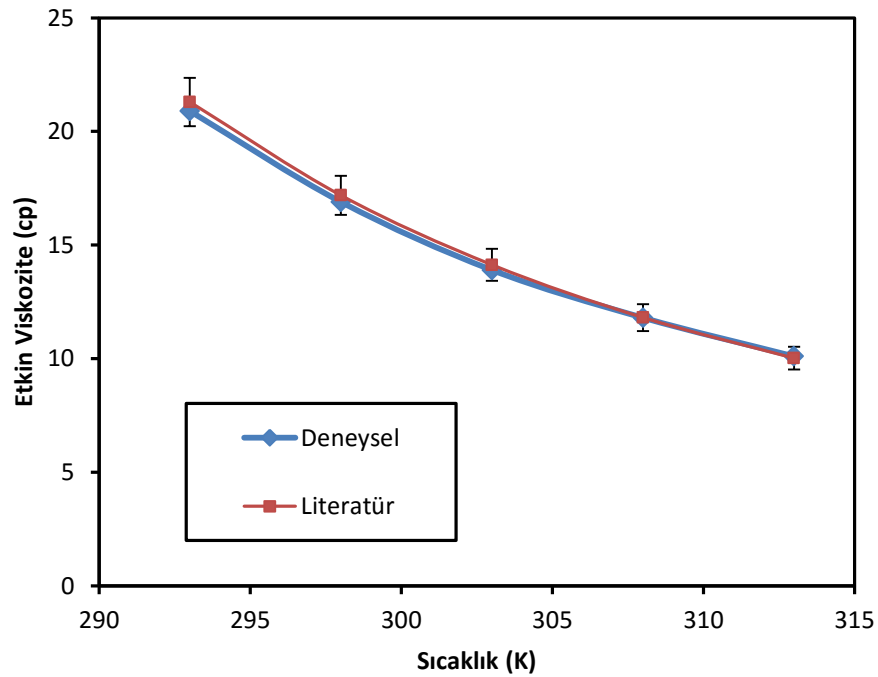
NP-10'a ait özgül ısı değerleri yardımı ile temel akışkanın özgül ısısı belirlenmiştir. Böylece nanoakışkanların özgül ısıları da temel akışkanın özgül ısısının yardımı ile teorik eşitliklerle hesaplanmıştır. Çizelge 4.5'de nanoakışkanlara ait özgül ısı değerleri yer almaktadır.

Çizelge 4.5. Hazırlanan nanoakışkanların özgül ısıları (J/kg.°C)

Sıcaklık (°C)	Cp (NFW0)	Cp (NFW1)	Cp (NFW2)	Cp (NFW3)
20	4079,9	4074,8	4069,6	4059,5
25	4077,6	4074,1	4070,4	4063,3
30	4078,4	4067,3	4057,3	4037,5

4.2.4. Viskozite

Daha öncede belirtildiği gibi viskoziteler viskozimetre kullanılarak belirlenmiştir. Öncelikle %99 saflıkta etilen glikol çözeltisinin 20-40°C sıcaklık aralığında viskozite değerleri viskozimetre ile ölçülerek literatür değerleri ile Şekil 4.20’de kıyaslanmıştır. Cihaz %1 hata aralığına sahiptir. Ölçülen değerler cihazın hata aralığındadır.



Şekil 4.20. Saf etilen glikole ait deneysel ve literatür değerlerinin karşılaştırılması (hata çubukları %1)

Nano akışkanlara ait viskoziteler 20-40°C aralığında ölçülmüştür. Hem etilen glikol bazlı hemde su bazlı üç hacimsel oranda (%0,42, %0,84, %1,68) nano akışkanın 5 farklı sıcaklıkta viskozitelerinin sıcaklıkla ve kendi aralarında değişimi deneysel olarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Eşitlik 4.7’de verilen Arrhenius viskozite eşitliğine uydurularak A ve B sabitleri elde edilmiştir. Çizelge 4.6’da her bir nano akışkana ve temel akışkanlara ait denklemler, A ve B sabitleri verilmiştir.

$$\mu = A \cdot e^{-BT} \quad (4.7)$$

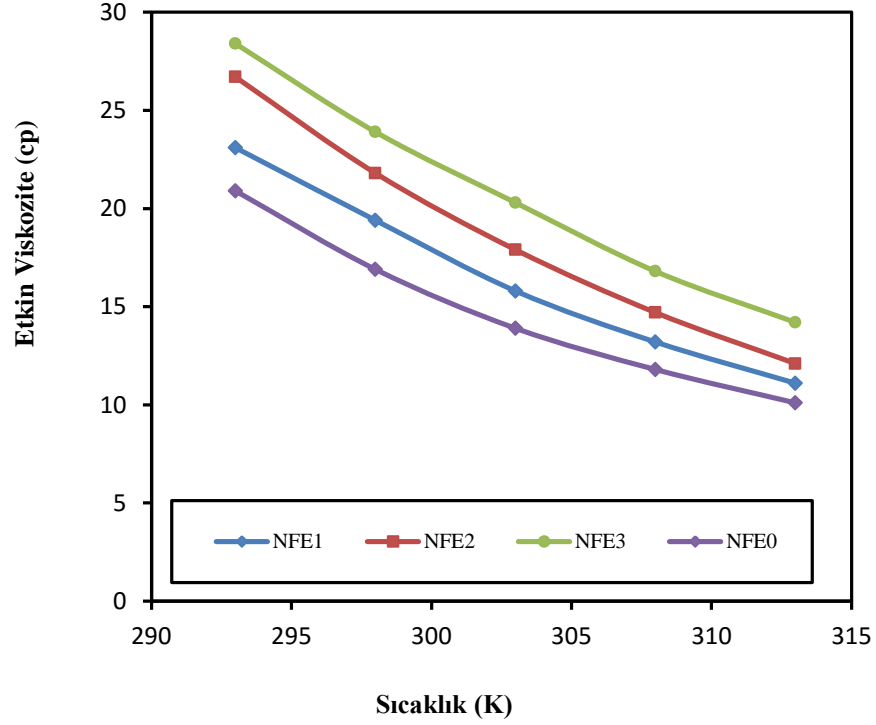
Burada μ etkin viskozite (cp), A ve B denklem sabitleridir.

Çizelge 4.6. Herbir nano akışkana ait viskozite eşitliği

Örneğin Adı	R ²	DENKLEM	A	B
NFW1	0,9953	429,2685.e ^{-0,02031T}	429,3	0.0203
NFW2	0,9983	396,3997.e ^{-0,0199T}	396,4	0.0199
NFW3	0,9961	635,5631.e ^{-0,0212T}	635,6	0.0212
NFW0	0,9998	346,0275.e ^{-0,00199T}	346,0	0.0198
NFE1	0,9992	1186469,8183.e ^{-0,0370T}	1186469,8	0.0370
NFE2	0,9999	2861842,9709.e ^{-0,0395T}	2861843,0	0.0395
NFE3	0,9996	757813,8895.e ^{-0,3480T}	757813,9	0.0348
NFE0	0,9954	8445711,9189.e ^{-0,03627T}	844571,9	0.0363

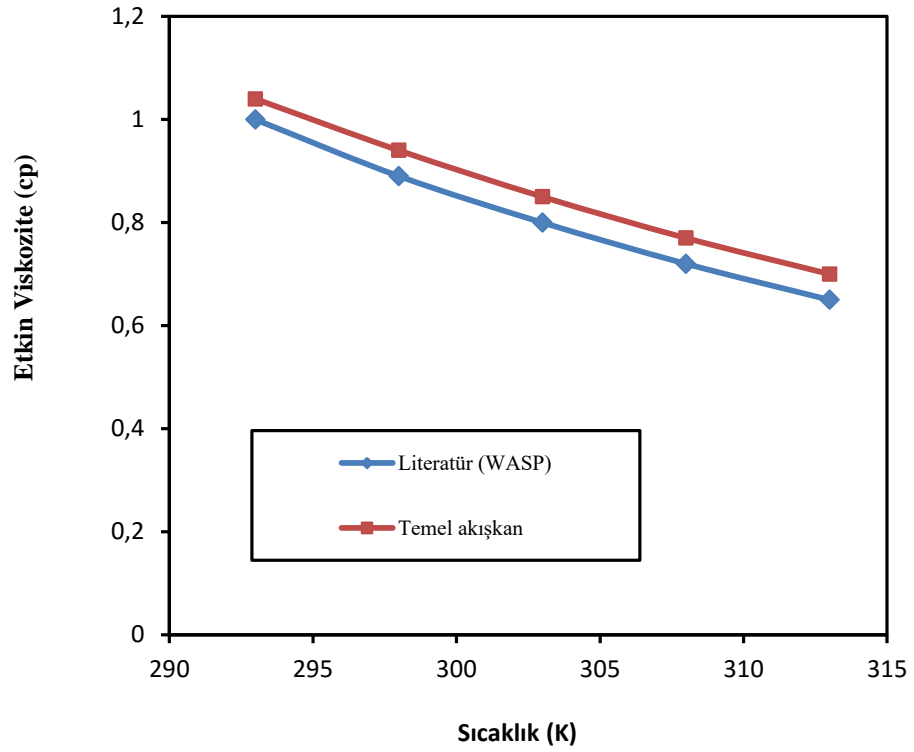
Şekil 4.21’de Etilen Glikol bazlı nanoakışkanlara ait viskozite değerleri grafiksel olarak gösterilmiştir. Nanoakışkanların katı oranı (hacimsel oranları) artırıldıkça viskozite değerleri kendi aralarında artmıştır. Sıcaklığın artırılması viskozite değerleri düşmüştür.

Ayrıca katı ilave edilen etilen glikol çözeltilerinin viskoziteleri saf etilen glikolün viskozite değerinden daha büyüktür.

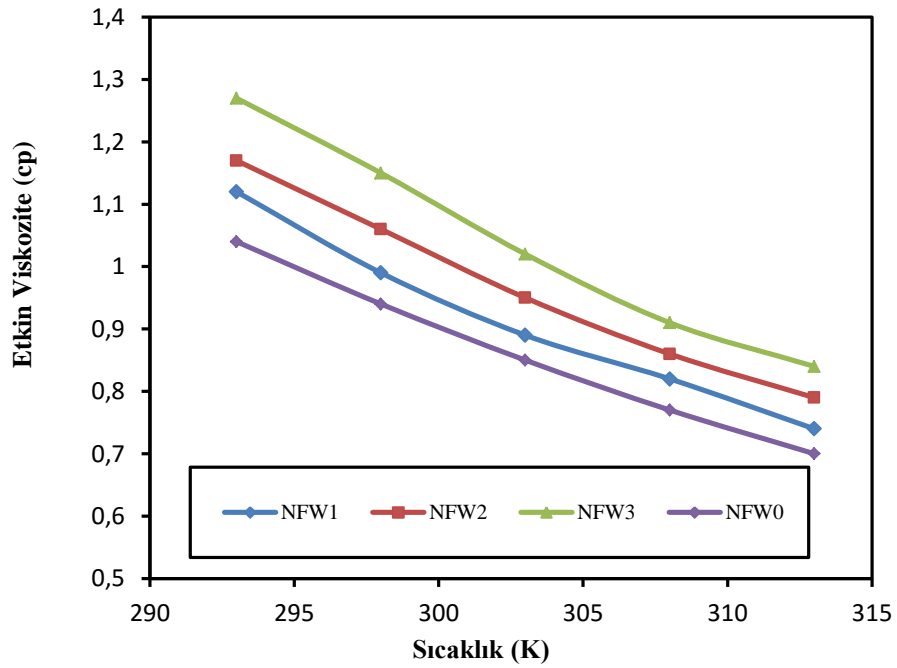


Şekil 4.21. Etilen Glikol bazlı nanoakışkanların viskozitelerinin karşılaştırması

Elde edilen temel akışkanın ve saf suyun viskozitelerinin bir karşılaştırması Şekil 4.22’de yer almaktadır. Temel akışkanın viskozitesi saf suyun viskozitesinden yüksek çıkmıştır. Bu durum içerdiği yüzey aktif maddeden kaynaklanmaktadır. Ayrıca Şekil 4.23’de bu temel akışkan ile hazırlanan nano akışkanlara ait viskozite değerleri grafiksel olarak gösterilmiştir. Etilen glikol bazlı süspansiyonlarda olduğu gibi viskozite sıcaklık arttıkça azalmaktadır ve katı oranı artırıldıkça akışkanın viskozitesi de artmaktadır. Katı içeren nano akışkanların viskoziteleri temel akışkanın viskozitesinden yüksektir.



Şekil 4.22. Saf su ve temel akışkanın viskozitelerinin karşılaştırması



Şekil 4.23. Su bazlı nanoakışkanların viskozitelerinin karşılaştırılması

Hem etilen glikol bazlı hem de su bazlı nanoakışkanlarda temel akışkanlara ait viskozite değerlerinin elde edilen nano akışkanların viskozite değerlerine oranları (μ_{nf}/μ_{bf}) Çizelge 4.7’de yer almaktadır. Çizelgeden de görüldüğü üzere saf su ile hazırlanan nanoakışkanlar için değerler 1,0-1,2 aralığında, etilen glikol ile hazırlanan nanoakışkanlar için 1,1-1,4 aralığında değişmektedir. Ayrıca bu değerlerin sıcaklıktan etkilenmediği de görülmektedir.

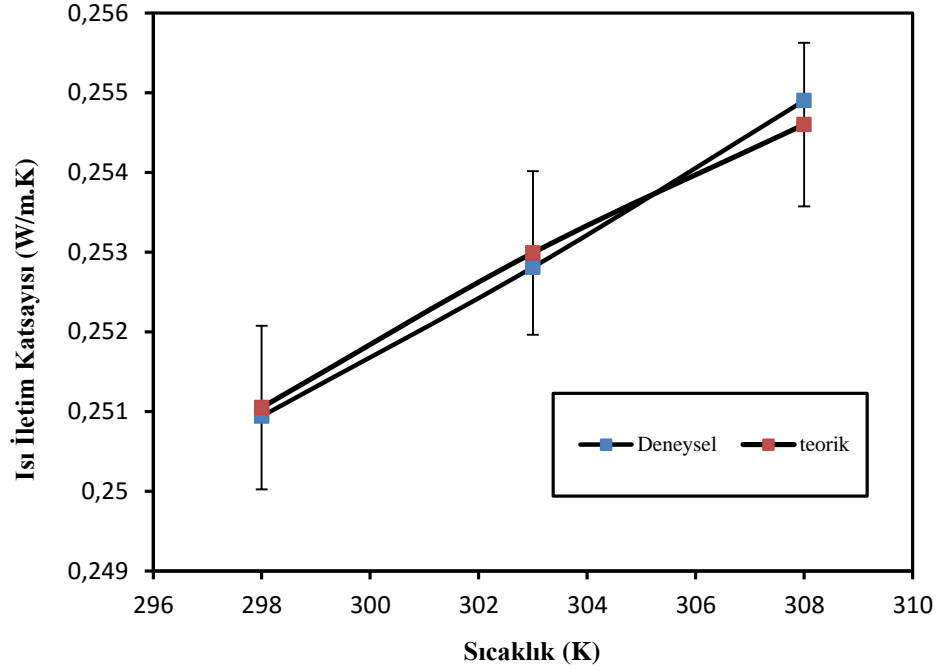
Çizelge 4.7. Temel akışkanların viskozite değerlerinin süspansiyonların viskozite değerlerine oranı (μ_{nf}/μ_{bf})

Sıcaklık	NFW1	NFW2	NFW3
293	1.1	1.1	1.2
298	1.1	1.1	1.2
303	1.0	1.1	1.2
308	1.1	1.1	1.2
313	1.1	1.1	1.2
	NFE1	NFE2	NFE3
293	1.1	1.2	1.4
298	1.1	1.2	1.4
303	1.1	1.2	1.5
308	1.1	1.2	1.4
313	1.1	1.2	1.4

4.2.5. Isı iletim katsayısı

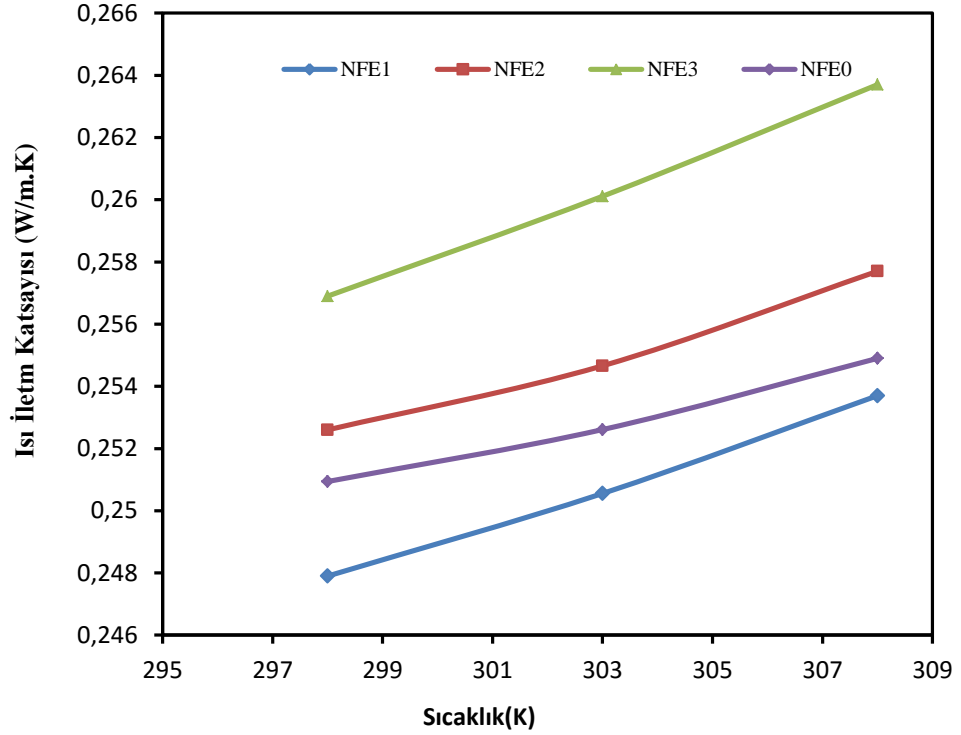
Isı iletim katsayıları daha önce de belirtildiği gibi KD2 pro cihazı yardımıyla belirlenmiştir. Her bir numune için 15 kez ölçüm alınarak bu değerlerin ortalaması alınarak etkin ısı iletim katsayıları elde edilmiştir. Nanoakışkanların etkin ısı iletim katsayıları ölçülmeden önce saf etilen glikole ait etkin ısı iletim katsayıları farklı sıcaklıklarda ölçülerek literatür değerleri ile kıyaslanmıştır. Saf etilen glikolün deneysel olarak elde edilen etkin ısı iletim katsayıları ve literatür değerleri Şekil 4.24’de

verilmiştir. Ölçüm değerleri ile literatür değerleri arasındaki fark cihazın hata aralığındadır.



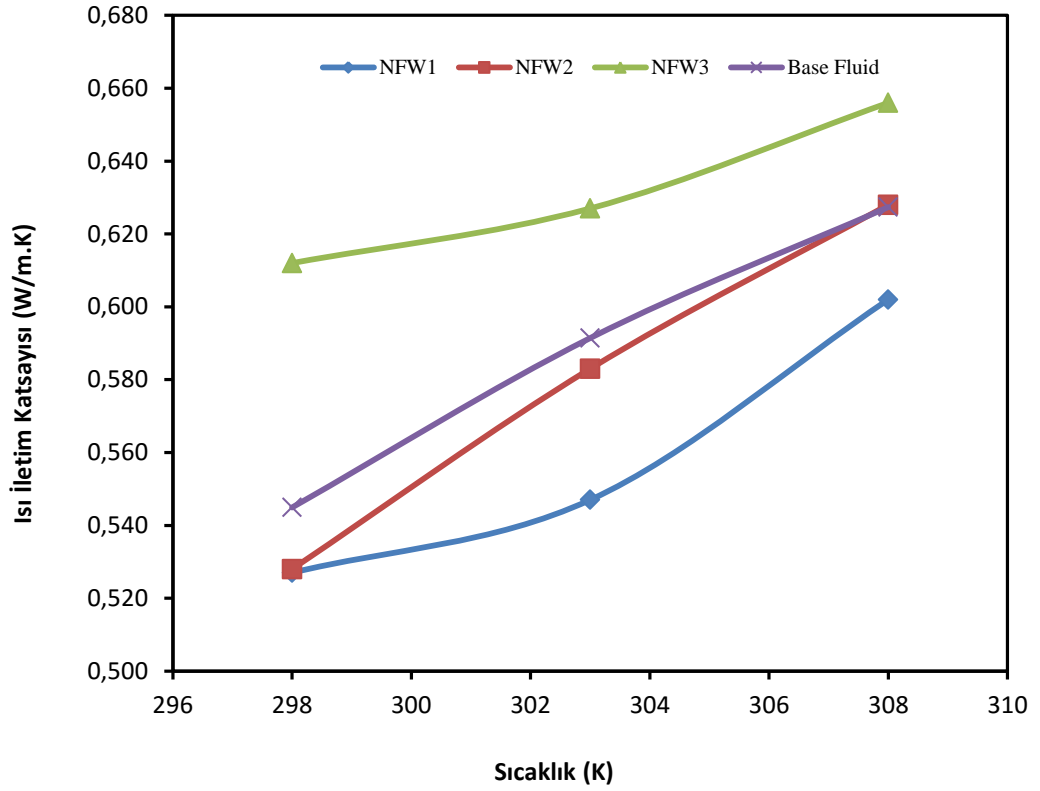
Şekil 4.24. Saf etilen glikole ait deneysel ve teorik ısı iletim katsayıları (hata çubukları %5)

Nanoakışkanların herbiri için üç farklı sıcaklıkta (25,30 ve 35°C) ısı iletim katsayısı ölçümleri yapılmıştır. Saf etilen glikol bazlı nanoakışkanlara ait ısı iletim katsayısı değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 4.25’de yer almaktadır. Etilen glikol bazlı nanoakışkanların ısı iletim katsayısı değerleri 0,247-0,255 W/mK aralığında değişmektedir. Şekil 4.25’de yer alan grafikten de görüldüğü gibi %0,42 hacimsel orandaki nanoakışkan yani NFE1’e ait etkin ısı iletim katsayısı değerleri saf etilen glikole ait değerlerin altında çıkmıştır. %0,84 ve %1,68 hacimsel oranlarda yani NFE2 ve NFE3 nanoakışkanların ise etkin ısı iletim katsayıları saf etilen glikole ait değerlerden daha büyük çıkarken aynı zamanda kendi aralarında da katı oranı arttıkça artış göstermektedir. Çizelge 4.8’de yer alan ısı iletim katsayısı oranı k_{nf}/k_{bf} etilen glikol bazlı nanoakışkanlarda %0,42 için 0,9-1,0 aralığında, % 0,84 için yaklaşık 1,0, %1,68 için 1,0-1,1 aralığında çıkmıştır.



Şekil 4.25. Etilen glikol bazlı nano akışkanların ısı iletim katsayılarının sıcaklık ile değişimi

Su bazlı nano akışkanlara ait ısı iletim katsayıları sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 4.26'da grafiğe geçirilmiştir. Su bazlı nano akışkanların ısı iletim katsayıları 0,527-0,656 W/mK aralığında çıkmıştır. %0,42 hacimsel oranlara sahip nano akışkanların yani NFW1'in ısı iletim katsayısı değerleri temel akışkanın ısı iletim katsayılarının altında çıkmıştır. Ayrıca %1,68 hacimsel katı oranındaki nano akışkanın yani NFW3'ün ısı iletim katsayıları bütün oranların ve temel akışkanın ısı iletim katsayısı değerlerinin oldukça üzerinde elde edilmiştir. Isı iletim katsayısı oranı çizelge 4.7'de görüldüğü gibi % 0,42 için 0,9-1,0 aralığındadır. % 0,84 'lik akışkan için ise 30 °C altında yine temel akışkandan düşük, sıcaklığın artması ile temel akışkan değerlerine yaklaşmaktadır. Isı iletim katsayısı oranı (temel akışkana göre) yaklaşık 1,0'dir. Ancak katı oranı % 1,68'e çıktığında ısı iletim katsayıları temel akışkan değerlerinden yüksek olmaktadır. %1,68 katı içeren süspansiyon için k_{nf}/k_{bf} oranı 1,0-1,1 aralığında olmaktadır.



Şekil 4.26. Su bazlı nano akışkanların ısı iletim katsayılarının sıcaklık ile değişimi

Nanoakışkanların ısı iletim katsayılarının temel akışkanın ısı iletim katsayılarına oranlanması ile elde edilen k_{nf}/k_{bf} değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Isı iletim katsayılarının oranlanması (k_{nf}/k_{bf}) ile elde edilen değerler

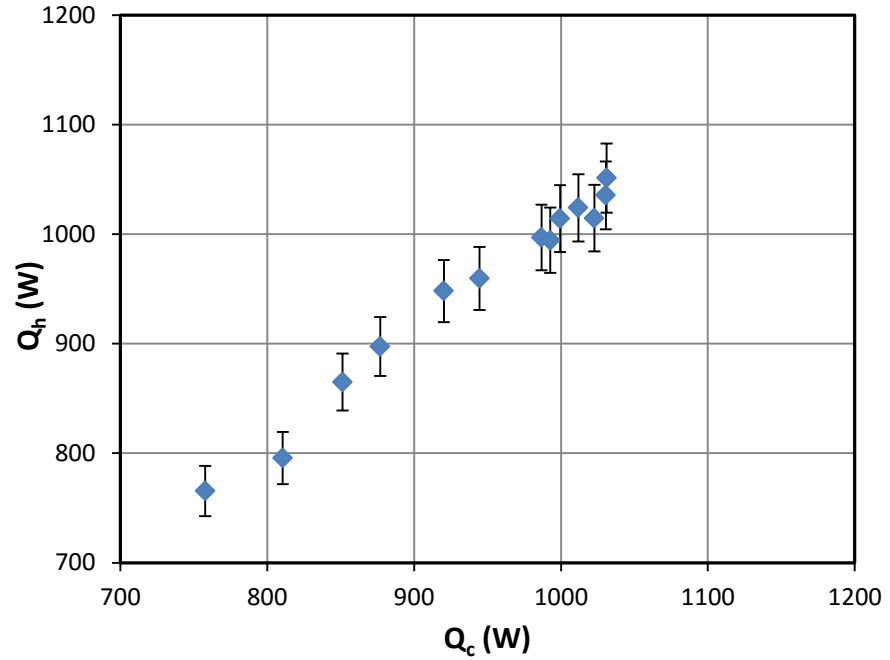
Temperature (K)	NFW1	NFW2	NFW3	NFE1	NFE2	NFE3
298	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0
303	0.9	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0
308	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0

4.3. Isı Transferi ve Basınç Düşüşü

4.3.1. Isı transferi

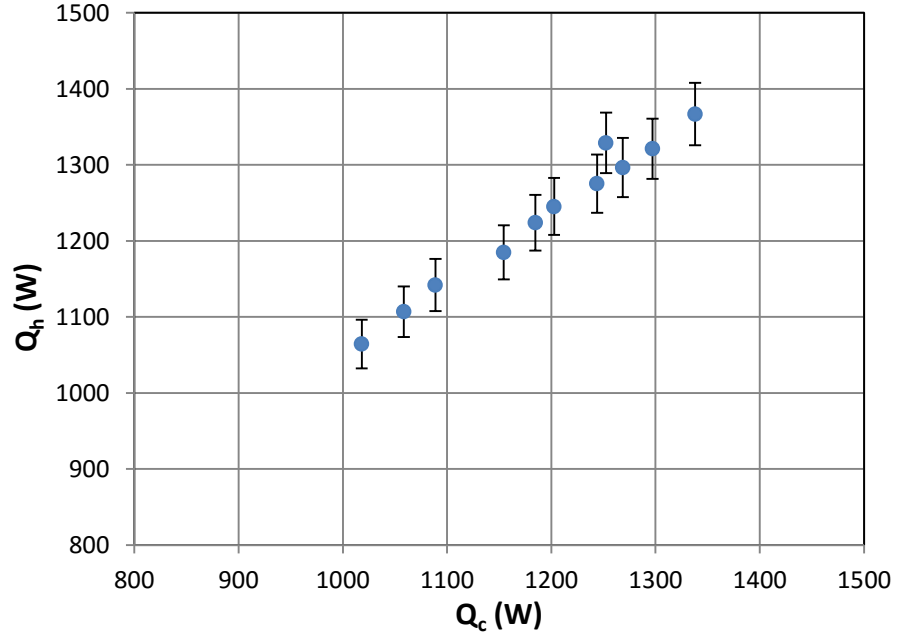
Isı transferi ölçümleri için öncelikle saf su kullanılarak sistemde ölçümler alınmıştır. Sıcak su $6\pm\%2$ L/dk debi ve $50\pm 0,1^\circ\text{C}$ giriş sıcaklığı ile sisteme beslenmiştir. Soğuk akışkanın debisi 100 – 400 L/dk aralığında değiştirilmiştir. Isı transferi ölçümleri sadece su bazlı nanoakışkanlar ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel sıcak akışkanın debisi ve giriş sıcaklığı sabit tutulmuştur. Nanoakışkanın iki farklı giriş sıcaklığı için deneyler yapılmıştır.

Deneysel çalışmada saf su ile kalibrasyon deneyi yapılmıştır. Şekil 4.27’de saf suya ait sıcak ve soğuk akışkan ısıları deneysel olarak belirlenmiş ve grafik edilmiştir. Sıcak ve soğuk akışkan arasında kayıplardan dolayı meydana gelen ısı farkı $((Q_h - Q_c) \times 100 / Q_h)$ maksimum %3’dür.



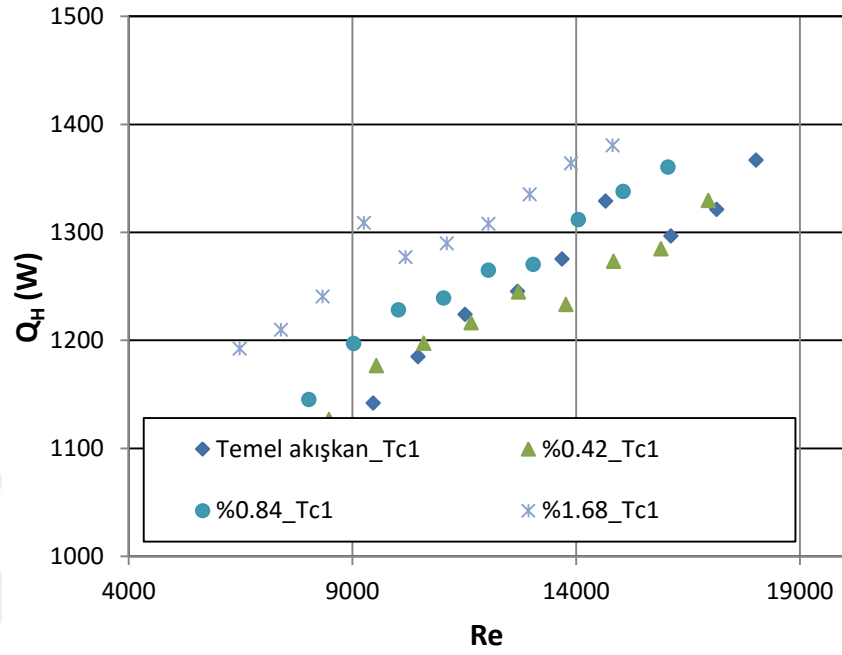
Şekil 4.27. Saf su için sıcak ve soğuk akışkan tarafına ait ısı miktarlarının karşılaştırılması (hata çubukları $\pm\%3$)

Şekil 4.28’de ise temel akışkanın iç borudan aktığı durum için sıcak ve soğuk akışkan tarafına ait ısı miktarları karşılaştırılmıştır. Yine sıcak ve soğuk tarafa ait ısı değerleri arasındaki farkın % 3’e yakın olduğu görülmektedir.

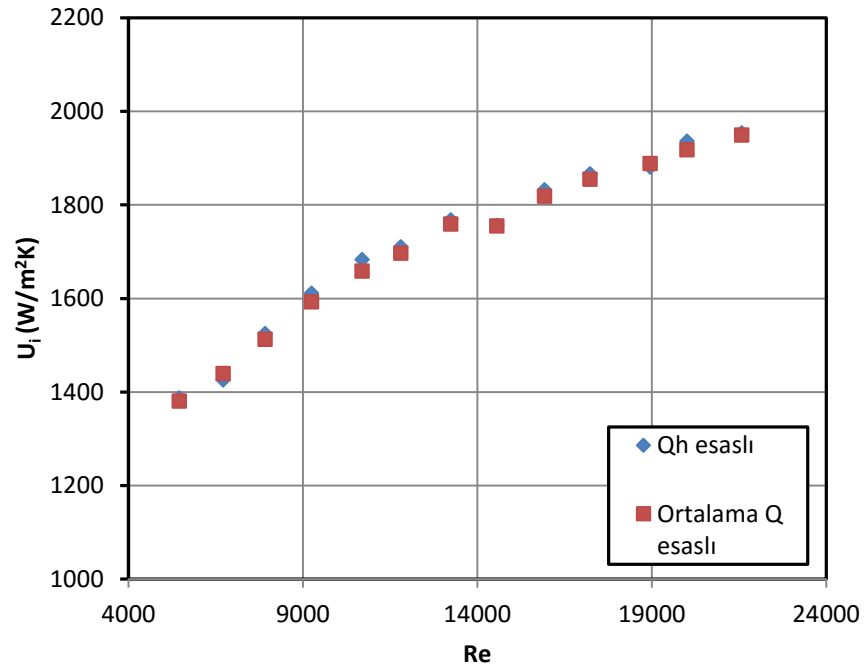


Şekil 4.28. Temel akışkan için sıcak ve soğuk akışkan tarafına ait ısı miktarlarının karşılaştırılması (hata çubukları $\pm\%3$)

Nanoakışkanlar ile yapılan deneysel ölçümlerde tüm ısı transferi katsayısının hesaplanmasında Q_h kullanılması tercih edilmiştir. Şekil 4.29’da 1. koşul için Q_h değerleri karşılaştırılmıştır. Grafikten görüldüğü gibi katı oranı artırıldıkça ısı miktarları artmıştır. Toplam ısı transfer katsayısı hesaplanmasında Eşitlik (3.8)’de hem sıcak tarafın hem de soğuk akışkan tarafının su olduğu durum için ortalama ısı transfer hızı ve sıcak akışkana ait ısı transfer hızları ile elde edilen toplam ısı transfer katsayılarının Re sayıları ile değişimi Şekil 4.30’da gösterilmiştir. Elde edilen toplam ısı transfer katsayısı değerleri arasındaki fark maksimum %1’dir.

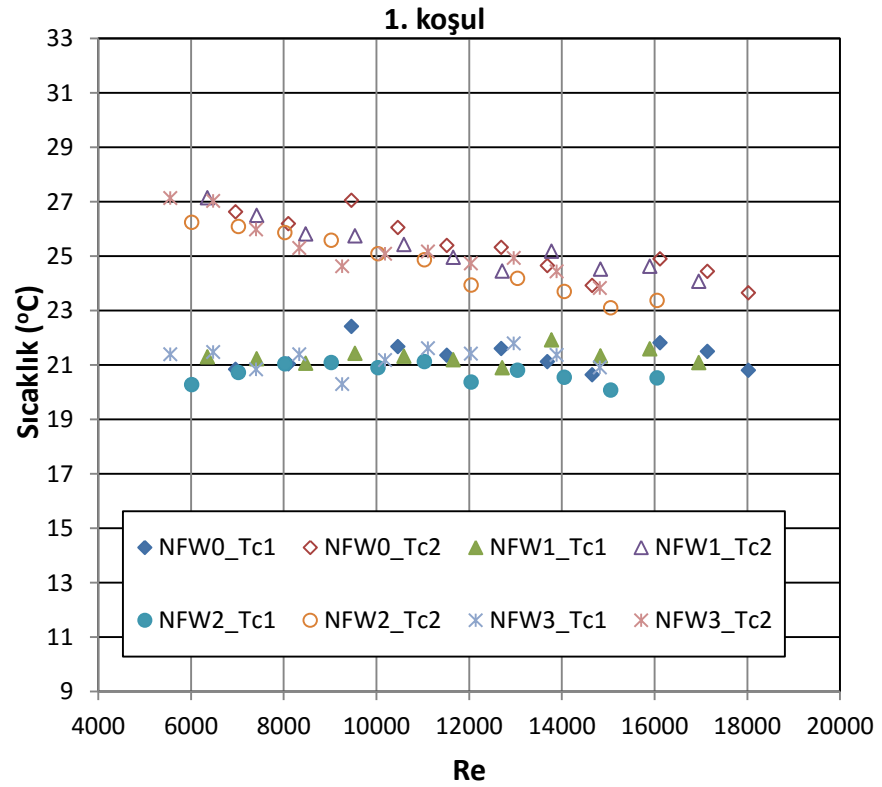


Şekil 4.29. Aktarılan ısı miktarlarının karşılaştırılması

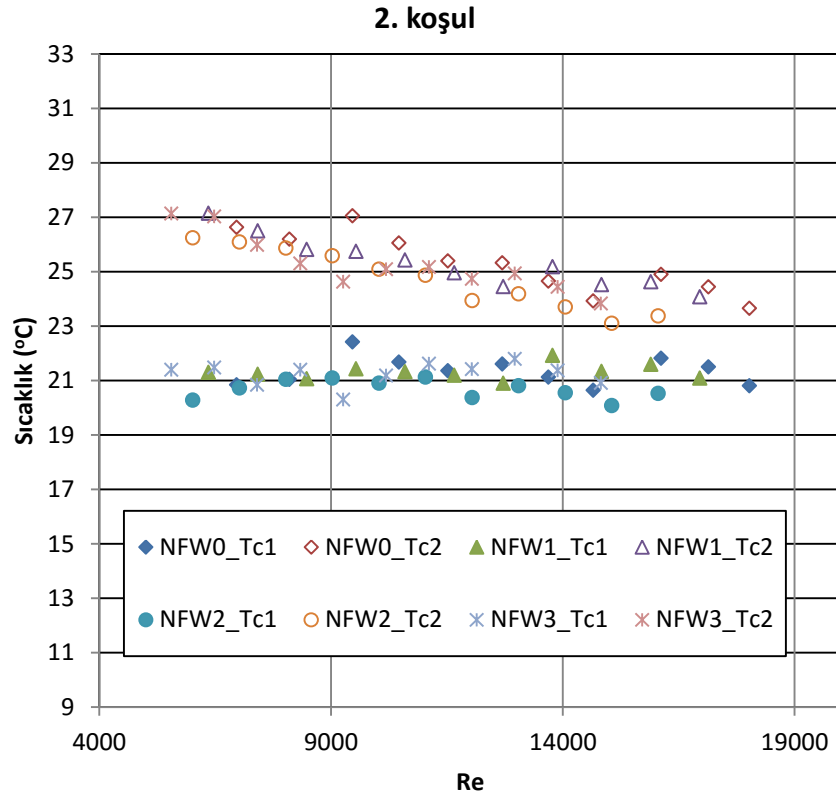


Şekil 4.30. Farklı Q esaslı hesaplanan U değerlerinin karşılaştırılması (Hata çubukları %1)

Daha öncede belirtildiği üzere soğuk akışkan sisteme iki farklı giriş sıcaklığında beslenmiştir. 1. koşulda akışkanın sistemden çıkış sıcaklığı akış debisine bağlı olarak 23-27°C aralığındadır. Bu sıcaklık FDM'nin faz değişim sıcaklığının altındadır. Dolayısıyla sadece hissedilir ısı transferi söz konusudur. İkincisinde ise giriş sıcaklığı 27 °C'ye ayarlanmıştır ve çıkış sıcaklığı Re sayısının 14000'den küçük olduğu debiler için faz değişim sıcaklığının üzerindedir. Soğuk akışkanın sisteme giriş ve çıkış sıcaklıklarının değişimi Şekil 4.31'de grafik edilmiştir.

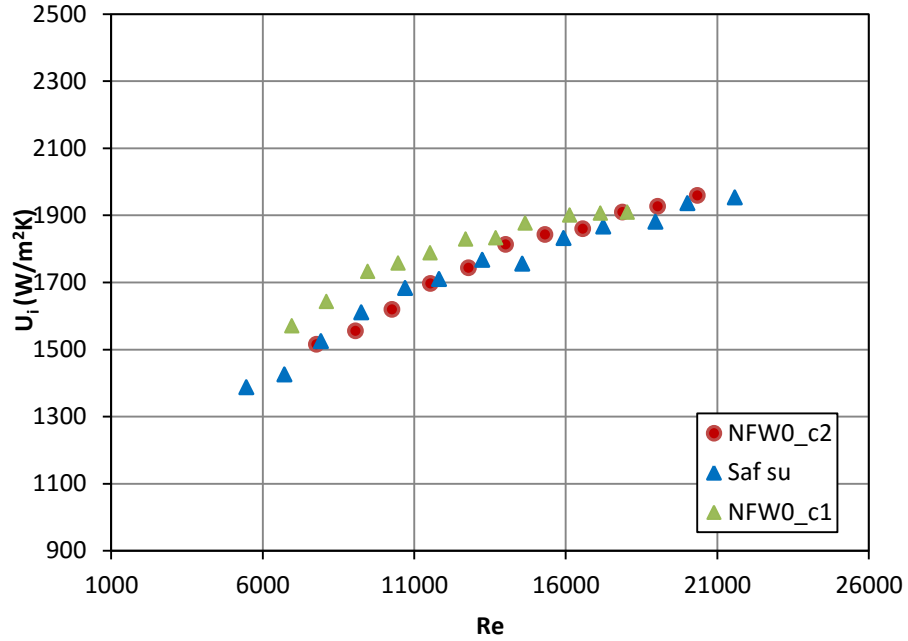


Şekil 4.31. (devam)



Şekil 4.31. Soğuk akışkanın giriş ve çıkış sıcaklıklarının Re ile değişimi

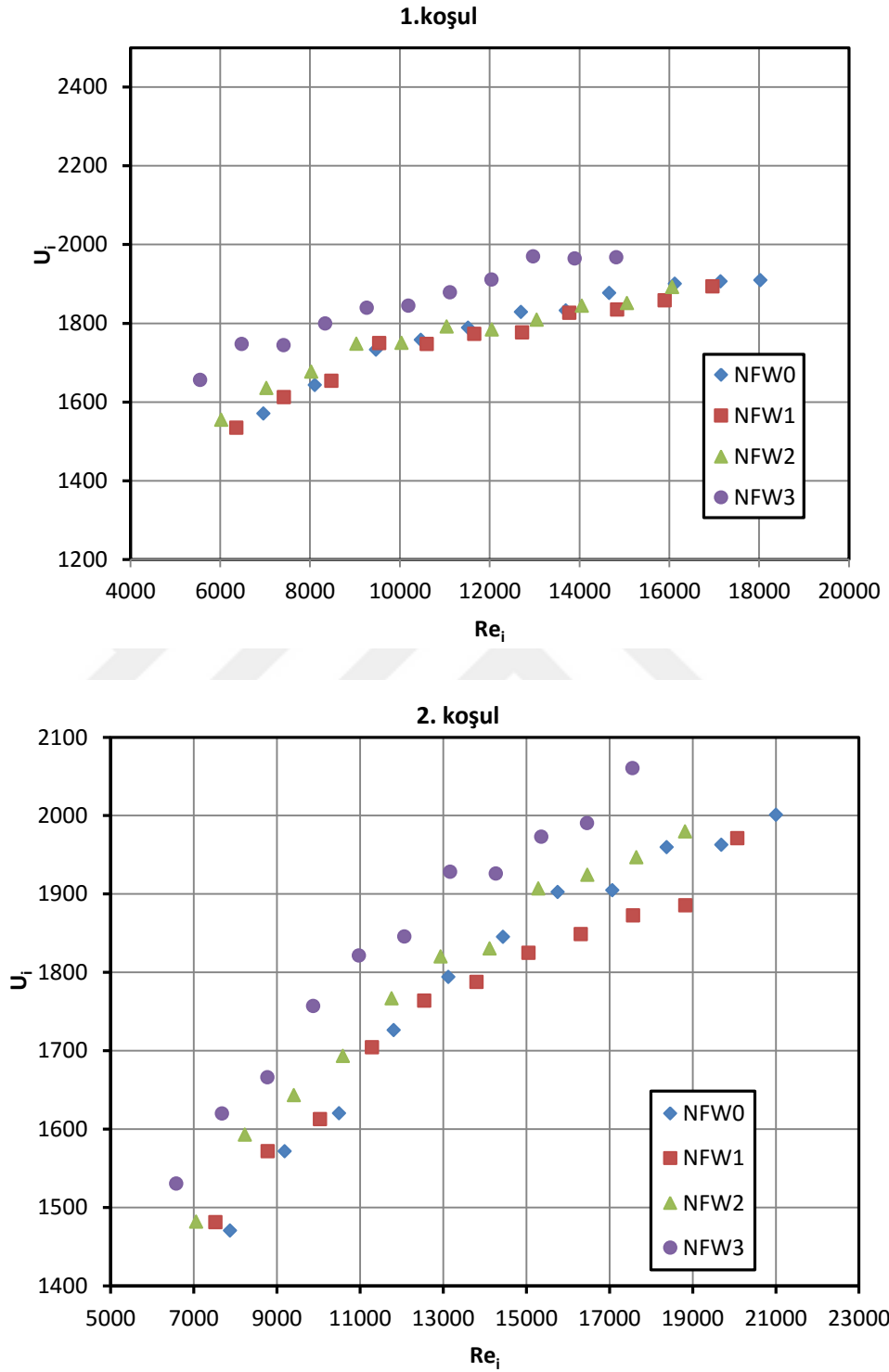
Şekil 4.32’de iki farklı deney koşulu için temel akışkan ve su için hesaplanan toplam ısı transfer katsayıları karşılaştırılmıştır. Saf suya ait toplam ısı transferi katsayısı değerleri temel akışkana ait değerlerin altında çıkmıştır. Ayrıca her iki giriş koşulunda da akışkanlar aynı debide sisteme beslendiği için ve bir faz değişimi olmadığı için elde edilen toplam ısı transfer katsayısı değerleri birbirlerine oldukça yakındır.



Şekil 4.32. Temel akışkanın farklı giriş sıcaklıkları için ısı transfer katsayısının karşılaştırılması

Toplam ısı transfer katsayısı hesaplamalarında eşitlik (3.6)'nın kullanılması için toplam ısı transfer katsayısının ve ısı kapasitelerinin sabit olması gerekir. Faz değişimi durumunda bu eşitliğin kullanılarak toplam ısı transfer katsayısının hesaplanmasında kullanılması doğru olmaz. Bu çalışmada lokal sıcaklık ölçümleri yapılamadığından faz değişim sıcaklığının hangi bölgede başladığı ve toplam ısı transfer üzerine etkisi belirlenememiştir. Sadece kendisi içerisinde bir karşılaştırma yapmak amacıyla 2. koşullar için de toplam ısı transfer katsayısı hesaplanmış ve Şekil 4.33'de verilmiştir.

Toplam ısı transfer katsayıları 0,42 ve 0,84 katı oranları için temel akışkana ait değerlerin altında çıkarken 1,68 katı oranı için temel akışkan değerlerinin üzerinde çıkmıştır. Her iki koşul içinde benzer davranışlar gözlemlenmiştir. Bu durum daha önce bahsettiğimiz ısı iletim katsayısı bulguları ile benzerlik göstermektedir.



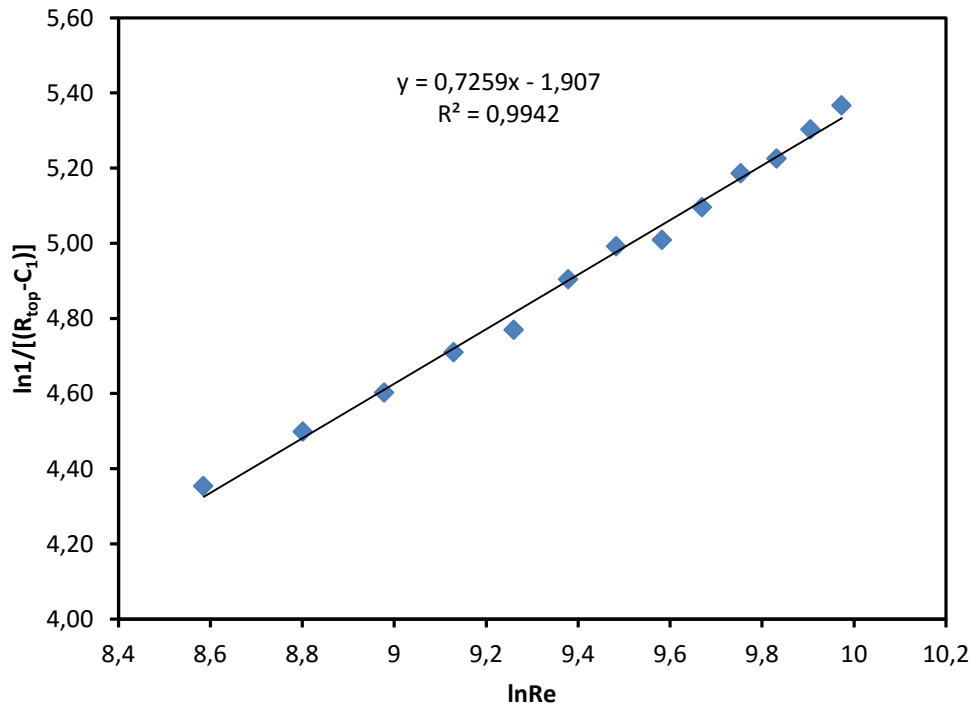
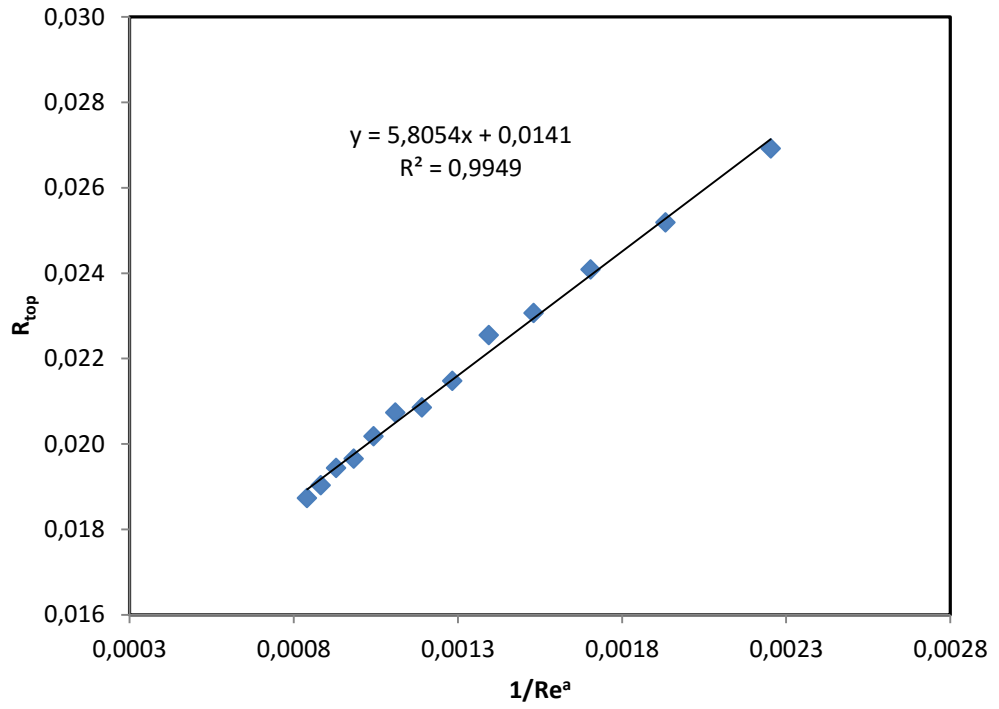
Şekil 4.33. Toplam ısı transfer katsayılarının Re sayısı ile değişimi

4.3.1.a. Wilson plot yöntemi

Bölüm 3.5.1’de verilen Wilson-Plot yöntemi kullanılarak taşınım katsayıları belirlendi. Wilson Plot yöntemi eşitliklerine ait grafikler Şekil 4.34’de verilmiştir. Re sayısı ve korelasyon katsayıları deneme yöntemi ile en iyi değerler elde edilmiştir. Halkasal alanda akan sıcak akışkan (su) için akış debisi ve akışkanın giriş sıcaklığının sabit tutulduğu durum için a’ya başlangıç değeri 0,72 verildiğinde eğimden okunan a değeri 0,715 okunmuş ve bu iki değer birbirlerine çok yakın olduğu için a=0,71 doğru kabul edilerek $C_1=0,014055$, $C_2=5,8054$ ve $C_0=0,052738$ olarak bulunmuştur. Bu durumda boru içerisinde akan akışkana ait Wilson Plot yöntemi ile soğuk akışkan (su) için elde edilen Nu eşitliği aşağıdaki şekildedir.

$$Nu = 0,052738Re^{0,7259}Pr^{0,33} \quad (4.1)$$

Halkasal alanda akan sıcak akışkan (su) için akış debisi ve akışkanın giriş sıcaklığı sabit tutulduğundan taşınım katsayısı yaklaşık sabit olup değeri Wilson Plot yöntemi ile 2346,117 W/m²K olarak bulunmuştur. Ayrıca Mukayese amacı ile Dittus-Boelter yöntemi ile elde ho değeri hesaplanmış ve 2303,824 W/m²K’ bulunmuştur. Bu iki değer birbirine %1,8 oranında yakın çıktığı görülmektedir.



Şekil 4.34. Wilson pilot yöntemi eşitlik grafikleri

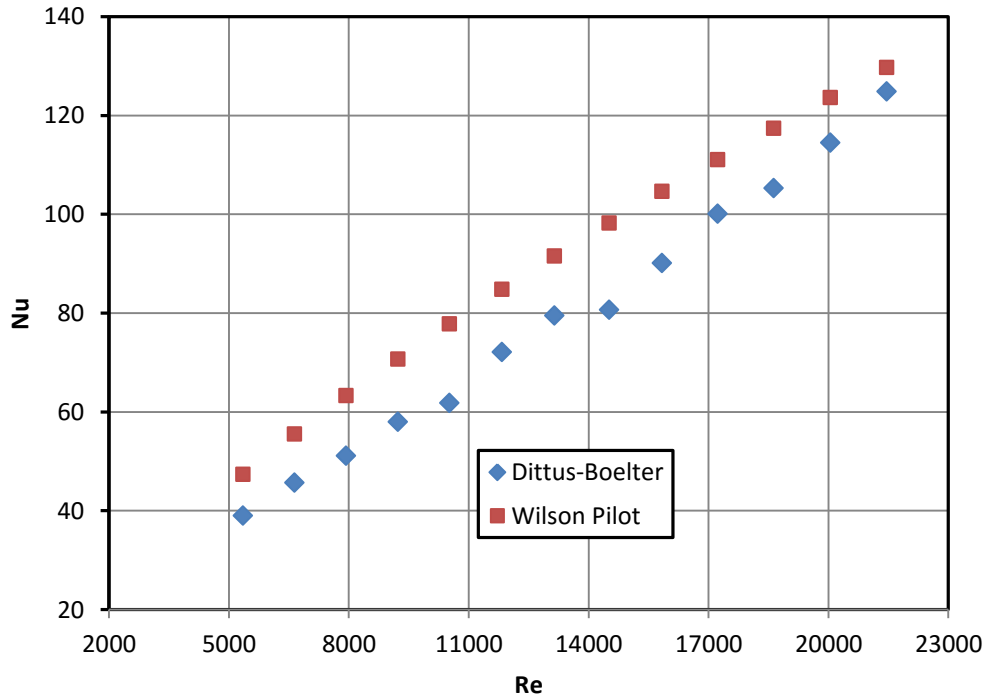
Nanoakışkanlara her iki giriş koşulu için Wilson pilot yöntemi uygulanmıştır ve elde edilen katsayılar ve Pr sayıları Çizelge 4.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Wilson Pilot eşitlik sabitleri

$$Nu = bRe^a Pr^{0,33}$$

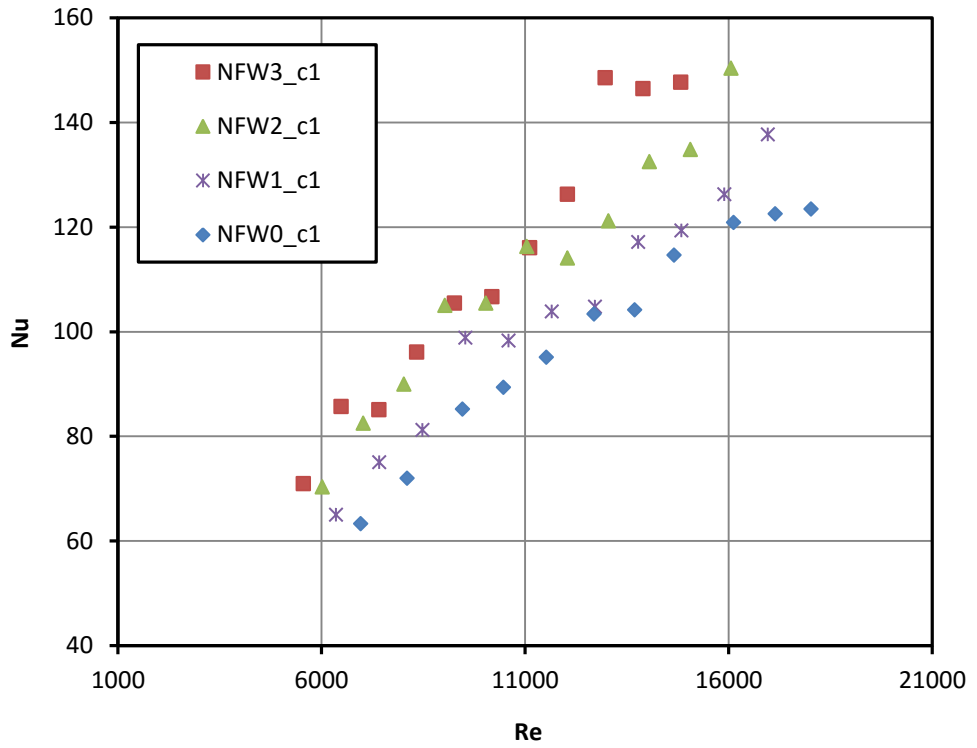
Akışkan	b	a	R ²	Pr
NFW0_c1	0,038	0,748	0,9833	7,39
NFW1_c1	0,061	0,705	0,9727	8,29
NFW2_c1	0,074	0,695	0,9737	8,73
NFW3_c1	0,056	0,763	0,9679	8,16
NFW0_c2	0,053	0,709	0,9850	5,91
NFW1_c2	0,022	0,787	0,9938	6,75
NFW2_c2	0,035	0,730	0,9924	6,77
NFW3_c2	0,010	0,888	0,9884	6,74

Şekil 4.35’de soğuk akışkan (su) için Dittus-Boelter ve Wilson pilot yöntemi ile elde edilen Nu sayıları karşılaştırılmıştır. Her iki yöntem ile elde edilen değerler birbirlerine yakın çıkmıştır.

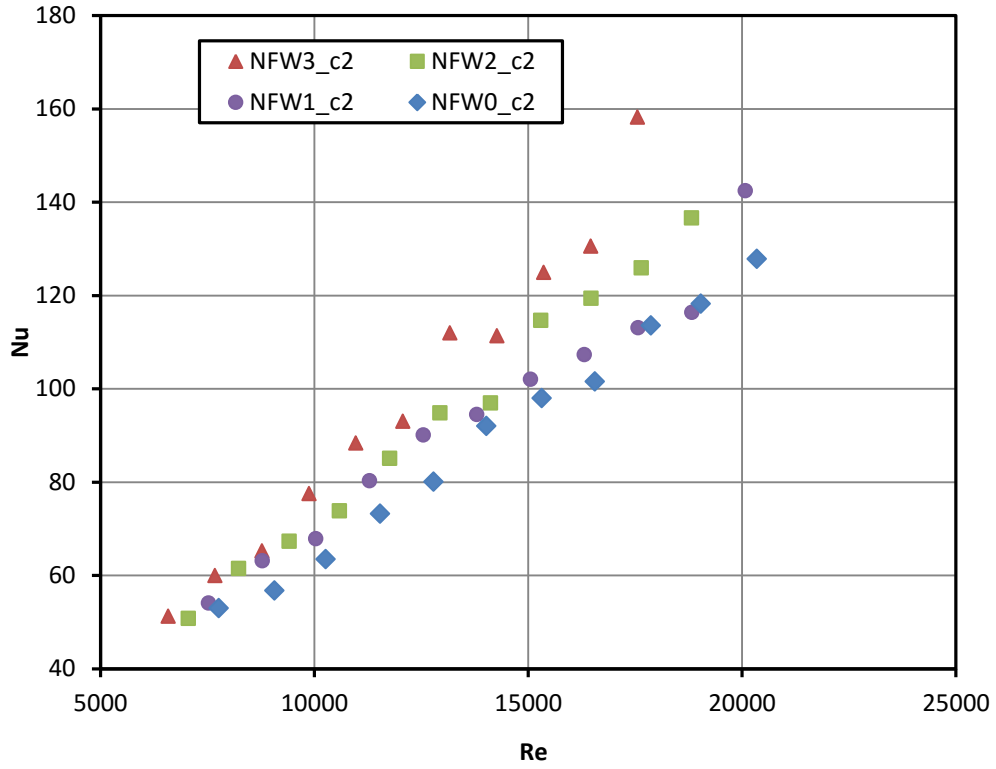


Şekil 4.35. Soğuk akışkan (su) için Wilson pilot ve Dittus-Boelter eşitlikleri ile bulunan Nu sayılarının karşılaştırılması

Şekil 4.36'da birinci ve ikinci koşulda sisteme beslenen nanoakışkanlar ile yapılan denemelere ait sonuçlara Wilson Plot yöntemi uygulanarak elde edilen Nu sayılarının Re sayıları ile değişimi grafik edilmiştir. Her iki koşulda da katı oranı arttıkça Nu sayıları artmıştır.



Şekil 4.36. Nu-Re sayılarının değişimini



Şekil 4.36. (devam)

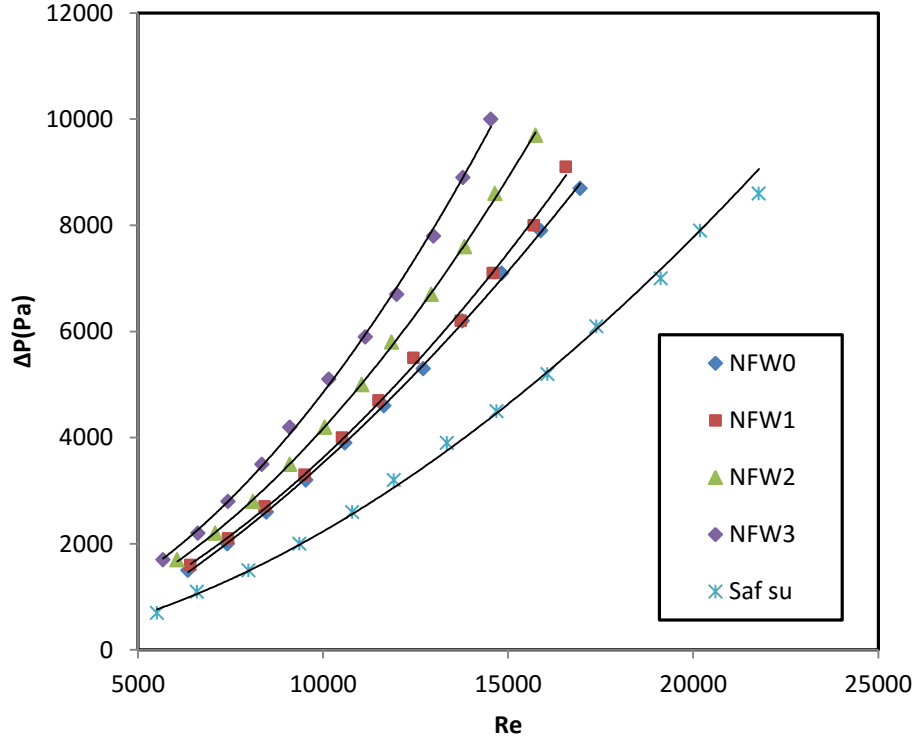
4.3.2. Basınç düşüşü ve sürtünme katsayısı

Basınç düşüşü ölçümleri sabit sıcaklık koşullarında yapılmıştır. Basınç düşüşü ölçümlerinde sadece nanoakışkanların iç borudan akışı durumu için basınç düşüşleri okunmuştur. Akışkan sıcaklıkları $23^{\circ}\text{C} \pm 1$ 'de sabit tutulmuştur. Her bir hacimsel oran için ve temel akışkan için, her debide basınç düşüşleri sisteme yerleştiren basınç göstergesi yardımıyla okunarak sürtünme faktörleri Eşitlik 4.8 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$f = \frac{\Delta P}{L/d\rho V^2} \quad (4.8)$$

Burada f sürtünme faktörü, ΔP basınç düşüşü, L borunun uzunluğu, d borunun çapı, ρ yoğunluk ve V ortalama akışkanın hızıdır.

Şekil 4.37’de basınç düşüşleri grafik edilmiştir. Grafikte saf suya ait basınç düşüşü değerleri de yer almaktadır. Temel akışkanın basınç düşüşü saf suyun üzerinde çıkarken katı oranı artırıldıkça basınç düşüşleri de artmıştır.

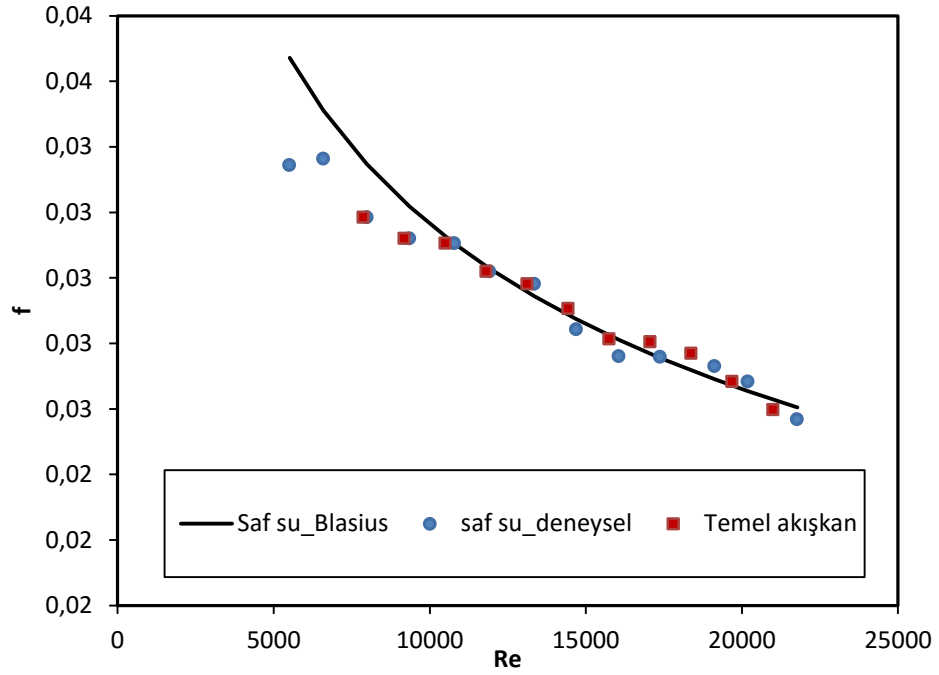


Şekil 4.37. Basınç düşüşünün Re sayısı ile değişimi

Ayrıca Blasius Eşitliğinden yani denklem 4.9'dan elde edilen sürtünme faktörü değerleri ile elde edilen değerler kıyaslanmıştır.

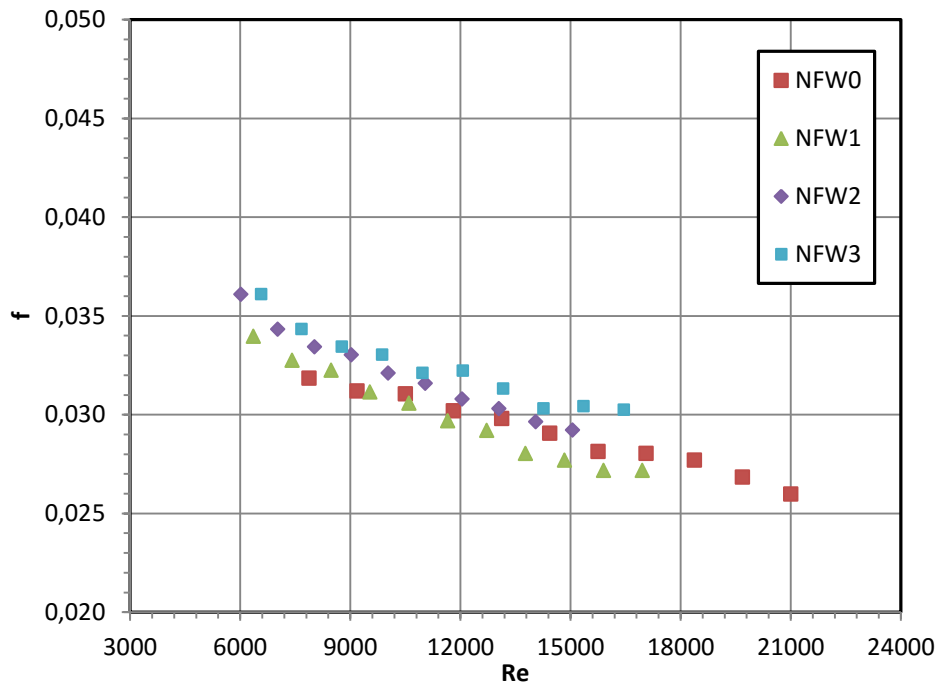
$$f = 0,316Re^{-0,25} \quad (4.9)$$

Şekil 4.38’de Blasius eşitliğinden elde edilen değerler ile saf su ve temel akışkana ait sürtünme katsayısı değerleri karşılaştırılmıştır. Saf suya ait sürtünme katsayısı değerleri temel akışkana ait değerlerin altında çıkmıştır. Ayrıca Re sayısının 10000’den büyük değerleri için hem temel akışkan için hem de su için değerler Blasius eşitliğine uygunluk göstermektedir.



Şekil 4.38. Saf su ve temel akışkan için sürtünme katsayılarının karşılaştırılması

Şekil 4.39'da her bir hacimsel oranda nanoakışkan için ve temel akışkan için sürtünme katsayısı değerleri grafik edilmiştir.



Şekil 4.39. Sürtünme faktörünün Re Sayısı ile değişimi

Nanoakışkaların katı oranı artırıldıkça sürtünme katsayıları artmıştır. Nanoakışkanların sürtünme faktörü değerleri temel akışkanın sürtünme faktörü değerlerinden de büyüktür.



5. SONUÇLAR

Bu çalışma sonunda aşağıdaki bulgular saptanmıştır:

- a) Çalışmada nanokapsüller başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Kapsül üretiminde en uygun yüzey aktif maddenin NP-10 olduğu ve en uygun TDI/DETA oranının 3/1 olduğu belirlenmiştir.
- b) Ortalam kapsül boyutu için farklı deneyler yapılmış ve en iyi sonuç olarak ortalama kapsül boyutu 100 nm olarak elde edilmiştir. Kapsüllerin üretimi sırasında manyetik karıştırıcı mekanik karıştırıcıdan daha iyi sonuçlar vermiştir.
- c) DSC analizleri ile erime/katılma sıcaklıkları ve faz değişim entalpileri poliüretan-nonadekan nanokapsüller için sırasıyla 31.90°C -30.34°C ve 92.846 J/g-91.862 J/g olarak belirlenmiştir.
- d) Nanoakışkanlar hazırlanırken ultrasonik banyo kullanılmıştır. Ultrasonik banyoda bekleme süresi kararlılığı etkileyen önemli bir parametredir. Etilen glikol ile hazırlanan nanoakışkanlarda kararlılığı destekleyici bir maddeye ihtiyaç duyulmazken saf su ile hazırlanan nanoakışkanlarda yüzey aktif madde kullanılmıştır.
- e) Nanoakışkanların viskoziteleri katı oranları arttıkça artmıştır ve sıcaklık arttıkça azalmıştır. Efektif viskozite değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak ifade edilmiştir.
- f) Isı iletim katsayıları ölçümleri için akışkanın sağlıklı ölçüm alınabilmesi için önemlidir. Bu nedenle su banyosu kullanılmıştır ve nanoakışkanlar hazırlandıktan sonra nanoakışkanlar kararlı iken ısı iletim katsayıları ölçülmüştür. Katı oranı arttıkça ısı iletim katsayıları artmıştır. Her iki temel akışkan için %0,42 ve %0,84 katı oranlarının ısı iletim katsayıları temel akışkanın ısı iletim katsayısına çok yakın ve altında çıkmıştır.
- g) Toplam ısı transfer katsayısı katı oranı arttıkça artmıştır. %0,42 ve %0,84 katı oranları için belirgin bir iyileşme olmadığı görülmüştür.
- h) Sürtünme faktörü katı oranı arttıkça artmıştır.

Çalışma sonuçlarına göre daha sonraki çalışmalar için aşağıdaki hususlar vurgulanabilir.

- Nano kapsül üretim aşamasında deneysel koşullar değiştirilerek daha küçük boyutta kapsüller elde edilebilir. Çalışmada karıştırma hızı artırılarak kapsül boyutlarının küçültülmesi başarılmıştır. Homojen kapsül geometrisi için, daha ayrık kapsül üretimi için çeşitli üretim yöntemleri geliştirilebilir. Farklı polimerizasyon yöntemlerinin kullanımını da kapsül geometrisi ve boyutu üzerine etkili olacaktır.
- Isı transferi ölçümlerinde nanoakışkanlar için temel akışkan değiştirilerek ölçümler tekrarlanabilir.
- Çift borulu ısı değiştirici yerine lokal ölçümlerin alınabildiği bir deney düzeneği kullanılarak ısı tranferi deneyleri yapılarak faz değişiminin etkisini daha iyi açıklayabilecek sonuçlar elde etmek mümkün olabilir.

KAYNAKLAR

- Acartürk F., Süspansiyonlar, Ankara Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Aladag B., Halefadi S., Doner N., 2012. Experimental Investigations of The Viscosity of Nanofluids at Low Temperatures. *Applied Energy*, 97, 876–880.
- Anonymous, 2017a. http://en.wikipedia.org/wiki/thermal_energy_storage.
- Anonymous, 2017b. https://en.wikipedia.org/wiki/Emulsion_polymerization
- Anonymous, 2017c. http://rgees.com/solutions_thermal-energy-storage.php
- Anoop K., Sadr R., Yu J., Kang S., Jeon S., Banerjee D., 2012. Experimental study of forced convective heat transfer of nanofluids in a microchannel. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 39, 1325–1330.
- Azmi W., Sharma K., Mamat R., Alias A., 2012. Correlations For Thermal Conductivity and Viscosity of Water Based Nanofluids. *Materials Science and Engineering*, 36, 12-29.
- Bobbo S., Fedele L., Benetti A., 2012. Viscosity Of Water Based SWCNH and TiO₂ Nanofluids, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 36, 65–71.
- Cabedo A., Mondragon R., Hernandez L., Cuencal R., Cabedo L., Julia E., Cabedo A., 2014. Increment of specific heat capacity of solar salt with SiO₂ nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 9, 582.
- Cabeza, L., (2005), Storage Techniques with Phase Change Materials, Thermal energy storage for solar and low energy buildings. State of the art by the IEA Solar Heating and Cooling Task, 32, 77-105.
- Chandrasekar M., Suresh S., Senthilkumar T., 2012. Mechanisms Proposed Through Experimental Investigations on Thermophysical Properties and Forced Convective Heat Transfer Characteristics of Various Nanofluids – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 3917– 3938.
- Chen Z., Yua F., Zenga X., Zhang Z., 2012. Preparation, characterization and thermal properties of nanocapsules containing phase change material n-dodecanol by miniemulsion polymerization with polymerizable emulsifier. *Applied Energy*, 91, 7–12.
- Choi S., 1995. Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles. *Develop. Appl. Non Newtonian Flows*, 99–106.
- Clement K., Yu F., 2011. Experimental and theoretical studies of nanofluid thermal conductivity enhancement: a review. *Nanoscale Research Letters* , 6, 229.
- Colangelo G., Favale E., Risi A., Laforgia D., 2012. Results of Experimental Investigations on The Heat Conductivity of Nanofluids Based on Diathermic Oil For High Temperature Applications. *Applied Energy*, 97, 828–833.
- Colla L., Fedele L., Scattolini M., Bobbo S., 2011. Water-Based Fe₂O₃ Nanofluid Characterization: Thermal Conductivity and Viscosity Measurements and Correlation. *Advances in Mechanical Engineering Volume 2012*.
- Daniel R., Salah N., Lassu S., 2009. An Overview of phase change materials and their implication on power demand. *Electrical Power & Energy Conference*, 1-6.
- Ding Y., Alias H., Wen D., Williams R., 2006. Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49, 240-250.

- Duangthongsuk W., Wongwises S., 2009 Measurement of temperature dependent thermal conductivity and viscosity of TiO₂-water nanofluids. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 33, 706-714.
- Eyüphan M., Bayram Ş., Akyürek E., Çomaklı Ö., 2012. Mikrokanallarda Nanoakışkanların Kullanımı, TMMOB MMO Mühendis ve Makine Dergisi, cilt 53, sayı 627, 38-42.
- Fang G., Li L., Yang F, Liu X., Wu S., 2009. Preparation and characterization of nano-encapsulated n-tetradecane as phase change material for thermal energy storage. *Chemical Engineering Journal*, 153, 217–221.
- Fang Y., Kuang S., Gao X., Zhang z., 2008. Preparation and characterization of novel nanoencapsulated phase change materials. *Energy Conversion and Management*, 49, 3704–3707.
- Farid M., Khudhair A., Razack S., Hallaj S., 2004. A review on phase change energy storage:materials and applications. *Energy conversion and Management*, 45, 1597-1615.
- Fedele L., Colla L., Bobbo S., 2011. Experimental Stability Analysis Of Different Waterbased Nanofluids. *Nanoscale Research Letters*, 6, 300.
- Fedele L., Colla L., Bobbo S., 2012. Viscosity and thermal conductivity measurements of water-based nanofluids containing titanium oxide nanoparticles. *International Journal of Refrigeration*, 35, 1359-1366.
- Fedele L., Colla L., Bobbo S., Barison S., Agresti F., 2011. Experimental stability analysis of different waterbased nanofluids. *Nanoscale Research Letters*, 6, 300.
- Felix A., Solanki S., Saini J., 2008. Heat transfer characteristic of thermal energy storage system using PCM capsules: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 12, 2438-2458.
- Fleischer A., *Thermal EnergyStorage Using Phase Change Materials Fundamentals and Applications*, Springer, 94 p, USA.
- Fuensantaa M., Paiphansirib U., Sancheza M., Guillema C., Buendiaa A., Landfester K., 2013. Thermal properties of a novel nanoencapsulated phase change material for thermal energy storage. *Thermochimica Acta*, 565, 95– 101.
- Gürmen S., Ebin B., *Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1*, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, 31-38.
- Hari M., Joseph S., Mathewa S., Nithyaja B, Nampoori V., Radhakrishnan P., 2013. Thermal Diffusivity of Nanofluids Composed of Rod-Shaped Silver Nanoparticles. *International Journal of Thermal Sciences*, 64, 188-194.
- Harish S., Ishikawa K., Einarsson E., Aikawa S., Chiashi S., Shiomi J., Maruyama S., 2012. Enhanced thermal conductivity of ethylene glycol with single-walled carbon nanotube inclusions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55, 3885–3890.
- Heinz A., Streicher W., *Application of phase change materials and PCM-Slurries for thermal energy storage*, Institute of Thermal Engineering Graz University of Technology, Graz, Austria.
- Heris S., Esfahany M., Etemad S., 2007. Experimental investigation of convective heat transfer of Al₂O₃/water nanofluid in circular tube. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 28, 203-210.

- Jaafar A., Satinder T., Mushtaq Al., 2013. Heat transfer through heat exchanger using Al_2O_3 nanofluid at different concentrations. *Case Studies in Thermal Engineering*, 1, 38–44.
- Juboori A., 2015. A Numerical Investigation Of Heat Transfer Enhancements with The Effects of Nanofluid and inserts in a Circular Tube. University of Gaziantep. Gaziantep, Turkey.
- Kolade B., Goodson K., Eaton J., 2009. Convective performance of nanofluids in a laminar thermally developing tube flow. *Journal of Heat Transfer*, 131, 052402-1-052402-8.
- Kole M., Dey T., 2011. Effect of Aggregation on the Viscosity of Copper Oxide gear Oil Nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 50, 1741-1747.
- Konuklu Y., Paksoy H., Unal M., 2015. Nanoencapsulation of n-alkanes with poly(styrene-co-ethylacrylate) shells for thermal energy storage. *Applied Energy*, 150, 335–340.
- Li Q., Xuan Y., 2002. Convective heat transfer and flow characteristics of Cu-water nanofluid. *Science in China (Series E)*, 45, 408-416.
- Lin C., Wang J., Chen T., 2011. Analysis Of Suspension And Heat Transfer Characteristics Of Al_2O_3 Nanofluids Prepared Through Ultrasonic Vibration. *Applied Energy*, 88, 4527-4533.
- Liu C., Raon Z., Zhao J., Huo Y., Li Y., 2015. Review on nanoencapsulated phase change materials: Preparation, characterization and heat transfer enhancement. *Nano Energy*, 13, 814–826.
- Longo G., Zilio C., 2011. Experimental Measurement Of Thermophysical Properties Of Oxide–Water Nano-Fluids Down To Ice-Point. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 35, 1313–1324.
- Mahbulbul M., Saidur R., Amalina M., 2012. Latest Developments on The Viscosity of Nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55, 874–885.
- Meng Z., Han D., Wub D, Zhu H., Li Q., 2012. Thermal Conductivities, Rheological Behaviors and Photothermal Properties of Ethylene Glycol-based Nanofluids Containing Carbon Black Nanoparticles. *Procedia Engineering*, 36, 521 – 527.
- Öğüt E., 2010. Eğik Kare Kapalı Bir Bölge İçindeki Su Bazlı Nanoakışkanların Doğal Taşınım İle Isı Transferi, *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi*, 30 (1), 23-33.
- Pak BC., Cho YI., 1998. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles. *Experimental Heat Transfer*, 11, 151–70.
- Paul G., Chopkar M., Manna I., Das P., 2010. Techniques for measuring the thermal conductivity of nanofluids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 1913–1924.
- Paul G., Chopkar M., Manna I., Das P., 2010. Techniques for measuring the thermal conductivity of nanofluids: A review. *Renewable and Sustainable Energy*
- Pielichowska K., Pielichowski K., 2014. Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in Materials Science*, 65, 67–123.
- Putra N., Roetzel W., Das K., 2003. Natural Convection of Nanofluids, *Heat and Mass Transfer*, 39, 775–784.
- Rao Z., Wang S., Peng F., 2013. Molecular Dynamics simulations of nano-encapsulated and nanoparticle-enhanced thermal energy storage phase change materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 66, 575–584.

- Rea U., McKrell T., Hu L., Buongiorno J., 2009. Laminar convective heat transfer and viscous pressure loss of alumina-water and zirconia-water nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52, 2042-2048.
- Salman H., Mohammed H., Kherbeet A., 2012. Heat Transfer Enhancement of Nanofluids Flow in Microtube With Constant Heat Flux. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 39, 1195–1204.
- Sari A., Alkan C., Karaipekli A., Uzun O., 2009. Microencapsulated n-octacosane as phase change material for thermal energy storage. *SolarEnergy*, 1757–63.
- Sharma A., Tyagi V., Chen R., Buddhi D., 2009. Review on thermal energy storage with phase change materials applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 318-34.
- Sidik N., Mohammed H., Alawi O., Samion S., 2014. A Review On Preparation Methods And Challenges Of Nanofluids, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 54, 115-125.
- Singh N., Chand G., Kanagaraj S., 2012. Investigation of Thermal Conductivity and Viscosity of Carbon Nanotubes–Ethylene Glycol Nanofluids. *Heat Transfer Engineering*, 33(9), 821–827.
- Song Q., Li Y., Xing J., Hu J., Marcus Y., 2007. Thermal stability of composite phase change material microcapsules in incorporated with silvernano-particles. *Polymer*, 48, 3317–23.
- Su W., Darkwa J., Kokogiannakis G., 2015. Review of solid–liquid phase change materials and their encapsulation Technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 373–391.
- Sundar S., Ramana V., Singh M., De Sousa A., 2012. Viscosity of Low Volume Concentrations of Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles Dispersed In Ethylene Glycol And Water Mixture. *Chemical Physics Letters*, 554, 236–242.
- Suresh S., Venkataraj K., Selvakumar P., Chandrasekar M., 2012. A Comparison of Thermal Characteristics of Al₂O₃/Water and CuO/Water Nanofluids in Transition Flow Through a Straight Circular Duct Fitted With Helical Screw Tape Inserts. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 39, 37–44.
- Şahan N., 2011. Faz Değiştiren Maddelerin Nano Malzemelerle Kullanımının Araştırılması, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.
- Şahin B., Çomaklı K., Çomaklı Ö., Yılmaz M., Nanoakışkanlar İle Isı Transferinin İyileştirilmesi, *Mühendis ve Makine*, Cilt:47 Sayı:559.
- TAVMAN İ., TURGUT A., 2009. Isı Transferini İyileştirmek Amaçlı Nanoakışkan Üretimi ve Karakterizasyonu, İzmir, Proje No: 107M160.
- Tumiraha K., Hussein m., Zulkarnain Z., Rafeadah R., 2014. Nano-encapsulated organic phase change material based on copolymer nano composites for thermal energy storage. *Energy*, 66, 881-890.
- Wen D., Ding Y., 2004. Experimental investigation in to convective heat transfer of nanofluids at then tranfferees on under laminar flow conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47, 5181-5188.
- Williams W., Buongiorno J., Hu L., 2008. Experimental investigation of turbulent convectiveheat transfer and pressure loss of alumina/water and zirconia/water nanoparticle colloids (nanofluids) in horizontal tubes. *Journal of Heat Transfer*, 130, 042412-1-042412-7.

- Yang J., Li F., Zhou W., 2012. Experimental Investigation on The Thermal Conductivity and Shear Viscosity of Viscoelastic-Fluid-Based Nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55, 3160–3166.
- Yang L., Du K., Zhang X., Cheng B., 2011. Preparation and Stability of Al₂O₃ Nano-Particle Suspension Of Ammonia-Water Solution. *Applied Thermal Engineering*, 31, 3643-3647.
- Zhang H., Wang X., 2009. Synthesis and properties of microencapsulated n-octadecane with polyurea shells containing different soft segments for heat energy storage and thermal regulation. *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 93, 1366–76.
- Zhang H., Wang X., Wu D., 2010. Silica encapsulation of n-octadecane via sol–gel process: A novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343, 246–255.
- Zhanga G.,Bon S., Zhao C., 2012. Synthesis, characterization and thermal properties of novel nanoencapsulated phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy*, 86, 1149–1154.
- Zhao W., 2013. Characterization of Encapsulated Phase Change Materials for Thermal Energy Storage, Lehigh University.
- Zhou D., Zhao C., Tian Y., 2012. Review on thermal energy storage with phase change materials(PCMs) in buildings applications. *Applied energy*, 92, 593-605.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Erzurum'da bitirdi. 2003 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2007 yılında mezun oldu. 2007-2010 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2010 yılının Ağustos ayında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başladı. 2011 yılında göreve başladığı Çankırı Karatekin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde hala araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.