



Düşük dereceli ısı depolanması amacıyla $MgCl_2$ ve $LiNO_3$ emdirilmiş vermikülit tabanlı kompozit yapıların sentezi ve karakterizasyonu

Synthesis and characterization of vermiculite-based composite structures impregnated with $MgCl_2$ and $LiNO_3$ for low-grade heat storage

Esra AYAN¹ , Behiye YÜKSEL^{2*} , Gökhan ORHAN¹ 

¹Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, İstanbul, Türkiye.
ayanestra13@gmail.com, gorhan@istanbul.edu.tr

²Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Halic Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
behiyeyuksel@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 20.07.2022
Kabul Tarihi/Accepted: 05.04.2023

Düzeltilme Tarihi/Revision: 05.04.2023

doi: 10.5505/pajes.2023.04832
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Son yıllarda Termokimyasal Isı Depolama (THS) sistemleri ve bu sistemlerin gelişimi açısından büyük öneme sahip olan depolama malzemeleriyle ilgili çalışmalar ilgi görmektedir. Bu çalışma için, sorbent tuzların ($MgCl_2$, $LiNO_3$) gözenekli doğal bir kayaç olan vermikülit (V) içerisine emdirilmesiyle iki farklı kompozit malzeme hazırlanmıştır. Elde edilen kompozit yapıların döngüsel ısı depolama davranışları laboratuvar ortamında oluşturulan termokimyasal ısı değiştirici prototip test düzeneği ile gerçekleştirilen ölçümlerle incelenmiştir. Buna göre, $V+MgCl_2$ kompozitinin tekrar eden döngüler sırasında stabilitesinin ve prototipte gerçekleştirilen ölçümler sonucunda hesaplanan enerji depolama yoğunluğu (E_d) değerinin, DSC analizinden elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak, $V+LiNO_3$ kompozitine göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Termal enerji depolama, Termokimyasal ısı depolama, Kompozit malzeme.

Abstract

In recent years, Thermochemical Heat Storage (THS) systems and storage materials are important for the development of these systems have attracted a great interest. In this study, composite materials were prepared by impregnating sorbent salts ($MgCl_2$, $LiNO_3$) into vermiculite (V). The cyclical heat storage behaviors of the obtained composite structures were investigated with the laboratory scale thermochemical heat exchanger prototype system. Accordingly, the stability of the $V+MgCl_2$ composite during repeated cycles and the energy storage density (E_d) value calculated as a result of the measurements in the prototype were found to be higher than the $V+LiNO_3$ composite, as in the DSC analysis results.

Keywords: Thermal energy storage, Thermochemical heat storage, Composite material.

1 Giriş

Yenilenebilir enerjinin, çevre dostu olmasının yanısıra tükenme tehlikesinin olmaması sebebi ile sürdürülebilirlik açısından önemi her geçen gün daha da artmaktadır. Buna karşın enerjinin üretimi ve kullanımı arasında zamansal ve mevsimsel değişimlerin sonucunda oluşan üretim ve tüketim frekanslarındaki kaymalar, yenilenebilir enerji kaynaklarının etkin kullanımına engel olabilmektedir [1],[2]. Enerji depolama teknolojilerine yönelik çalışmaların temel amacı, üretilen enerjinin farklı talep yoğunluğuna sahip zaman dilimlerinde kullanılabilmesine olanak sağlayacak şekilde depolanabilmesi esasına dayanmaktadır [3],[4].

Termal enerji depolama (TED), enerjinin sürekli ve verimli kullanımı açısından önemli yaklaşımlardan biridir [5]. TED yöntemlerinden olan termokimyasal ısı depolama ise yüksek enerji depolama yoğunluğu [6] ve minimum ısı kaybı ile uzun depolama sürelerine sahip olması sebebi ile son yılların popüler araştırma konuları arasında yer almaktadır [7]. THS sistemleri depolama ortamının yapısında meydana gelen kimyasal ya da fiziksel (sorpsiyon) değişimler sonucunda ısıyı depolama prensibiyle çalışmaktadır [8]. Sorpsiyon prosesinde, deşarj sırasında depolama malzemesi (sorbent), içerisinden geçirilen nemli havayı (sorbent) absorbe ederek havanın

ısınmasına neden olur. Şarj sırasında ise depolama malzemesinden geçirilen ısıtılmış hava sayesinde nem havaya transfer olurken oluşan ısı ise malzeme tarafından depolanmaktadır [9],[10]. Bu yöntemde, ısının depolandığı malzemenin yapısal bütünlüğünü başka bir ifade ile kararlılığını koruyabilmesi, büyük ölçüde sistemin performansını ortaya koymaktadır [11]. Son yıllarda, depolama malzemelerinin kararlılığını pekiştirebilmek için, gözenekli bir matrise sorbent tuz emdirilmesi sonucunda elde edilen kompozit yapılar üzerine gerçekleştirilen çalışmalar ağırlık kazanmaya başlamıştır [12]. Bu sistemlerde, termokimyasal olarak ısı depolama görevini yerine getiren $CaCl_2$, $MgCl_2$, $LiCl$ vb. sorbent tuzlar tekil ya da farklı oranlarda tuz karışımı olarak genellikle yapısında farklı boyutlarda gözenek bulunduran doğal kayaç niteliğinde matris (konak) malzemesinin gözeneklerine emdirilmektedir. Tuz, sorpsiyon süreciyle birlikte su buharı ile reaksiyona girerken; gözenekli matris ise yapıyı bir arada tutarak dağılmasını önlemektedir [12],[13]. Bu sayede, ısı depolama için saf halde kullanıldığında zayıf kütle ve ısı transferi, sivilaşma, aglomerasyon gibi sorunlara neden olabilen sorbent tuzlar [14], gözenekli matris ile kompozit çiftini oluşturarak yüksek enerji depolama yoğunluğuna sahip sorpsiyon malzemelerinin geliştirilmesi için katkı sağlamaktadır. Literatürde $CaCl_2$, $LiCl$, $LiNO_3$, $MgCl_2$, $SrBr_2$, $LiBr$,

*Yazışılan yazar/Corresponding author

K₂CO₃, MgSO₄ gibi farklı tuzların, bu amaçla test edildiği görülmektedir [15].

Yapısal desteğin sahip olduğu gözenek hacmi, gözenekleri dolduran tuz ve dolayısıyla sorpsiyon sırasında absorbe edilen su buharı miktarını etkilemesi sebebiyle enerji depolama yoğunluğunu belirleyen temel faktörlerden biridir [16],[17]. Literatürde silika jel, zeolit, vermikülit, vb. gibi farklı gözenek çaplarına sahip malzemelerin matris malzemesi olarak kullanıldığı görülmektedir [15]. Sahip olduğu gözenek hacmi ve düşük maliyeti [18] sebebi ile vermikülit, bu çalışmada matris malzemesi olarak tercih edilmiştir. Casey ve diğ. [10], farklı matris malzeme (silika jel, zeolit, aktif karbon ve vermikülit) ve sorbent tuzlar (CaCl₂, MgSO₄, Ca(NO₃)₂, LiNO₃ ve LiBr) ile kompozit yapılar sentezlemişler ve açık termokimyasal enerji depolama sisteminde ısı depolama davranışlarını karakterize etmişlerdir. Bu çalışmada, matrisi vermikülit olan kompozit yapıların diğerlerine göre daha yüksek bir performansa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Sutton ve diğ. [19], iki sorbent tuzun (CaCl₂, LiNO₃) vermikülitte emdirilmesiyle elde edilen kompozit yapıların deşarj karakteristiğini laboratuvar ölçeğinde bir reaktör ile belirlemeyi amaçlamışlardır. Tuzdaki aşırı sıvılaşma nedeniyle her iki kompozit yapının deşarj sırasında beklenenden önemli ölçüde düşük performansa sahip oldukları gözlemlenmiş ve V+LiNO₃ kompoziti için 0.182 GJ/m³ enerji depolama yoğunluğu elde etmişlerdir. Xu ve diğ. [14], sentezledikleri zeolit-MgCl₂ kompozitlerini çok formulu termokimyasal enerji depolama sisteminde gerçekleştirilen üç adımlı dehidrasyon prosesi ile karakterize etmişlerdir. Kompozitin sahip olduğu E_d değerini 1368 kJ/kg (308 kWh/m³) olarak bulmuşlardır. Fisher ve diğ. [20], K₂CO₃ ve MgCl₂ tuzları ile matrisi vermikülit olan kompozitlerin deşarj prosesi sırasındaki hidrasyon kinetiğini incelemişlerdir. Vermikülitin, tuzu desteklemesi ve olası sızıntıları minimize etmesi gibi avantajlarından dolayı hidrasyon kinetiğinin saf tuzlara göre daha başarılı olduğunu gözlemlenmişlerdir.

Bu çalışmada, MgCl₂ ve LiNO₃ sorbent tuzlarının gözenekli bir doğal kayaç olan vermikülitte (V) emdirilmesi ile elde edilen kompozit yapıların enerji depolama yoğunluğu değerlerinin, laboratuvar tipi bir termokimyasal ısı değiştirici prototip test düzeneği kullanılarak tespit edilmesi amaçlanmıştır.

2 Deneysel çalışmalar

2.1 Tuz emdirme işlemi

Çalışma kapsamında, doğal gözenekli bir kayaç olan vermikülit, tuzlar için yapısal destek olması amacıyla matris malzemesi olarak kullanılmıştır. Matris malzemesi olarak seçilen vermikülit, ortalama 4-8 mm çapında Höpner marka ticari bir ürün olarak temin edilmiştir. Termokimyasal ısı depolama amacıyla seçilen sorbent tuzlar ise MgCl₂ ve LiNO₃ olmuştur.

Sorbent tuz emdirilmiş matris malzemesinden oluşan kompozit yapıların üretimi kuru emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, öncelikle tuz emdirme işlemi öncesinde matris malzemesi, yapısındaki doğal nemden arındırılması amacıyla 150 °C'de 24 sa. kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kompozit yapıların üretilmesi için ilk aşamayı oluşturan matris malzemelerin hazırlanmasını takiben çalışma amacıyla seçilen sorbent tuzların doymuş çözeltileri Tablo 1'de yer alan bileşimlere göre hazırlanmıştır.

Vermikülit yapıları tuz emdirilmesi amacıyla matris malzemesi, hazırlanan doymuş çözelti içine tamamen gömülecek şekilde konumlandırılarak oda sıcaklığında, açık atmosferde 24 sa. bekletilmişlerdir.

Tablo 1. Sorbent tuz konsantrasyonları.

Table 1. Concentrations of sorbent salts.

Sorbent tuz	Doymuş çözelti konsantrasyonları
MgCl ₂	55 g/100 mL
LiNO ₃	70 g/100 mL

Tuz emdirilmiş vermikülit kompozitler, yapıdaki fazla nemin uzaklaştırılması amacıyla tuz emdirme işlemi takiben yine 24 sa. 150 °C'de kurutma işlemine tabi tutulmuşlardır. Vermikülit yapıları emdirilen tuz miktarının tayin edilebilmesi amacıyla tuz emdirme işlemi öncesi ve sonrasında kurutulmuş yapıların ağırlık ölçümleri alınmıştır (Tablo 2).

Tablo 2. Tuz emdirme öncesi ve sonrası numunelerin ağırlık ölçüm değerleri.

Table 2. Weight measurement values of samples before and after salt impregnation.

Numune	Tuz emdirme öncesi vermikülit ağırlığı (g)	Tuz emdirme sonrası kurutulmuş numune ağırlığı (g)
V+MgCl ₂	29.8	201.8
V+LiNO ₃	30.74	85.48

2.2 Karakterizasyon

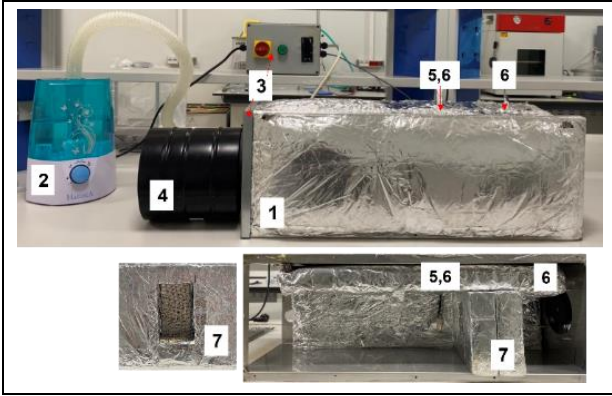
Hem matris görevi gören vermikülitin mikroyapısı hem de tuz emdirme sonrası kompozit yapıdaki tuzun dağılımı, Zeiss marka Sigma 300 model FESEM ile incelenmiştir. Vermikülit yapı içine seçilen sorbent tuzların başarılı bir şekilde emdirilebildiğini tespit etmek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir ki bu amaçla PANalytical Empyrean XRD cihazı (Cu-Kα, λ=1.5406-1544 Å) kullanılmıştır. Tuz emdirme öncesi ve sonrasında vermikülitin gözenek yapısı ise 150 °C'de 3 saat boyunca gaz giderme işlemi takiben -196 °C'de N₂ adsorpsiyonunda Micromeritics ASAP 2020 BET cihazı kullanılarak tespit edilmiştir.

Bir referans numune ile analiz edilen numune arasındaki diferansiyel ısı akışını belirleme prensibi ile çalışan DSC analizi ile kompozit yapıların dehidrasyonu sırasındaki enerji değişimleri analiz edilmiştir. Analizler BS EN ISO 11357-4 standartlarına göre bir TA Instruments Q2000 model DSC cihazı ile 30-140 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. DSC analizi sonucunda kompozitlerin özgül ısı kapasitesi, C_p (J/kgK) ve E_d değerleri desorpsiyon ısısı eğrisi altında kalan alanın entegrasyonu ile elde edilen Denklem (1) yardımıyla hesaplanmıştır:

$$C_p = \Delta Q / (m \cdot \Delta T) \quad (1)$$

Burada, C_p ısının depolandığı malzemenin özgül ısısı (J/kgK), Q, sisteme verilen ısı (J), m, numune ağırlığı (kg) ve ΔT, numunede meydana gelen sıcaklık farkıdır (K). Buna göre C_p değerlerinin sıcaklık değişimine göre türevi toplam enerji değerlerini vermektedir. Teorik olarak, desorpsiyon sırasında malzeme tarafından absorbe edilen toplam enerjinin, sorpsiyon sırasında üretebileceği enerjiye eşit olduğu kabul edilebilir. Bu doğrultuda, analizi gerçekleştirilen numunenin desorpsiyon enerjisinin ağırlığına oranı ise enerji depolama yoğunluğunu (E_d) vermektedir [9].

DSC analizi ile çalışma kapsamında seçilen sorbent tuzların ısı depolama kabileyetleri hakkında genel bir bilgiye sahip olunduktan sonra çalışma kapsamında hazırlanan kompozit yapıların ısı depolama kapasiteleri laboratuvar koşullarında oluşturulan bir termokimyasal ısı değıştirici prototip test düzeneği yardımı ile ölçülmüştür. Bu amaçla, 700x200x220 mm boyutlarında bir tünel kabini (1), prototip sistemin ana gövdesini oluşturmuştur. Ana gövdenin yanı sıra bir adet ortam nemlendirici (Ultrasonik Hava Nemlendirici HD-1349 model) (2), bir adet ısıtıcı (3) ve bir adet radyal fan (BVN Borax 200) (4) kullanılmıştır (Şekil 1). Prototip sistemde ortam nemlendirici, ısıtıcı ve fan tünelin giriş kısmına konumlandırılmış olup kabin içinde şarj prosesi sırasında sıcaklığın sabit kalabilmesi için termokupl (5) kullanılmıştır. Hem deşarj hem de şarj süreçlerinde kabin içinde gerçekleşen sıcaklık ve nem değışimleri ise kullanılan nem ve sıcaklık sensörleri (Sensirion marka SEK-SHT35-sensors) (6) ile tespit edilmiştir. Kompozit numuneler ise 50x40x100 mm ebatlarında dikdörtgen prizma şeklindeki numune tutucuyla (7) kabin içinde dikey konumda olacak şekilde yerleştirilmiştir.



Şekil 1. Termokimyasal ısı değıştirici prototip.

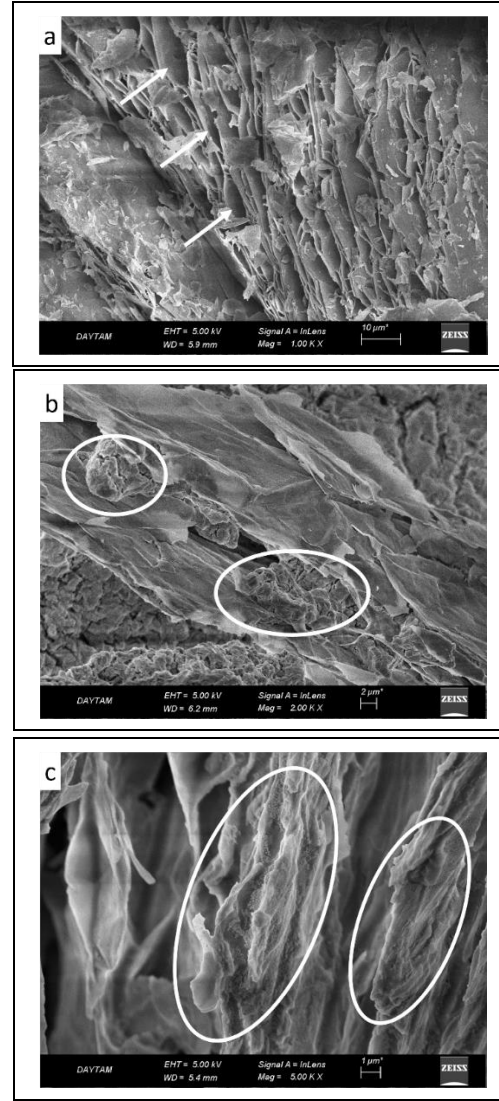
Figure 1. Thermochemical heat exchanger prototype.

3 DeneySEL sonuçLAR ve tartışMA

3.1 Alan emisyonu elektron mikroskobu (FESEM) ve BET analizi

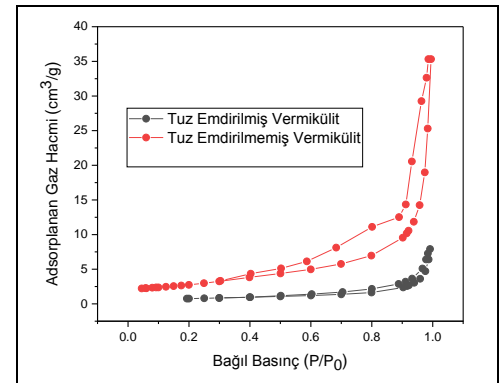
Tuz emdirme işlemi öncesi vermikülit ve sonrasında da elde edilen kompozitlerin mikroyapıları Şekil 2'de verilmiştir. Vermikülit, geniş spesifik gözenek hacmi $V_p=2.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve spesifik yüzey alanı $\text{SSA}=8-10 \text{ m}^2/\text{g}$ ile karakterize edilen doğal bir kayadır [21]. Şekil 2(a), tuz emdirilmemiş vermikülitin farklı yarık açıklıklarına sahip lameler bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 2(b) ve Şekil 2(c)'de görüldüğü üzere, sırası ile MgCl_2 ve LiNO_3 tuzlarının emdirilmesi sonrası elde edilen kompozit numunelerinin mikroyapılarında gözlemlenen durum benzer niteliktedir. Her iki kompozitin mikroyapısında da hidratlı tuzların kapiler ve yüzey gerilimi kuvveti etkisiyle vermikülitin lameler yapısına nüfuz ettiği görülmektedir.

Vermikülit matris malzemesine tuz emdirme işlemi sonrası gözenek yapısındaki değışimler BET analizi ile incelenmiş olup Şekil 3'te verilen N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, vermikülitin tuz emdirme öncesi ve sonrasında tipik bir II-tipi izoterme ve IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sınıflandırmasına dayalı bir H3-tipi histeresis döngüsüne sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 2. SEM görüntüleri. (a): ham vermikülit. (b): V+ MgCl_2 ve (c): V+ LiNO_3 kompozitleri.

Figure 2. SEM images of (a): Raw vermiculite. (b): V+ MgCl_2 and (c): V+ LiNO_3 composites.



Şekil 3. Tuz emdirilmiş ve emdirilmemiş vermikülit numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri.

Figure 3. N_2 adsorption-desorption isotherms of salt impregnated and non-impregnated vermiculite samples.

Her iki numuneye ait spesifik yüzey alanı (S_{BET}), gözenek hacmi (V) ve gözenek boyutu değerleri ise Tablo 3'te sunulmuştur. BET analiz sonuçları irdelendiğinde gözenekli vermikülit yapısı içine tuz emdirme işlemi gerçekleştirildiğinde, tuz emdirilmemiş vermikülite göre, spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutunda ciddi bir azalmanın var olduğu görülmektedir.

Tablo 3. Tuz emdirilmiş ve emdirilmemiş vermikülit numunelerinin BET analizleri

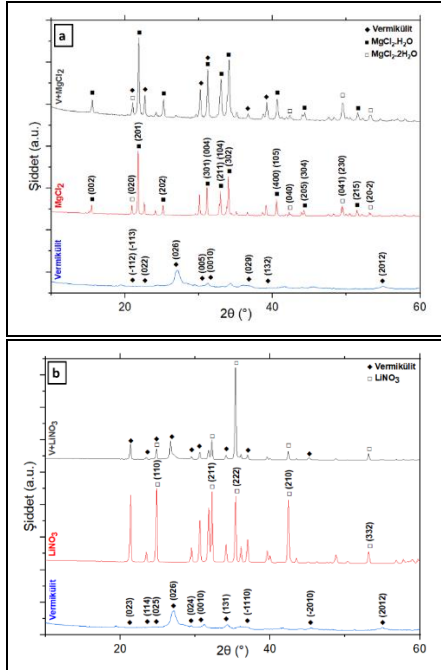
Table 3. BET analysis of salt impregnated and non-impregnated vermiculite samples.

Numune	S_{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (nm)
Tuz Emdirilmemiş Vermikülit	9.6425	0.0546	22.6620
Tuz Emdirilmiş Vermikülit	2.5482	0.0122	19.2100

3.2 X-Işınlari difraksiyonu (XRD)

Sorbent tuzların vermikülit yapıya başarılı bir şekilde emdirildiğini doğrulamak amacıyla hazırlanan kompozit yapılar XRD analizi ile karakterize edilmiştir. Şekil 4, ham vermikülit, MgCl₂ ve LiNO₃ tuzları ile vermikülit kompozitlerinin XRD piklerini içermektedir.

Her iki kompozit için de gözeneklerin tuz veya tuzun hidratlı formu ile dolduğu açıkça görülmektedir. V+MgCl₂ kompozitinin Şekil 4(a) yaklaşık 15° (002), 21° (020), 31° (301), 33° (211), 34° (302) ve 40° (400)'deki belirgin pikler, MgCl₂ tuzunun hidratlı formunun karakteristik pikleriyle çakışmaktadır. V+LiNO₃ kompozitinin Şekil 4(b) yaklaşık 25° (110), 32° (211), 35° (222) ve 42° (210) belirgin pikleri ise kristal formdaki LiNO₃ tuzunun karakteristik pikleriyle çakışmaktadır. Düşük şiddetteki pikler ise tuzun kompozit içerisinde dağılımının iyi olduğunun göstergesidir [18],[22].

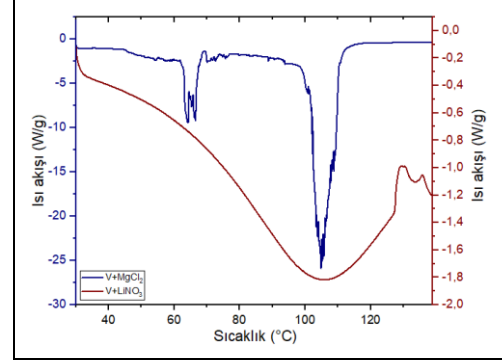


Şekil 4(a): V+MgCl₂ ve (b): V+LiNO₃ kompozitlerinin X-ışını kırınım modeli.

Figure 4. X-ray diffraction pattern of composites. (a): V+MgCl₂ and (b): V+LiNO₃.

3.3 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Kompozit yapıların dehidrasyonu sırasındaki enerji değişimleri gerçekleştirilen DSC analizi sonucunda elde edilen ısı akışı eğrileri Şekil 5'te verilmektedir. Oluşan eğrilerin altında kalan alan desorpsiyon sırasında numunenin absorbe ettiği ısı miktarını vermektedir.



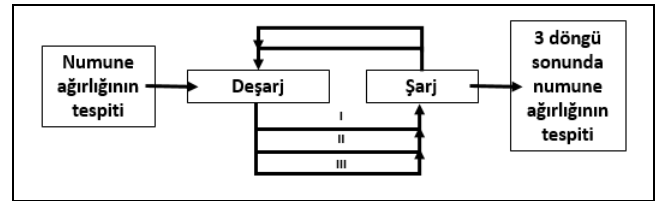
Şekil 5. V+MgCl₂, V+LiNO₃ kompozitlerinin DSC eğrileri.

Figure 5. DSC curves of V+MgCl₂, V+LiNO₃ composites.

Yaklaşık 2 saatlik sürede V+MgCl₂ kompoziti 19.7958 J ve V+LiNO₃ kompoziti de 7.1890 J enerji absorbe etmiştir. Desorpsiyon enerjisinin, analizi gerçekleştirilen numunenin ağırlığına oranlanması ile hesaplanan E_d değerleri ise V+MgCl₂ kompoziti için 2175.34 kJ/kg ve V+LiNO₃ kompoziti için 1331.15 kJ/kg'dır.

3.4 Termokimyasal isi değiştirici prototip

Prototip sistemde, deşarj-şarj sıralamasında olacak şekilde her kompozit için birbirini izleyen üç döngüyü barındıran bir deney sistemi kurgusu yapılmıştır (Şekil 6). Buna göre, deşarj prosesinde hava, sistem girişinde nemlendirilerek fan yardımıyla kanala üflenmektedir. Bu sırada kanal içerisindeki elektrikli ısıtıcılar deaktif durumdadır. Nemli hava, ısı depolama ünitesine girerek sorbent malzeme içerisinde geçmektedir ki bu sırada, nem absorpsiyonuna bağlı olarak ısı ortaya çıkmaktadır. Sorbentten havaya ısı transferi ile birlikte, hava giriş ve çıkış sıcaklıkları arasında yaklaşık 10°C'yi bulan bir sıcaklık artışı elde edilmektedir.



Şekil 6. Deney iş akış şeması.

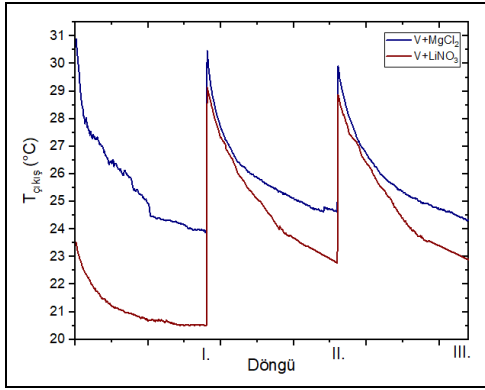
Figure 6. Experiment workflow chart.

Şarj prosesinde ise sistem girişinde yer alan nemlendirici deaktif durumda olup, kanaldaki elektrikli ısıtıcı aktif durumdadır. Sisteme giren hava elektrikli ısıtıcılar üzerinden geçirilerek 80-85 °C aralığına ısıtılmıştır ki buradaki amaç düşük buhar basıncına sahip havanın hidrate haldeki sorbent içerisinde geçirilerek nem desorpsiyonunun sağlanmasıdır. Proses sürecinde sorbent giriş ve çıkışı arasında havanın özgül nem değişimi 10-20 g/kg mertebesinde. Prosesin tamamlanmasıyla, nemi alınıp dehidrate hale getirilen sorbent yeniden deşarj prosesinde ısı üretimi amaçlı kullanılmıştır ki böylece kompozit malzemelerin çevrimsel ısı depolama kabiliyetleri incelenebilmiştir.

Üç döngü sayısı üzerinden test edilen V+MgCl₂ ve V+LiNO₃ kompozit malzemeleri için çıkış havası sıcaklık değişimleri Şekil 7'de gösterilmiştir. Giriş havası sıcaklığı, deney sırasında dalgalanan oda sıcaklığından etkilendiği için 19-22 °C civarında ölçülmüştür. Yüksek absorpsiyon hızı nedeniyle, iki kompozitte de her döngünün başlangıcında sıcaklık artışı gözlemlenmiştir. Her iki kompozit de (V+LiNO₃ ilk döngü haricinde) 23-31 °C aralığında ortalama çıkış sıcaklığı göstermektedir. V+MgCl₂, diğer kompozit malzemeye göre tekrar eden döngüler sırasında yüksek bir sabit performans göstermiştir.

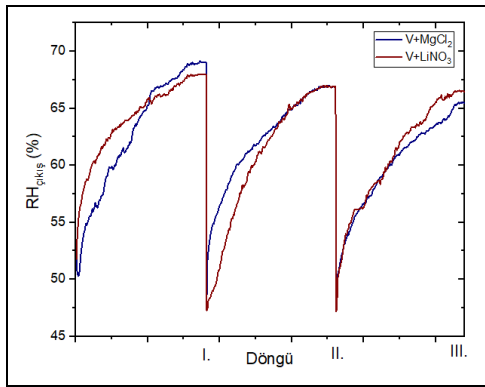
V+MgCl₂ her döngünün başında yüksek bir çıkış sıcaklığına (31, 30.5 ve 30 °C) sahipken bu durum V+LiNO₃ için sırasıyla 23.5, 29 ve 29 °C şeklinde olmuştur. İki kompozit karşılaştırıldığında V+MgCl₂'in her üç döngüde de ~27.5 °C'lik en yüksek ortalama çıkış sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür.

Deşarj fazına ait çıkış havasının bağıl nem (RH) değişimleri ise Şekil 8'de verilmiştir. Havanın bağıl nemi, prototipin girişinde %80-85 ve çıkışında ise %55-60 arasında değişim göstermiştir.



Şekil 7. Üç deşarj döngüsü boyunca iki kompozit malzemeye ait çıkış sıcaklık değişimleri.

Figure 7. Output temperature changes of two composite materials over three discharge cycles.



Şekil 8. Üç deşarj döngüsü boyunca iki kompozit malzemeye ait çıkış bağıl nem değişimleri.

Figure 8. Output relative humidity changes of two composite materials over three discharge cycles.

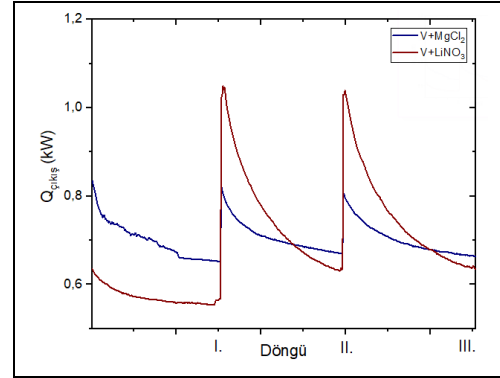
V+MgCl₂ ve V+LiNO₃ için üç döngüye ait ortalama ΔRH değerlerinin sırasıyla %60, 60.5 ve 57.5 ve %59.7, 57 ve 57 olduğu tespit edilmiştir. Her iki kompozit malzeme için de ΔRH_{ort} değerlerinin birbirlerine yakın olduğu ifade edilebilir.

Her iki kompozit malzemenin deşarj prosesi boyunca ısı çıkış hızı ($\dot{Q}_{çıkış}$) değerleri Şekil 9'da gösterilmiştir. Söz konusu ısı çıkış hızı, kompozit malzemenin deşarj fazı öncesi ve

sonrasında sahip oldukları entalpi değerlerinin farkından hesaplanabileceği gibi deşarj fazındaki kütle akış hızı ($\dot{m}_{deşarj}$), sabit basınçtaki spesifik ısı (C_p) ve sistemin giriş-çıkış sıcaklığı arasındaki farktan da hesaplanabilmektedir (Denklem 2) [23]:

$$\dot{Q}_{çıkış} = \dot{m}_{deşarj} C_p (T_{çıkış} - T_{giriş}) \quad (2)$$

V+MgCl₂ için ortalama çıkış ısı akış hızlarının her üç döngü için sırasıyla 0.69, 0.70 ve 0.70 kW olduğu görülmektedir. V+LiNO₃ kompoziti için ise söz konusu değer 0.57, 0.75 ve 0.74 kW mertebelerindedir.

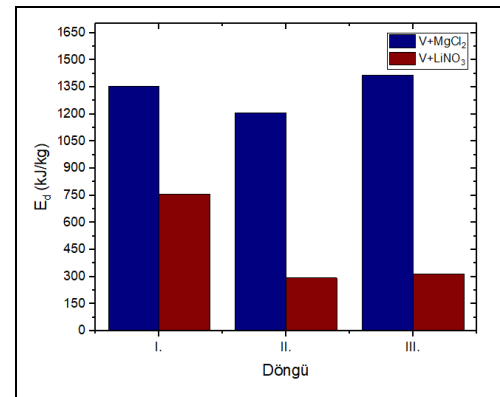


Şekil 9. Üç deşarj döngüsü boyunca iki kompozit malzemeye ait ısı çıkış hızı değerleri.

Figure 9. Heat output rate values of two composite materials over three discharge cycles.

V+LiNO₃ kompozitinin özellikle 2. ve 3. döngüdeki çıkış ısı akış hızındaki artışın nedeni ΔT 'nin tekrar eden döngülerdeki artışından kaynaklanmaktadır.

(2) No.lu denklem, deşarj süresi boyunca integralinin alınması ile elde edilecek deşarj fazı için toplam enerji çıkışı değerinin kompozit malzemenin hacmine oranı ile sistemin sahip olduğu enerji depolama yoğunluğu hesaplanabilmektedir [23]. İki kompozit malzemenin deşarj fazlarına ait döngüsel enerji yoğunluk (E_d) değerleri Şekil 10'da verilmiştir. Görüldüğü üzere tüm döngüler boyunca en yüksek enerji yoğunluğu değerleri V+MgCl₂ kompozitinde elde edilmiştir. Buna göre söz konusu kompozit için üç döngüde elde edilen E_d değerleri sırası ile 1353, 1207 ve 1417 kJ/kg olmuştur. V+LiNO₃ için ise bu değerler 757, 293 ve 317 kJ/kg şeklindedir.



Şekil 10. Üç deşarj döngüsü boyunca iki kompozit malzemeye ait döngüsel enerji yoğunluk (E_d) değerleri.

Figure 10. Cyclic energy density (E_d) values of two composite materials over three discharge cycles.

Saf $MgCl_2$ tuzunun teorik E_d değeri 1.24-1.93 GJ/m^3 aralığındadır [24]. Jarimi ve diğ. [25], DSC analizi ile $V+MgCl_2$ kompozitinin sahip olduğu E_d değerini 696.4 kJ/kg olarak elde etmişlerdir. Bu değer, çalışma kapsamında elde edilen 2175.34 kJ/kg değeri ile karşılaştırıldığında, iki değer arasında ciddi bir farkın olduğu görülmektedir. Bu farkın başlıca nedenlerinden biri, her iki çalışmada matris malzemesi olarak kullanılan vermikülitin sahip olduğu gözenek çaplarının farklılık gösterebilmesi ve buna bağlı olarak da emdirilen tuz miktarının değişkenlik göstermesi şeklinde yorumlanabilir. $V+MgCl_2$ kompozitinin, termokimyasal ısı değiştirici prototip test düzeneği kullanılarak elde edilen E_d değeri, DSC analizi sonucunda hesaplanan değer yaklaşık olarak yarısı mertebesindedir. Bu sonuç, teorik olarak, desorpsiyon sırasında malzeme tarafından absorbe edilen toplam enerjinin, sorpsiyon sırasında üretebileceği enerjiye eşit olduğu kabul edilerek yapılan yaklaşımların tam olarak doğruluk payı içermediğini göstermektedir ki bu durum $V+LiNO_3$ için de geçerlilik göstermektedir.

Literatürde, vermikülit doğal kayacı kullanılarak üretilmiş $V+MgCl_2$ kompozit yapılarına ait çalışmalar mevcuttur ancak söz konusu yapılarına ait deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen herhangi bir E_d değeri bildirilmemiştir [20], [25], [26]. Buna karşılık literatürde, farklı konak malzemeleri kullanılarak üretilen kompozit yapılarına ait enerji yoğunluğu değerlerine ulaşmak mümkündür [27],[28]. Xu ve diğ. [14], sentezledikleri zeolit- $MgCl_2$ kompoziti için 1368 kJ/kg değerini elde ederken, Posern ve diğ. [29] atapulgit+ $MgCl_2+MgSO_4$ yapı için 1590 kJ/kg enerji yoğunluğu değerine ulaşmışlardır. Whiting ve diğ. [30], farklı gözenek çapına sahip zeolit yapıları ile farklı tuz içeriğine sahip kompozitler sentezlemiş ve ağırlıkça %15 $MgCl_2$ tuzu emdirilen zeolit- $MgCl_2$ kompoziti için en yüksek enerji depolama yoğunluğu (325 Wh/kg) değerini elde etmişlerdir. Üç döngülü çalışma kapsamında $V+MgCl_2$ için hesaplanan enerji yoğunluğu değerleri (1353, 1207 ve 1417 kJ/kg), farklı konak malzemeli kompozit yapılarla benzer nitelik taşımaktadır.

Benzer şekilde, literatürde vermikülit doğal kayacı ve $LiNO_3$ tuzu ile hazırlanmış kompozit yapıların ısı depolama amacıyla kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmalardan birinde, Sutton ve diğ. [19], laboratuvar ölçekli bir reaktör kullanarak gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda $V+LiNO_3$ kompoziti için 0.182 GJ/m^3 enerji depolama yoğunluğu elde edilmiştir. Buna karşılık Sapienza ve diğ. [31] aynı kompozit yapı için laboratuvar ölçekli bir adsorpsiyon soğutucu sistem ile gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda 900 kJ/kg ve Casey ve diğ. [10] ise 286.9 kJ/kg E_d değerine ulaşmışlardır. Çolak ve diğ. [32] laboratuvar ölçekli sabit yataklı bir termokimyasal ısı depolama ünitesinde gerçekleştirdikleri altı döngülü deneyler sonucunda $V+LiNO_3$ kompoziti için E_d değerini 205-124 kWh/m^3 olarak belirlemişlerdir. Bu çalışma kapsamında $V+LiNO_3$ için elde edilen döngüsel E_d değerlerinin (757, 293 ve 317 kJ/kg), literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırıldığında farklılık göstermesinin başlıca nedeninin termokimyasal ısı değiştirici prototip tasarımlarındaki farklar olabileceği düşünülmektedir.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, iki farklı tuzun ($MgCl_2$ ve $LiNO_3$) vermikülite emdirilmesiyle elde edilen kompozit malzemelerin ısı depolama kapasiteleri laboratuvar tipi termokimyasal ısı değiştirici prototip ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir:

- $V+MgCl_2$ ve $V+LiNO_3$ kompozitleri için DSC analizi sonucunda hesaplanan E_d değerleri sırasıyla 2175.34 kJ/kg ve 1331.15 kJ/kg 'dır,
- En yüksek döngüsel E_d değeri $V+LiNO_3$ (757 kJ/kg) için 1. döngüde elde edilirken, $V+MgCl_2$ (1353 kJ/kg) kompozitinin ise farklı olarak 3. döngüde daha yüksek değere sahip olduğu görülmüştür,
- Termokimyasal ısı değiştirici prototip sistem ile elde edilen sonuçlar, DSC analizi ile elde edilen sonuçları destekler niteliktedir,
- Termokimyasal ısı değiştirici prototipte gerçekleştirilen ölçümler sonucunda $V+MgCl_2$ kompozitinin her üç döngüde de yüksek çıkış sıcaklığına sahip olduğu ve $V+LiNO_3$ 'e göre tekrar eden döngüler sırasında yüksek bir sabit performans sergilediği görülmüştür,
- $V+MgCl_2$ için her 3 döngüde elde edilen E_d değerlerinin, $V+LiNO_3$ kompozitinin aksine birbirine yakın olması, $V+MgCl_2$ kompozitinin döngüsel stabilizeye sahip olduğunun göstergesidir ve bu durum THS sistemlerinin verimli kullanımı açısından umut vaat edicidir.

5 Conclusions

In this study, heat storage capacity of composite materials obtained by impregnating two different salts ($MgCl_2$ and $LiNO_3$) with vermiculite were characterized with a laboratory type thermochemical heat exchanger prototype. The results obtained are given below:

- E_d values calculated as a result of DSC analysis for $V+MgCl_2$ and $V+LiNO_3$ composites are 2175.34 kJ/kg and 1331.15 kJ/kg , respectively,
- The highest cyclic E_d value was obtained for $V+LiNO_3$ (757 kJ/kg) in the 1st cycle, it was observed that $V+MgCl_2$ (1353 kJ/kg) had a higher value in the 3rd cycle,
- The results obtained with the thermochemical heat exchanger prototype system support the results obtained with the DSC analysis,
- As a result of the measurements in the thermochemical heat exchanger prototype, $V+MgCl_2$ composite had a high exit temperature in all three cycles and exhibited a high stable performance during repeated cycles compared to $V+LiNO_3$,
- The fact that the E_d values obtained for $V+MgCl_2$ in every three cycles are close to each other, unlike the $V+LiNO_3$ composite, is an indication that the $V+MgCl_2$ composite has cyclic stability, and this is promising for the efficient use of THS systems.

6 Teşekkür

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir (Proje No: 119M073).

7 Yazar katkı beyanı

Esra AYAN, tasarımın yapılması, analizlerin gerçekleştirilmesi, veri toplama, literatür tarama ve yazım aşamalarında katkı sunmuştur. Behiye YÜKSEK, fikrin oluşturulması, malzeme temini, literatür tarama ve yazım aşamalarında katkı sunmuştur. Gökhan ORHAN yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesi başlıklarında katkı sunmuştur.

8 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

"Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur".

"Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır".

9 Kaynaklar

- [1] El Haj Assad M, Alhuyi Nazari M, Rosen MA. *Design and Performance Optimization of Renewable Energy Systems*. Editors: El Haj Assad M, Rosen MA. Applications of Renewable Energy Sources, 1-15, London, UK, Academic Press, 2021.
- [2] Dincer I, Rosen MA. *Thermal Energy Storage: Systems and Applications*. 2nd ed. New York, USA, John Wiley and Sons, 2010.
- [3] ElBahloul AA, Zeidan ESB, El-Sharkawy II, Hamed AM, Radwan A. "Recent advances in multistage sorption thermal energy storage systems". *Journal of Energy Storage*, 45, 1-21, 2022.
- [4] Ausfelder F, et al. "Energy storage as part of a secure energy supply". *ChemBioEng Reviews.*, 4(3), 144-210, 2017.
- [5] Alva G, Lin Y, Fang G. "An overview of thermal energy storage systems". *Energy*, 144, 341-378, 2018.
- [6] Yan T, Li TX, Wang RZ. *Advances in Solar Heating and Cooling*. Editors: Ruzhu Wang R, Ge T. Thermochemical Heat Storage For Solar Heating And Cooling Systems, 491-522, UK, Woodhead Publishing, 2016.
- [7] Zbair M, Bennici S. "Survey summary on salts hydrates and composites used in thermochemical sorption heat storage: a review". *Energies*, 14(11), 1-33, 2021.
- [8] Scapino L, Zondag HA, Van Bael J, Diriken J, Rindt CCM. "Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale". *Applied Energy*, 190, 920-948, 2017.
- [9] Yilmaz B, et al. "Synthesis and characterization of salt-impregnated anodic aluminum oxide composites for low-grade heat storage". *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 27(1), 112-118, 2020.
- [10] Casey SP, Elvins J, Riffat S, Robinson A. "Salt impregnated desiccant matrices for 'open' thermochemical energy storage-Selection, synthesis and characterisation of candidate materials". *Energy and Buildings*, 84, 412-425, 2014.
- [11] Liu H, Nagano K, Sugiyama D, Togawa J, Nakamura M. "Honeycomb filters made from mesoporous composite material for an open sorption thermal energy storage system to store low-temperature industrial waste heat". *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 65, 471-480, 2013.
- [12] Brancato V. et al. "Experimental characterization of the LiCl/vermiculite composite for sorption heat storage applications". *International Journal of Refrigeration*, 105, 92-100, 2019.
- [13] Aydın D, Utlü Z, Kincay O. "Thermal performance analysis of a solar energy sourced latent heat storage". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1213-1225, 2015.
- [14] Xu JX, Li TX, Chao JW, Yan TS, Wang RZ. "High energy-density multi-form thermochemical energy storage based on multi-step sorption processes". *Energy*, 185, 1131-1142, 2019.
- [15] Zhao Q, Lin J, Huang H, Wu Q, Shen Y, Xiao Y. "Optimization of thermochemical energy storage systems based on hydrated salts: A review". *Energy and Buildings*, 244, 1-34, 2021.
- [16] Korhammer K, et al. "Sorption and thermal characterization of composite materials based on chlorides for thermal energy storage". *Applied Energy*, 162, 1462-1472, 2016.
- [17] Yu N, Wang RZ, Lu ZS, Wang LW. "Development and characterization of silica gel-LiCl composite sorbents for thermal energy storage". *Chemical Engineering Science*, 111, 73-84, 2014.
- [18] Grekova AD, Gordeeva LG, Aristov YI. "Composite 'LiCl/vermiculite' as advanced water sorbent for thermal energy storage". *Applied Thermal Engineering*, 124, 1401-1408, 2017.
- [19] Sutton RJ, Jewell E, Elvins J, Searle JR, Jones P. "Characterising the discharge cycle of CaCl₂ and LiNO₃ hydrated salts within a vermiculite composite scaffold for thermochemical storage". *Energy and Buildings*, 162, 109-120, 2018.
- [20] Fisher R, Ding Y, Sciacovelli A. "Hydration kinetics of K₂CO₃, MgCl₂ and vermiculite-based composites in view of low-temperature thermochemical energy storage". *Journal of Energy Storage*, 38, 1-18, 2021.
- [21] Aydın D, Casey SP, Riffat S. "The latest advancements on thermochemical heat storage systems". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 356-367, 2015.
- [22] Chen HJ, Cui Q, Tang Y, Chen XJ, Yao HQ. "Attapulgitite based LiCl composite adsorbents for cooling and air conditioning applications". *Applied Thermal Engineering*, 28(17-18), 2187-2193, 2008.
- [23] Karim Nejhad M, Aydın D. "Synthesize and hygro-thermal performance analysis of novel APC-CaCl₂ composite sorbent for low-grade heat recovery, storage, and utilization." *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 43(23), 3011-3031, 2021.
- [24] Donkers PAJ, Sögütöglü LC, Huinink HP, Fischer HR, Adan OCG. "A review of salt hydrates for seasonal heat storage in domestic applications". *Applied Energy*, 199, 45-68, 2017.
- [25] Jarimi H, et al. "Materials characterization of innovative composite materials for solar-driven thermochemical heat storage (THS) suitable for building application". *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 13(1), 30-42, 2018.
- [26] Zhao H, Huang T, Liu T, Lei M, Zhang M. "Synthesis of MgCl₂/vermiculite and its water vapor adsorption-desorption performance". *International Journal of Energy Research*, 45(15), 21375-21389, 2021.
- [27] Mehrabadi A, Farid M, "New salt hydrate composite for low-grade thermal energy storage". *Energy*, 164, 194-203, 2018.
- [28] Yu Q et al, "Characterization of MgCl₂/AC composite adsorbent and its water vapor adsorption for solar drying system application". *Renew. Energy*, 138, 1087-1095, 2019.
- [29] Posern K, Kaps C. "Calorimetric studies of thermochemical heat storage materials based on mixtures of MgSO₄ and MgCl₂". *Thermochimica Acta*, 502(1-2), 73-76, 2010.

- [30] Whiting G.T, Grondin D, Stosic S, Bennici S, Auroux A, "Zeolite-MgCl₂ composites as potential long-term heat storage materials: Influence of zeolite properties on heats of water sorption". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 289-295, 2014.
- [31] Sapienza A, Glaznev IS, Santamaria S, Freni A, Aristov YI. "Adsorption chilling driven by low temperature heat: New adsorbent and cycle optimization". *Applied Thermal Engineering*, 32(1), 141-146, 2012.
- [32] Çolak AB, Aydin D, Al-Ghosini A, Dalkilic AS. "Discharging performance prediction of experimentally tested sorption heat storage materials with machine learning method". *Journal Energy Storage*, 56, 1-11, 2022.