ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yalçın YALAKİ

ÇUKUROVA BÖLGESİNDE NARENCİYE AĞAÇLARININ ISIL KORUNMASI İÇİN FAZ DEĞİŞTİREN MADDE GELİŞTİRİLMESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2019

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇUKUROVA BÖLGESİNDE NARENCİYE AĞAÇLARININ ISIL KORUNMASI İÇİN FAZ DEĞİŞTİREN MADDE GELİŞTİRİLMESİ

Yalçın YALAKİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 29/08/2019 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği ile Kabul Edilmiştir.

…….	……..	……
Prof. Dr. Halime Ö. PAKSOY	Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ	Prof. Dr. Ahmet M. GİZİR
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇUKUROVA BÖLGESİNDE NARENCİYE AĞAÇLARININ ISIL KORUNMASI İÇİN FAZ DEĞİŞTİREN MADDE GELİŞTİRİLMESİ

Yalçın YALAKİ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Halime Ömür PAKSOY
Yıl: 2019, Sayfa: 75
Jüri : Prof. Dr. Halime Ömür PAKSOY
Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR

Bu çalışmada narenciye ağaçlarının donma hasarından korunması amacıyla termal enerji depolama özelliğine sahip faz değiştiren maddeler (FDM) geliştirilmiştir. Donma hasarı sıcaklık sıfır santigrat derecenin altına düştüğü zaman bitkilerin zarar görmesiyle oluşan ve ciddi ekonomik kayıplara sebep olabilen meteorolojik bir olaydır. Çukurova bölgesinde zaman zaman görülen don olayı sırasında ağaç gövdesinin sıcaklığını güvenli bir seviyede tutmak amacıyla etanol, etilen glikol ve propilen glikolün sulu çözeltileri faz değiştiren maddeler olarak araştırılmıştır. Geliştirilen alkol çözeltilerinin soğuma-ısınma eğrileri, diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri ve termal iletkenlikleri ölçülmüştür. FDM olarak hazırlanan çözeltilerin ısıl korumada kullanılabilmesi için uygun paketler geliştirilerek performansları bir narenciye fidan gövdesi örneği üzerinde ölçülmüştür. Deneyler sırasında karşılaşılan aşırı soğuma problemi gümüş iyodürün çekirdekleştirici madde olarak kullanılmasıyla çözülmüştür. Termal koruma performansı en iyi olan etanol çözeltisi olmakla beraber her üç çözeltinin de ağaçların ısıl korunmasında FDM olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: faz değiştiren maddeler, narenciye ağaçları, ısıl koruma, donma hasarı, termal enerji depolama

ABSTRACT

MASTERS THESIS

DEVELOPMENT OF PHASE CHANGE MATERIALS FOR THERMAL PROTECTION OF CITRUS TREES IN CUKUROVA REGION

Yalçın YALAKİ

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
CHEMISTRY DEPARTMENT

Advisor : Prof. Dr. Halime Ömür PAKSOY
Year : 2019, Pages: 75
Jury : Prof. Dr. Halime Ömür PAKSOY
Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR

In this study, phase change materials (PCM) with the ability to store thermal energy were developed with the aim of protecting citrus trees from frost damage. Frost damage is a meteorological event, which happens when temperature falls below zero degrees centigrade and plants begin to be damaged leading to serious economic loses. Ethanol, ethylene glycol and propylene glycol aqueous solutions were evaluated as phase change materials for the purpose of keeping plants at a safe temperature during frosts in the Cukurova region where frost events happen occasionally. Cooling-heating curves, differential scanning calorimetry analysis, and thermal conductivity measurements of the developed alcohol solutions were done. Packaging for the PCMs were developed for use as thermal protection and their performance was measured on a sample of citrus seedling. Supercooling of the developed solutions was a problem faced during the experiments which was solved by using silver iodide as a nucleating agent. As a result, it was concluded that ethanol solution had the best thermal protection performance, but all three solutions can be used as PCMs for thermal protection of plants.

Key Words: phase change materials, citrus trees, frost damage, thermal protection, thermal energy storage

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Ilıman iklime sahip olan Akdeniz bölgesinde yetişen narenciye bitkilerinin kış aylarında sıcaklığın 0°C'nin altına düşmesiyle oluşan don nedeniyle zarar görmesi zaman zaman karşılaşılan bir sorundur. Don olayı gece hava sıcaklığının 0 °C'nin altına düşmesiyle meydana gelen meteorolojik bir olaydır. Bitkilerin gördüğü hasar durumuna göre don olayı hafif, orta ve şiddetli olarak sınıflandırılmaktadır. Sıcaklık 0 °C / -2,2 °C arasında ise hafif, -2,2 °C / -4,4 °C arasında ise orta ve -4,4 °C'den düşük ise şiddetli don gerçekleşir. Narenciye bitkilerinden limon -3,5°C'de, portakal ise -5°C'de, yani orta ve şiddetli don olaylarında zarar görebilmektedir. Donma hasarı narenciye ağaçlarının yapraklarını, çiçeklerini, meyvelerini ve ağaç gövdesini etkileyebilmektedir. Ancak gövdenin gördüğü hasar bitkinin toparlanmasını daha fazla zorlaştırmaktadır.

Literatürde bitkileri donma hasarından korumak için geliştirilen birçok yöntem mevcuttur. Bu çalışmada bu yöntemlerden farklı, daha kullanışlı ve etkili olma potansiyeli taşıyan termal enerji depolama ile özellikle genç narenciye ağaçlarının donma hasarından korunması amaçlanmıştır.

Termal enerji depolama, gizli, duyulur ve kimyasal depolama olarak sınıflandırılmaktadır. Depolanan termal enerji miktarı gizli ısı depolama sistemlerinde faz değiştirme ısısı, duyulur ısı depolama sistemlerinde depolama materyalinin öz ısısı ve sıcaklık farkı, kimyasal depolamada ise tepkime ısısına göre belirlenmektedir. Bu sistemlerden gizli ve duyulur ısı depolama sistemleri daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Duyulur ısı ve gizli ısı depolama sistemleri karşılaştırıldığında gizli ısı depolama sitemlerinin en önemli avantajı küçük sıcaklık değişimlerinde daha yüksek yoğunlukta enerji depolamaya imkân vermesidir. Bu avantajından dolayı bu çalışmada gizli ısı depolama tercih edilmiştir, çünkü bu çalışmadaki hedef sınırlı bir hacim içerisine yerleştirilen FDM ile dar bir sıcaklık aralığında ve yeterli sürede

koruma sağlayacak kadar termal enerji depolamaktır. Bu hedefe en uygun yaklaşım kullanım kolaylığı ve maliyet avantajı da göz önüne alınırsa gizli ısı depolamadır. Gizli ısı depolamada Faz Değiştiren Maddeler (FDM) kullanılmaktadır. Bu çalışma için küçük moleküllü alkol çözeltileri FDM olarak tercih edilmiştir. Endüstride en çok kullanılan alkollerden olan etanol (E), etilen glikol (EG) ve propilen glikol (PG) çözeltileri FDM performansı açısından değerlendirilmiştir.

Geliştirilen alkol çözeltilerinin soğuma-ısınma eğrileri, diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri ve termal iletkenlikleri ölçülmüştür. Hazırlanan çözeltilerin ısıl korumada kullanılabilmesi için uygun paketler geliştirilmiş ve her birinin termal koruma performansı bir narenciye fidan gövdesi örneği üzerinde ölçülmüştür. Deneyler sırasında karşılaşılan aşırı soğuma problemi gümüş iyodürün çekirdekleştirici madde olarak kullanılmasıyla çözülmüştür.

Hazırlanan FDM paketleri içerisinde E çözeltisi içeren paket -2 °C civarında koruma sağlarken EG ve PG çözeltileri içerenler sırasıyla -3 °C ve -3,5 °C civarında koruma sağlamıştır. Örnek sıcaklığını -2 ile -4 °C arasında E çözeltisi 7 saat, EG çözeltisi 6,6 saat, PG çözeltisi ise 5,5 saat süresince tutmuştur. Bu sonuçlara göre E çözeltisinin FDM performansının en yüksek olduğu, EG'nin performansının az farkla daha düşük, PG'nin performansının ise en düşük olduğu söylenebilir. Ancak her üç çözelti de FDM olarak termal koruma sağlamaktadır.

Bu çalışmada Çukurova bölgesindeki narenciye ağaçlarının, özellikle fidanların, donma hasarından korunması amacıyla FDM'ler geliştirilmiştir. Ancak hazırlanan FDM'ler sadece narenciye ağaçları için değil, donma hasarından etkilenebilecek farklı tür ağaçlar ve farklı coğrafi bölgelerde kullanılabilecek şekilde geliştirilebilir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince desteğini hiç eksik etmeyen, rehberliği, ilgisi, sabrı, hoşgörüsü ve güveni ile bu tezin tamamlanmasına imkân veren sevgili hocam Prof. Dr. Halime Ömür PAKSOY'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez konusu ile ilgili kaynak ve materyaller sağlayarak çalışmalarıma destek olan Sn. Abdullah S. PAKSOY'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında görüşlerinden birçok kez faydalandığım sayın hocam Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a teşekkür ederim.

FDM paketlerinin geliştirilmesi sürecinde değerli zamanını ayırıp görüş ve öneriler sunan ve iyi bir çözüme ulaşmama yardımcı olan Sn. Gökhan YOLDAŞ'a ve FEYDAŞ MAKİNE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında cihazları kullanma, kimyasalları temin etme, analizleri yapma ve diğer birçok konuda yardımlarını esirgemeyen Gizem BİÇER, Özge GÜNGÖR, Sedat EMİR ve Mehmet EKİNCİ'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda yaptığım deney ve analizlerde Çukurova Üniversitesi, Kimya Bölümü, Enerji Laboratuvarı ve Merkez Laboratuvarının sağladığı imkânlar için müteşekkirim.

Tez çalışmam boyunca desteklerini hep arkamda hissettiğim ve tez çalışmama bir şekilde katkıları olan eşim, çocuklarım, annem, kayınvalidem, kayınpederim, yeğenlerim ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET III
TEŞEKKÜR V
İÇİNDEKİLER VI
ÇİZELGELER DİZİNİ VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ X
SİMGELER VE KISALTMALAR XII
1. GİRİŞ 1
1.1. Termal Enerji Depolama 7
1.1.1. Gizli Isı Depolama 7
1.1.2. Faz Değiştiren Maddeler 9
1.2. Çalışmanın Amacı, Önemi ve Araştırma Soruları 11
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 13
3. MATERYAL VE METOT 19
3.1. FDM Seçimi 19
3.1.1. FDM'lerin Hazırlanması 22
3.2. Termal Analiz Metotları 23
3.2.1. Soğuma-Isınma Eğrileri 23
3.2.2. Termal İletkenlik 24
3.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Ölçümleri 24
3.2.4. FDM'lerin Termal Koruma Performansı 25
3.2.5. Termal Kamera İle Görüntüleme 26
3.2.6. Termal Çevrim Performansı 26
3.3. FDM Paketlerinin Hazırlanması 27
3.4. Aşırı Soğuma Problemi 30

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 35
4.1. Soğuma-Isınma Eğrileri 35
4.1.1. Aşırı Soğuma 35
4.1.2. FDM Çözeltilerinin Soğuma-Isınma Eğrileri 36
4.2. FDM Çözeltilerinin DSC Analizleri 38
4.3. FDM Çözeltilerinin Termal İletkenlikleri 42
4.4. Termal Kamera Görüntüleri 43
4.5. Termal Koruma Performansı 44
4.5.1. FDM Paketlerinde Gözlemlenen Aşırı Soğuma 52
4.6. Termal Koruma Performansı İle İlgili Teorik Sonuçlar 53
4.6.1. Depolanan Toplam Isı Miktarı 53
4.6.2. Depolanmış Isının İletim Süresi 55
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 61
5.1. Sonuçlar 61
5.2. Öneriler 63
KAYNAKLAR 67
ÖZGEÇMİŞ 75

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. Dört ilde ortalama don görülen gün sayısı (MGM, 2017) 4
Çizelge 1.2. Don olayının sınıflandırılması (Şimşek ve ark., 2017, s.10) 4
Çizelge 1.3. İdeal FDM özellikleri (Sharma ve ark., 2009) 11
Çizelge 3.1. FDM adayı olarak seçilen alkollerin fiziksel özellikleri 21
Çizelge 3.2. FDM adayı olarak seçilen alkollerin diğer özellikleri 21
Çizelge 3.3. FDM olarak seçilen alkol çözeltilerinin donma noktaları 22
Çizelge 3.4. FDM olarak hazırlanan alkol çözeltilerinin derişimleri 22
Çizelge 4.1. FDM çözeltilerinin ölçülen termal iletkenlikleri 42
Çizelge 4.2. FDM paketlerinin ısı iletim süreleri 58

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Adana'da Şubat 2017'deki don hasarı (Yeni Adana Gazetesi, 2017) 2
Şekil 1.2. Türkiye narenciye üretim haritası (Saygılı, 2015) 3
Şekil 1.3. Dört ilde yıllık ortalama don dağılımı (MGM, 2017) 3
Şekil 1.4. Termal enerji depolama sistemleri (Nazir ve ark., 2019) 7
Şekil 1.5. FDM'lerin çalışma prensibi 8
Şekil 1.6. FDM'lerde depolanan duyulur ve gizli ısı (Skovajsa ve ark., 2017) 9
Şekil 1.7. FDM'lerin sınıflandırılması (Nazir ve ark., 2019) 10
Şekil 2.1. Ağaç gövdelerini dondan korunmak için tasarım (Donohue, 1990) 13
Şekil 2.2. Ağaç gövdelerini dondan korumak için tasarım (Lilly, 1987) 14
Şekil 3.1. Faz diyagramları (Cordray, 1996; IRE, 2017; Martinez, 1995) 21
Şekil 3.2. Soğuma-ısınma eğrilerini elde etmek için kullanılan düzenek 23
Şekil 3.3. Termal iletkenlik ölçüm cihazı ve ölçüm düzeneği 24
Şekil 3.4. DSC analizlerinde kullanılan ölçüm cihazı 24
Şekil 3.5. FDM'lerin termal koruma performansının ölçülmesi 25
Şekil 3.6. Kızılötesi kamera ile termal görüntü ölçümleri 26
Şekil 3.7. Termal çevrim düzeneği 27
Şekil 3.8. FDM paketi üretiminde kullanılan cihaz ve boş-dolu FDM paketi 28
Şekil 3.9. İzolasyon olmadan FDM termal performansının ölçülmesi 29
Şekil 3.10. İzolasyonlu FDM paketlerinin termal ölçümleri 29
Şekil 3.11. FDM'siz, sadece izolasyonlu paket 30
Şekil 3.12. AgI eldesi için kurulan düzenek 32
Şekil 3.13. AgI katılmış FDM örnekleri içeren deney tüpleri 32
Şekil 3.14. a. FDM paketi içerisinde AgI katısı; b. AgI rengindeki değişim 33
Şekil 4.1. E çözeltisi soğuma-ısınma eğrisi. 35
Şekil 4.2. E çözeltisine buz katılarak elde edilen eğri 36
Şekil 4.3. E, EG ve PG'nin +6 °C ile -6 °C arası soğuma ve ısınma eğrileri 37

Şekil 4.4. E çözeltisinin DSC sonucu 38
Şekil 4.5. EG çözeltisinin DSC sonucu 39
Şekil 4.6. PG çözeltisinin DSC sonucu 39
Şekil 4.7. E çözeltisinin 100 çevrim sonrası DSC sonucu 40
Şekil 4.8. EG çözeltisinin 100 çevrim sonrası DSC sonucu 41
Şekil 4.9. PG çözeltisinin 100 çevrim sonrası DSC sonucu 41
Şekil 4.10. EG, E, PG paketlerinin eşit zaman aralıklarındaki termal görüntüleri . 44
Şekil 4.11. Sadece izolasyon soğuma eğrisi (TC: Thermocouple - Isıl Çift) 45
Şekil 4.12. Sadece izolasyon ısınma eğrisi 46
Şekil 4.13. Sadece E içeren FDM soğuma eğrisi 47
Şekil 4.14. Sadece E içeren FDM ısınma eğrisi 47
Şekil 4.15. E içeren FDM + izolasyon soğuma eğrisi 48
Şekil 4.16. E içeren FDM + izolasyon ısınma eğrisi 49
Şekil 4.17. EG içeren FDM + izolasyon soğuma eğrisi 50
Şekil 4.18. EG içeren FDM + izolasyon ısınma eğrisi 50
Şekil 4.19. PG içeren FDM + izolasyon soğuma eğrisi 51
Şekil 4.20. PG içeren FDM + izolasyon ısınma eğrisi 52
Şekil 4.21. E, EG, PG FDM paketlerinde gözlemlenen aşırı soğuma 53
Şekil 4.22. FDM düzeneğinin şematik gösterimi 55
Şekil 4.23. FDM paketi modeli 56
Şekil 5.1. FDM paketi tasarımı için örnek olabilecek ticari bir ürün 65

SİMGELER VE KISALTMALAR

DSC	: Differential scanning calorimeter
E	: Etanol
EG	: Etilen glikol
FDM	: Faz değiştiren maddeler
MGM	: Meteoroloji Genel Müdürlüğü
PG	: Propilen glikol
TED	: Termal enerji depolama

1. GİRİŞ

Sıcaklık bitki büyümesini etkileyen temel faktörlerden biridir. Küresel iklim değişikliği nedeniyle oluşan uç sıcaklık olaylarının artması bitkilerin zarar görmesine ve tarımda üretimin düşmesine sebep olmaktadır (Hatfield ve Prueger, 2015). Genelde ılıman iklime sahip olan Akdeniz bölgesinde yetişen narenciye bitkilerinin kış aylarında zaman zaman sıcaklığın sıfırın altına düşmesiyle oluşan don olayları nedeniyle zarar görmesi eskiden beri bilinen bir sorundur (Robinson ve Mort, 1996). Bu sorunun küresel iklim değişiminden nasıl etkileneceği araştırmacıların üzerinde durduğu bir konudur. Örneğin Ma ve arkadaşları (2018) Avrupa'da 5565 fenolojik gözlem noktasında 27 ağaç türünü gözlemleyerek elde ettikleri veriler ışığında küresel iklim değişikliğinin etkisiyle özellikle denize yakın ve kıyı kesimlerinde ilkbahar geç donma hasarının sıklığının ve şiddetinin giderek artacağı öngörüsünde bulunmuşlardır. Bu nedenle kıyı kesimlerinde artması beklenen ve iklim değişikliğine duyarlı türleri daha fazla etkileyeceği düşünülen donma hasarının olumsuz etkilerini azaltmaya yönelik stratejiler üzerinde durulması gerektiğini savunmuşlardır.

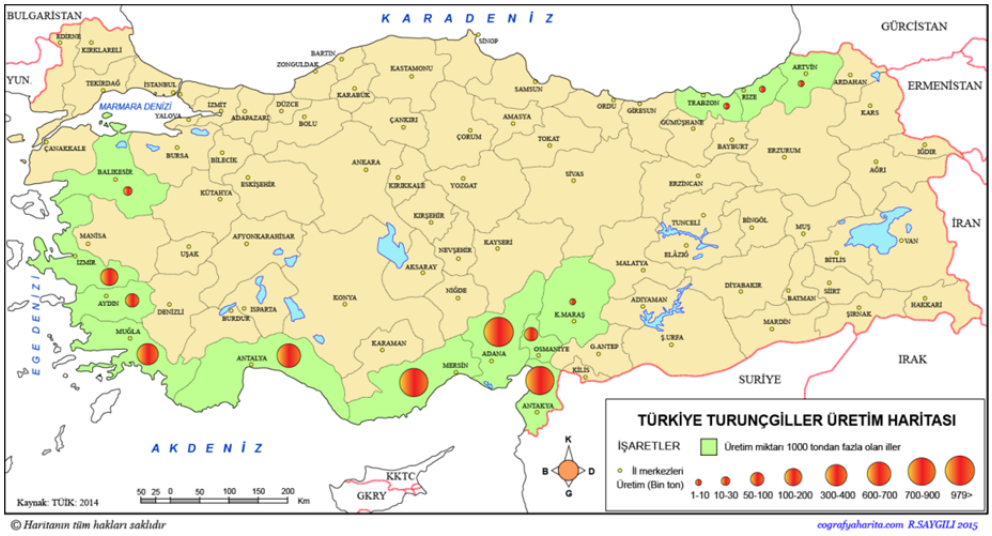
Avrupa'da don hasarlarında artış olabileceği öngörüsüne paralel olarak Türkiye'nin kıyı kesimlerinde benzer bir problemin yaşanması ihtimali düşünülebilir. Acar-Deniz ve Gönençgil (2017) Türkiye genelinde 156 meteoroloji istasyonundan 1966-2014 yılları arasında elde edilen verileri incelemişlerdir. Bu verilere göre Türkiye'de yaşanan don olaylarının küresel ısınmanın etkisiyle istatistiksel olarak anlamlı olmayan zayıf bir azalma eğiliminde olduğunu, ancak son yıllarda soğuk hava dalgaları gibi uç olayların sayısı ve süresinde artma olduğunu ve bu artışların don olaylarının artmasına neden olduğunu bildirmişlerdir. Don olaylarının sıklığı ile ilgili olarak literatürde Çukurova bölgesine özel çalışmaların sayısının oldukça az olduğu görülmüştür. İnternet arama motorlarında yapılan soruşturmada en yakın Şubat 2017'de Çukurova'da sıcaklığın -9 °C'ye

kadar düştüğü ve altı gün süren şiddetli don nedeniyle narenciye ağaçlarında oluşan zararla ilgili çok sayıda medya haberlerine ulaşılmıştır (Şekil 1.1.).

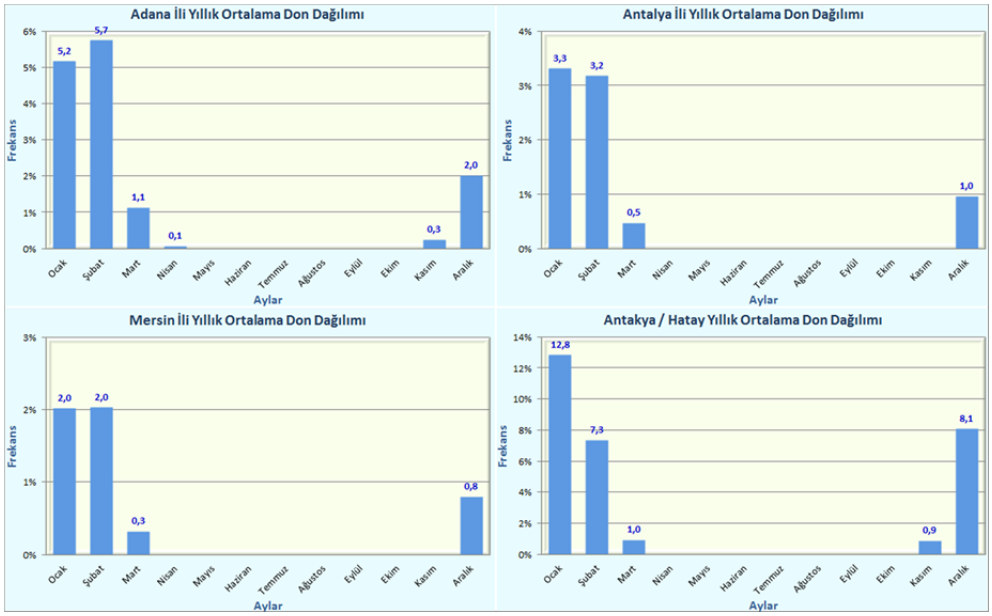


Şekil 1.1. Adana'da Şubat 2017'deki don hasarı (Yeni Adana Gazetesi, 2017)

Saygılı'nın (2015) hazırladığı, Türkiye'de narenciye üretiminin en yoğun olduğu illeri gösteren haritada (Şekil 1.2.) Türkiye narenciye üretiminin neredeyse tamamının Akdeniz kıyı kesiminde gerçekleştiği görülmektedir. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Meteoroloji Genel Müdürlüğünün verilerine göre narenciye üretiminin en fazla olduğu dört ilin yıllık ortalama don olayı görülme sıklığı her ay için yüzde olarak Şekil 1.3.'de gösterilmiştir (MGM, 2017).



Şekil 1.2. Türkiye narenciye üretim haritası (Saygılı, 2015)



Şekil 1.3. Dört ilde yıllık ortalama don dağılımı (MGM, 2017)

Şekil 1.2. ve 1.3.'teki verilere göre Türkiye'de narenciye üretiminin en çok olduğu dört ilde yıllık ortalama don olayı görülen gün sayısı hesaplanmış ve Çizelge 1.1.'de gösterilmiştir. Çizelge 1.1.'de görüldüğü gibi narenciye üretiminin

büyük çoğunluğunu sağlayan dört ilde don görülme sıklığı yılda 10'un altındadır. Bu çizelgedeki verilerin küresel ısınmanın etkisiyle gelecekte nasıl değişeceği iklim bilimcilerin araştırma konuları arasında yer almaktadır.

Çizelge 1.1. Dört ilde ortalama don görülen gün sayısı (MGM, 2017)

	Aylık ortalama don olayı görülen gün sayısı												
Şehir	Oc	Şb	Mr	Ns	My	Hz	Tm	Ağ	Ey	Ek	Ks	Ar	Tpl.
Adana	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	5
Mersin	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
Antalya	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
Antakya	4	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	9

Don olayı gece hava sıcaklığının 0 °C'nin altına düşmesiyle meydana gelen meteorolojik bir olaydır (Asar ve ark., 2008). Bitkilerin gördüğü hasar durumuna göre don olayı hafif, orta ve şiddetli olarak sınıflandırılmaktadır (Şimşek ve ark., 2017). Çizelge 1.2.'de bu sınıflandırma özetlenmiştir.

Çizelge 1.2. Don olayının sınıflandırılması (Şimşek ve ark., 2017, s.10)

Don türü	Sıcaklık aralığı (°C)	Bitkinin uğradığı zarar
Hafif	0 °C / -2,2 °C arası	Genelde bitkiler zarar görmez veya hassas bitkiler çok az zarar görür. Deniz seviyesine yakın rakımlarda daha fazla zarar görülür.
Orta	-2,2 °C / -4,4 °C arası	Genelde bitkiler zarar görür. Hassas bitkiler ve meyve ağaçları tomurcuk ve çiçeklenme döneminde daha fazla zarar görür
Kuvvetli	-4,4 °C'den düşük	Tüm bitkiler şiddetli zarar görür

Akdeniz bölgesinde mevsim normallerine göre sıcaklığın 0°C'nin altına düşmemesi gerekir. Ancak don olayları sırasında sıcaklığın sıfırın altına düşmesi durumunda narenciye bitkilerinden limon -3,5°C'de, portakal -5°C'de zarar görmeye başlamaktadır (Akkurt ve Okay, 2017). Donma hasarı narenciye

ağaçlarının yapraklarını, çiçeklerini, meyvelerini ve ağaç gövdesini etkileyebilmektedir. Gövdenin gördüğü hasar yaprak, çiçek ve meyvenin gördüğü hasara göre bitkinin toparlanmasını daha fazla zorlaştırmaktadır (Zekri ve ark., 2016). Bitkileri donma hasarından korumak için geliştirilen çok çeşitli yöntemler literatürde mevcuttur. Bu yöntemler arasında ekili alanlarda hava dolaşımını sağlama, sulama ile havanın ve toprağın nemini kontrol etme, çeşitli ısı kaynakları ile ekili alanların ısıtılması ve bitkileri çeşitli koruyucu maddeler ile spreyleyerek kaplama gibi çok çeşitli uygulamalar sayılabilir (Martsolf, 2000; Perry, 1998; Turell, 1973; Young, 1940). Asar ve ark. (2008) bu yöntemlerin pasif ve aktif yöntemler olarak sınıflandırıldığını açıklayarak yaygın olarak kullanılanları kısaca özetlemişlerdir. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır:

Pasif yöntemler:

1- Yer seçimi: Don riski taşıyan bölgelerde zirai faaliyetten kaçınılması yaklaşımıdır.
2- Bitki idaresi: Bitkilerin dona karşı direncini arttırmak için bitkiyi gübreleme ve güçlendirme gibi önlemler alınması yöntemidir.
3- Bitki seçimi ve üretimi: Dona dayanıklı bitkilerin ekilmesinin tercih edilmesi yaklaşımıdır.

Aktif yöntemler:

1- Atmosfere giden radyasyonun suni sis ile durdurulması: Havaya su püskürtülerek oluşturulan suni sis ile radyasyonla kaybedilen ısının tutulmasını amaçlar.
2- Isı yalıtımı: Bitkilerin toksik olmayan protein köpükleri ile kaplanarak ısı kaybının önlenmesi yöntemidir.
3- Havanın karıştırılması: Yer ile temas ederek soğuyan havanın yerden 150 m yukarıdaki daha sıcak hava ile fanlar yardımıyla karıştırılması ve bu

şekilde bitki çevresindeki hava sıcaklığının birkaç derece yükseltilmesi yöntemidir. Bu yöntemde kullanılan donanımlar oldukça pahalıdır.

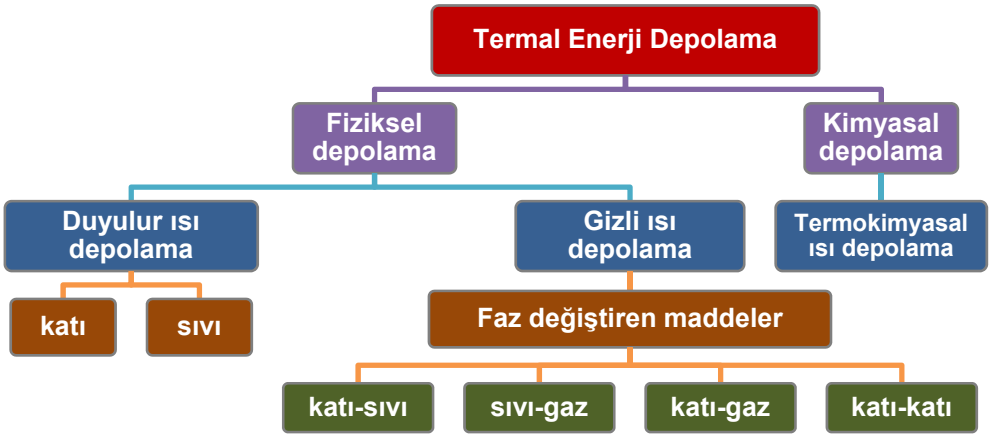
4- Doğrudan hava ve bitki ısıtması: Kömür, dizel yağlar vb. yakıtlar ve donanımlar kullanılarak bitki ortamının doğrudan ısıtılması yöntemidir.
5- Su uygulaması: Üstten yağmurlama ile sulama yapılarak bitkilerin yüzeylerinin su damlacıkları ile kaplanması ve düşük sıcaklıkta suyun donması ile açığa çıkan ısının bitkiyi koruması mantığına dayanır. Bu uygulamada bitki yüzeyini kaplayan buz sayesinde bitki sıcaklığının sıfır derecenin altına düşmesi önlenmeye çalışılır.
6- Toprak işleme ve idaresi: Toprağın temizlenip sürülerek sıkıştırılması ve nemli tutulması ve böylece daha fazla ısı depolaması sağlanması yöntemidir.
7- Çiçeklenmeyi geciktirme: Don olaylarının sık görüldüğü yerlerde meyve ağaçlarının çiçeklenmesini geciktirmek için ağaç diplerinin 1 m çapında açılarak kar veya buz konulması ve bitkinin soğuk tutularak çiçeklenmeyi geciktirme yöntemidir.
8- Zorlanmış hasat: Don tehlikesi olduğu durumlarda olgunlaşmış ürünlerin acilen hasat edilmesidir.

Yukarıda bahsedilen yöntemler donma hasarına karşı belli ölçülerde başarı gösterebilmektedir. Bu çalışmada bu yöntemlerden farklı, daha kullanışlı ve etkili olma potansiyeli taşıyan termal enerji depolama (TED) yöntemi ile özellikle narenciye fidanlarının donma hasarından korunması amaçlanmaktadır. Literatürde yapılan araştırmada narenciye ağaçlarının TED yaklaşımı ile donma hasarından korunmasına yönelik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Her ne kadar yukarıdaki yöntemlerin bazılarında toprakta veya suda doğal olarak depolanmış bulunan termal enerji rol oynasa da bunların hiçbirinde termal enerjinin doğrudan

depolandığı bir yaklaşım yoktur. Bu açıdan bu çalışmanın literatüre ve narenciye yetiştiricilerine önemli bir katkı sağlayacağı değerlendirilmektedir.

1.1. Termal Enerji Depolama

TED, gizli, duyulur ve kimyasal depolama olarak sınıflandırılmaktadır (Sharma ve ark., 2009). Depolanan enerji miktarı gizli ısı depolama sistemlerinde faz değiştirme ısısı, duyulur ısı depolama sistemlerinde depolama materyalinin öz ısısı ve sıcaklık farkı, kimyasal depolamada ise tepkime ısısına göre belirlenmektedir. Kimyasal depolama daha yeni bir alan olup ticari uygulamaları sınırlıdır. Gizli ve duyulur ısı depolama sistemleri daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemler amacına göre saatlik, günlük, haftalık, mevsimlik gibi kısa veya uzun dönem enerji depolama olarak tasarlanabilmektedir (Oro ve ark., 2015). Şekil 1.4.'te TED sistemleri özetlenmiştir.

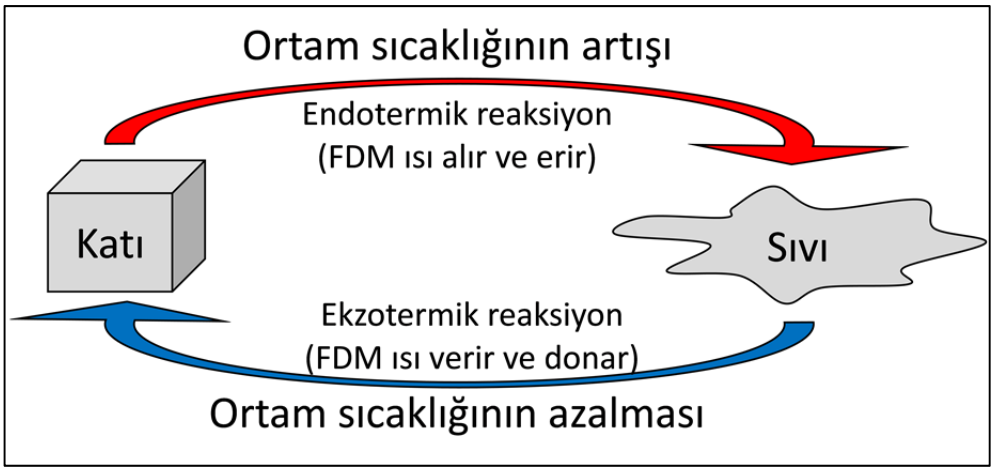


Şekil 1.4. Termal enerji depolama sistemleri (Nazir ve ark., 2019)

1.1.1. Gizli Isı Depolama

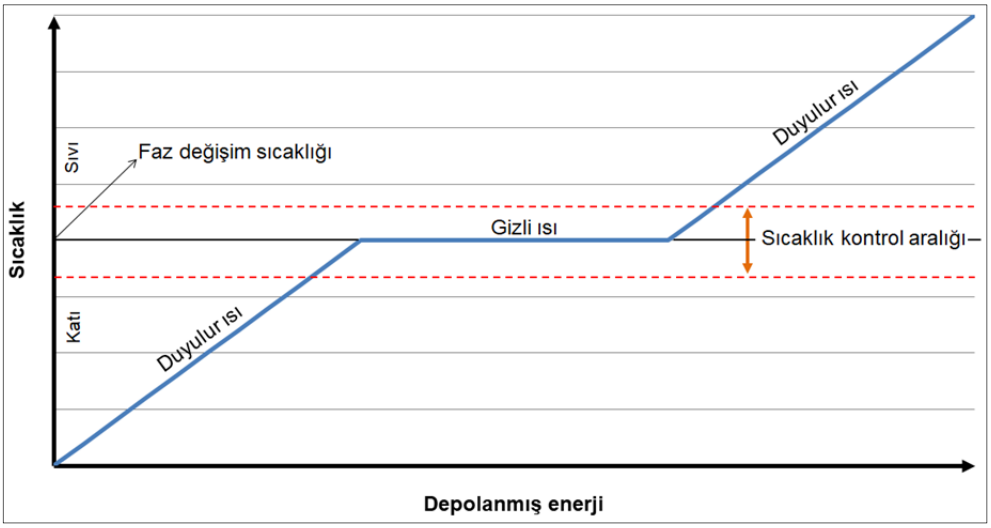
Şekil 1.4.'te görüldüğü gibi gizli ısı depolamada Faz Değiştiren Maddeler (FDM) kullanılmaktadır. Bir FDM'nin çalışma prensibi oldukça basittir. Sıcaklık arttıkça, malzeme fazı katıdan sıvıya değişir. Reaksiyon endotermik olduğu için

FDM çevreden ısı alır. Benzer şekilde, sıcaklık azaldığında, malzeme fazı sıvıdan katıya değişir, reaksiyon ekzotermiktir ve FDM çevreye ısı verir (Şekil 1.5.). FDM'ler faz değişimleri sırasında ortamdan aldıkları veya ortama verdikleri ısı sayesinde termal düzenleyici olarak davranırlar ve çevrelerindeki sıcaklık değişimini tamponlayabilirler (Delgado ve ark., 2019). Gizli ısı depolamanın en önemli avantajı küçük sıcaklık değişimlerinde daha yüksek yoğunlukta enerji depolamaya imkân vermesidir (Pielichowska ve Pielichowski, 2014). Bu avantajından dolayı bu çalışmada TED sistemlerinden gizli ısı depolama tercih edilmiştir, çünkü bu çalışmadaki hedef sınırlı bir hacim içerisine yerleştirilen FDM ile dar bir sıcaklık aralığında ve yeterli sürede koruma sağlayacak kadar termal enerji depolamaktır. Bu hedefe en uygun yaklaşım kullanım kolaylığı ve maliyet avantajı da göz önüne alınırsa gizli ısı depolamadır.



Şekil 1.5. FDM'lerin çalışma prensibi

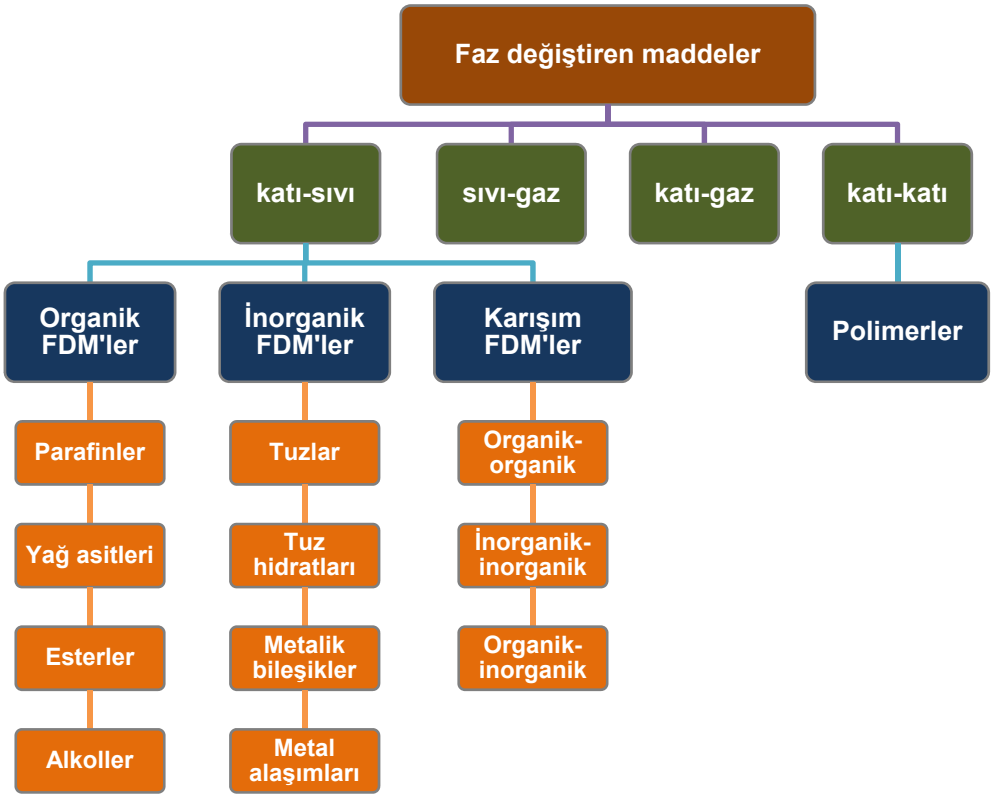
Gizli ısı depolama sistemlerinde depolanan ısı miktarı FDM'lerin kütlesine ve faz değiştirme ısısına bağlıdır. FDM'lerin enerji depolama eşitlikleri hem duyulur ısı hem de gizli ısı denklemlerini içerir, çünkü FDM materyalinin sıcaklığındaki artış faz değişimine sebep olmaktadır (Nazir ve ark., 2019). Şekil 1.6.'da FDM'lerde depolanan ısı miktarı ve sıcaklık arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 1.6. FDM'lerde depolanan duyulur ve gizli ısı (Skovajsa ve ark., 2017)

1.1.2. Faz Değiştiren Maddeler

FDM'ler faz değişimlerine göre katı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz ve katı-katı olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 1.7.). Bunlardan gaz fazını içerenler büyük hacim değişimi gerektirdiği için pratik değildir ve bunların ticari uygulamaları yoktur. Bir kristal türünden diğer bir kristal türüne geçişle ilgili olan katı-katı faz değişimlerinde ise faz değişim ısısı genelde düşük olduğu için kullanımları biraz daha sınırlıdır. FDM'ler içinde en fazla kullanılan türler katı-sıvı fazlarını içerenlerdir. Katı-sıvı fazlarını içeren FDM'ler organik, inorganik, ve karışım olarak sınıflandırılabilirler (Nazir ve ark., 2019; Sze ve ark., 2017).



Şekil 1.7. FDM'lerin sınıflandırılması (Nazir ve ark., 2019)

Katı-sıvı faz değişimine uğrayan FDM'ler saf maddeler olabildikleri gibi ötektik (beli bir erime noktası olan) veya ötektik olmayan karışımlar halinde hazırlanabilirler. Sharma ve ark. (2009) FDM'lerin sahip olmaları istenen ideal özelliklerini sıralamışlardır. Bu özellikler Çizelge 1.3.'te özetlenmiştir. Bu özelliklerin tamamına mükemmel bir şekilde uyan FDM'ler bulmak pek mümkün değildir. Ancak gelişen teknolojiler ve materyaller sayesinde ideal olmayan özelliklerin bir çoğunun yarattığı sorunların üstesinden gelinebilmektedir (Bruno ve ark., 2015).

Çizelge 1.3. İdeal FDM özellikleri (Sharma ve ark., 2009)

Özellik Türü	İdeal özellikler
Termal	Uygun faz değişim sıcaklığı Yüksek faz değişim ısısı İyi ısı iletkenliği
Fiziksel	Uygun faz değişim dengesi Yüksek yoğunluk Küçük hacim değişimi Düşük buhar basıncı
Kinetik	Aşırı soğuma olmaması Hızlı kristallenme
Kimyasal	Uzun dönem kimyasal kararlılık Kullanılacak materyallerle uyumluluk Toksik olmaması Yangın riski olmaması
Ekonomik	Bol bulunması Ulaşılabilir olması Maliyetin düşük olması

1.2. Çalışmanın Amacı, Önemi ve Araştırma Soruları

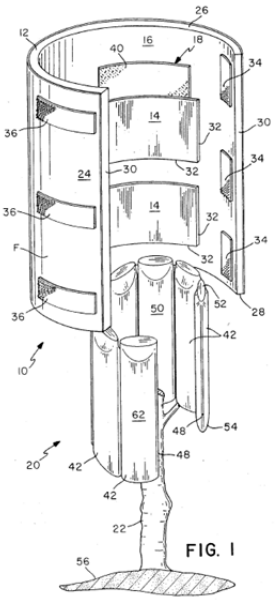
Bu çalışmanın amacı Çukurova bölgesinde kış aylarında zaman zaman sıcaklığın sıfır santigrat derecenin altına düşmesi sonucu oluşan don nedeniyle narenciye ağaçlarının zarar görmemesi için ısıl koruma sağlayacak FDM'ler geliştirilmesi, geliştirilen FDM'lerin uygun bir şekilde paketlenmesi ve FDM performansının laboratuvar ortamında ölçülmesidir. Literatürde don hasarından koruma amacıyla FDM'lerin kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışma özgün olmasının yanı sıra narenciye üretimini olumsuz etkileyen ve maddi kayba yol açan gerçek bir probleme çözüm olabilecek niteliktedir. Küresel ısınmanın neden olduğu iklim değişimleri ve öngörülemez uç iklim olaylarının sayısı ve şiddetindeki artış gelecekte don gibi meteorolojik olayların artmasına veya daha şiddetli geçmesine sebep olabilir. Bu nedenle bu tür problemlerin çözümüne yönelik yeni fikir ve yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmanın bu ihtiyaç doğrultusunda katkı sağlayacağı değerlendirilmektedir.

Yukarıda ifade edilen amaçlar doğrultusunda bu çalışmanın araştırma soruları şu şekilde sıralanabilir:

1- Çukurova bölgesinde yetişen narenciye ağalarının don hasarından korunması için uygun sıcaklıkta faz değiştiren FDM adayları nelerdir? Bunların avantajları ve dezavantajları nelerdir?
2- Seçilen FDM adaylarının ısınma-soğuma eğrileri, erime-donma entalpileri ve termal iletkenlikleri nelerdir?
3- Geliştirilen FDM'ler için en uygun paketleme yöntemi nedir?
4- Geliştirilen FDM'lerin istenilen sıcaklık aralığında termal koruma performansları nasıldır?

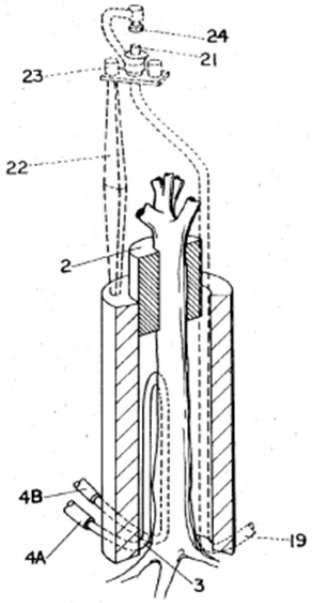
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatürde narenciye ağaçlarının gövdelerinin çeşitli yöntemlerle soğuktan korunduğu çalışmalar ve patent önerileri mevcuttur. Örneğin Donohue'ya (1990) ait patentte narenciye ağaç gövdelerinin koyu renkli köpük malzeme ile izole edilmesi ve çeşitli ısı kaynakları ile donma hasarından korunmasını önerilmiştir (Şekil 2.1.). Bu patent ısı kaynağı olarak hava ile temas ettiğinde ekzotermik reaksiyon veren kimyasallar içeren paketlerin bulunduğu bir dış kaplama tasarımı içermektedir. Bu paketlerdeki kimyasallar demir tozu, aktif karbon, ferrik sülfat, su, selüloz ve mika olarak sıralanmıştır. Hava ile temas ettiğinde tepkimeye giren bu kimyasallar sayesinde düzenek içerisinde birkaç gün boyunca bitkiyi koruyacak ısının elde edilebileceği iddia edilmiştir.



Şekil 2.1. Ağaç gövdelerini dondan korunmak için tasarım (Donohue, 1990)

Bir diğer patentte Lilly (1987) narenciye ağaç gövdelerini bir izolasyon malzemesi ile sarıp bu malzeme ile ağaç arasında kalan boşlukta borularla su devridaimi yapılmasını önermiştir (Şekil 2.2.). Borulardan akan su ile ısı transferi yapıldığı ve böylece bitkilerin soğuktan korunduğu bu düzenekte bitkinin dallara ayrıldığı üst taraf kapatılarak ısınan havanın düzenek içinde kalması sağlanmıştır. Bu düzeneğe su sulama sisteminden verilmektedir. Paralel bağlı düzeneklerle birden fazla ağacın korunabileceği öne sürülmüştür.



Şekil 2.2. Ağaç gövdelerini dondan korumak için tasarım (Lilly, 1987)

Bu gibi patentlerin gerçekte ne kadar uygulama bulduğu bilinmemekle beraber narenciye ağaçlarının FDM'ler kullanılarak soğuktan korunduğu bir çalışma veya patente rastlanmamıştır. Ancak FDM'ler oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Termal düzenleyici olarak davranan FDM'lerin kullanıldığı uygulamalar arasında elektronik cihazların işletimi sırasında termal düzenleme, bina materyallerinde termal enerjinin depolanması, güneş kolektörleri ile elde

edilen ısının depolanması, termal konfor sağlayan tekstil uygulamaları ve pil sıcaklığının termal kontrolü gibi örnekler sayılabilir (Fleischer, 2015). FDM'lerin en eski kullanımlarından biri uzay görevlerinde termal düzenleyici olarak kullanılmalarıdır. Amerikan Ulusal Uzay ve Havacılık Ajansı (NASA) uzay araçlarında aşırı sıcaklık değişiminin yaşandığı ortamlarda sıcaklığı istenilen limitler içinde tutmak için termal kapasitör olarak FDM içeren cihazlar geliştirmiştir (Humphries ve Griggs, 1977).

FDM'lerin çok çeşitli kullanım alanlarından birine Beyhan ve arkadaşlarının (2013) bitki köklerinin sıcaklığının korunması ile ilgili çalışması örnek olarak verilebilir. Araştırmada bir serada topraksız olarak yetiştirilen kabak ve biber bitkilerinin kök bölgelerinin sıcaklığı pasif FDM uygulaması ile istenilen aralıkta tutularak bitki veriminin arttırılması hedeflenmiştir. Pasif FDM uygulamalarında ısı transferi doğrudan FDM'nin temas ettiği yüzeyler aracılığı ile kondüksiyon ve konveksiyon mekanizmaları ile gerçekleşir. Çalışmada FDM olarak oleik asit ve oleik asit - dekanoik asit karışımı kullanılmıştır. Karışım FDM'nin istenilen sıcaklık aralığını korumada daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Binaların ısıtma ve soğutma sistemlerinde termal enerji depolamanın kullanılması FDM'lerin en çok kullanıldığı alanlardan biridir. de Gracia ve Cabeza (2015) binaların ısıtma – soğutma sistemlerine entegre edilen çeşitli TED sistemlerini irdelemişlerdir. Binalarda kullanılan faz değiştiren maddeler arasında parafinler, yağ asitleri ve tuz hidratları sayılabilir. Bu maddelerin kendilerine özgü avantajları ve dezavantajları vardır ve kullanım amacına göre seçilmeleri gerekir. FDM'lerin binalarda kullanılabilmesi için bir çeşit kapsül veya paket içine yerleştirilmeleri gerekir. Binalarda kullanılan TED sistemleri aktif ve pasif olarak sınıflandırılabilirler. Pasif sistemler daha çok termal rahatlık sağlama amaçlı ve mekanik cihazlar kullanılmayan sistemlerdir. Pasif bir sisteme örnek olarak içerisine FDM yerleştirilmiş bir bina duvarında gün içerisinde değişen hava

sıcaklığından faydalanarak enerji depolama ve depolanmış enerjinin daha sonra kullanılması verilebilir. Aktif sistemlerde ise termal enerjinin depolanmasında ve kullanımında akışkan pompası, ısı pompası, havalandırma sistemleri gibi mekanik cihazların kullanılması söz konusudur. Binalarda kullanılan FDM'lerin türleri, paketlenmeleri, geliştirilen sistemler ve verimlilikleri ile ilgili literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur ancak bu alan yeni ve gelişen bir alan olma özelliğini sürdürmektedir (Agyenim ve ark., 2010; Mohamed ve ark., 2017; Zhou ve ark., 2012).

Singh ve ark. (2018) dondurulmuş yiyecek ürünlerinin taşınması sırasında ürün sıcaklığında oluşabilecek dalgalanmaların düzenlenmesi amacıyla FDM'lerin kullanım potansiyeli ile ilgili çeşitli ticari ürünleri değerlendirmişlerdir. FDM'lerin yiyecek ürünlerinde kullanılması beraberinde birçok zorluğu getirmektedir. Yiyecekleri güvenli bir sıcaklıkta tutmalarının yanı sıra kullanılacak FDM'lerin toksik olmaması, kimyasal ve termal kararlılığa sahip olması, istenilen sıcaklıkta faz değiştirmesi, yiyecek ürünlerinin koku, görünüm ve kimyasal yapısını etkilememesi gerekmektedir. Bu amaçla kullanılacak FDM'lerin uygun bir şekilde paketlenmesi çok önemlidir. Bu konuda yapılan araştırmaların sayısı giderek artmaktadır.

Oro ve ark. (2012) 20 °C'nin altındaki sıcaklıklar için kullanılan FDM uygulamalarını değerlendirmişlerdir. Bu sıcaklıklarda en çok kullanılan FDM'lerden birinin su olduğunu ancak 0 °C'nin altında ötektik su-tuz çözeltilerinin sıklıkla kullanıldığını bildirmişlerdir. Fakat bu çözeltiler genelde kimyasal olarak kararsız ve korozif yapıdadırlar. Organik FDM'ler ise korozif olmamalarına ve kimyasal olarak daha kararlı olmalarına rağmen daha düşük faz değişim entalpisine sahip olmaları ve termal iletkenlilerinin düşük olması bunların dezavantajlarıdır. Oro ve ark. FDM'lerin erime sıcaklıklarının kolayca ayarlanabilir olmasının FDM seçimi için en önemli özellik olduğunu savunmuşlardır. Bu nedenle istenilen faz değiştirme sıcaklığın ayarlanabilmesine imkân verecek katkı

maddelerinin araştırılması önemli bir konudur. FDM'lerin TED sistemlerinde kullanılmaları aşırı soğuma ve faz ayrılması problemlerini ortaya çıkarmaktadır. Bu problemleri gidermek için çekirdekleştirici ve koyulaştırıcı maddelerin kullanılmasının gerektiğini vurgulamışlardır.

Da Cunha ve Eames (2016) çeşitli FDM uygulamalarını inceledikleri çalışmalarında 0 - 100 °C arasında organik ve tuz hidratlarının en uygun FDM'ler olduklarını, 130 ve 1250 °C arasında ise ötektik inorganik tuz karışımlarının en uygun FDM'ler olduklarını bildirmişlerdir. Bruno ve ark. (2015) geliştirilen FDM ne olursa olsun mutlaka uygulama göz önüne alınarak geliştirilmesi gerektiğini vurgulamışlardır. Dolayısıyla yeni bir FDM geliştirirken termal çevrim kararlılığı, aşırı soğuma etkisi, korozif özellikler, termal iletkenlik ve termal kararlılığının kurulacak sisteme göre değerlendirilmesi gerektiğini savunmuşlardır.

Sonuç olarak literatürde ısıl koruma için FDM'ler kullanılarak geliştirilen TED sistemleri ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur. Ancak narenciye ağaçlarının FDM'ler kullanılarak don hasarından korunduğu bir çalışmaya rastlanmamıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. FDM Seçimi

Narenciye ağaç gövdelerinin donma hasarından korunması amacına yönelik uygun FDM geliştirilmesi, paketlenmesi ve test edilmesi bu çalışmanın temel amacıdır. Bunun için ilk olarak uygun FDM'nin seçilmesi gerekmektedir. FDM'lerin seçiminde fiziksel, termal, kimyasal, kinetik özellikleri ve ayrıca maliyet, elde edilebilirlik, ürün güvenliği, adaptasyon ve kararlılık gibi çeşitli parametreler incelenmiştir (Nazir, ve ark., 2019).

Bu çalışmada düşük sıcaklıklarda faz değiştiren küçük moleküllü alkollerin sulu çözeltileri FDM olarak araştırılmıştır. Öncelikle FDM'lerin istenilen korumayı sağlamak amacıyla hedeflenen sıcaklık aralığında faz değiştirmesi için hangi derişimlerde hazırlanmaları gerektiği ile ilgili bir ön araştırma yapılmıştır. Seçilen FDM'lerin hedeflenen sıcaklık aralıkları için erime ve donma noktaları belirlenmiş ve laboratuvar ortamında termal performansları incelenmiştir. Küçük moleküllü alkollerin sulu çözeltileri kullanılarak hazırlanan çözeltilerin FDM olarak birçok avantaja ve bazı dezavantajlara sahip oldukları söylenebilir. Bu avantaj ve dezavantajlar şu şekilde sıralanabilir:

Avantajları

- Küçük moleküllü alkollerin donma noktaları genelde sıfırın altındadır ve su ile karıştıklarında suyun donma noktasını azaltıcı etki yaparlar. Çeşitli derişimlerde alkol karışımları hazırlanarak sıfırın altında istenilen sıcaklık aralığında faz değiştiren FDM'ler elde etmek mümkündür.
- Düşük derişimli alkol çözeltileri (%10v/v ve altı) suya yakın termal özelliklere sahiptir, yani özgül ısıları görece yüksektir (Behschnitt, 1996).
- Küçük moleküllü alkoller su ile her oranda karışırlar ve düşük derişimlerde alkol çözeltilerinin yoğunlukları suya yakındır.

- Donma esnasında kristallenme hızları suya benzer hızdadır.
- Alkol çözeltileri korrozif değillerdir ve zamanla bozulmaya uğramazlar.
- Termal çevrimlerde (ısınma-soğuma çevrimlerinde) küçük moleküllü alkol karışımlarındaki fazların ayrılma riski yoktur (Sze ve ark., 2017).
- Endüstride birçok küçük moleküllü alkol ticari ürün olarak yüksek miktarlarda üretilmektedirler. Bu durum bu maddelere erişimi ve maliyeti düşürmektedir.

Dezavantajları

- Alkol çözeltilerinde alkol derişimi arttıkça alkolün kısmi buhar basıncı artar (Kadlec ve ark., 2010). Bu durum uçucu ve yanıcı olan bazı küçük moleküllü alkoller içeren FDM'lerin hazırlanışı ve kullanımı sırasında parlama ve yangın riski oluşturabilir. Ayrıca iyi mühürlenmemiş paketlerde çözeltiden ayrılarak FDM derişiminin ve termal özelliklerinin değişmesine neden olabilirler.
- Alkol çözeltileri donma noktasının altında donmayarak aşırı soğuma gösterebilirler. Bu problemi çekirdekleştirici maddelerle aşmak mümkündür.
- Erime-donma sırasındaki hacim değişimleri saf su ile benzerlik gösterir, yani donma sırasında hacim genişler. FDM paketlerinin buna göre tasarlanması gerekir.
- Bazı alkollerin toksisitesi yüksek olduğu için bunlarla yapılan FDM'lerin kullanımı sırasında sağlık ve çevre açısından risk olabilirler.

Yukarıda sıralanan dezavantajların FDM paketlerinin uygun tasarımı ve paketlemenin dikkatli yapılması ile üstesinden gelmek mümkündür. Avantajlar göz önüne alındığında bu çalışma için küçük moleküllü alkol çözeltileri FDM olarak tercih edilmiştir. Endüstride en çok kullanılan alkollerden biri olan etanol (E), yine endüstride sıkça antifriz olarak kullanılan etilen glikol (EG) ve propilen glikol (PG)

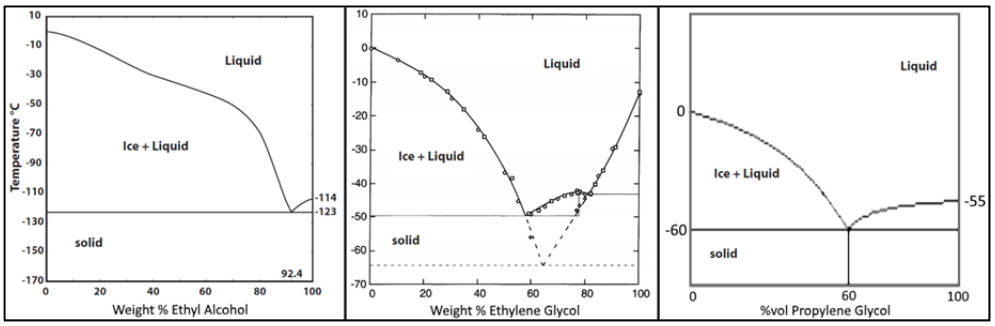
FDM adayı olarak incelenmiştir. Literatürde yapılan ön araştırma ile bu alkollerin fiziksel özellikleri belirlenmiş ve Çizelge 3.1. ve Çizelge 3.2.'de verilmiştir (Daubert ve Danner, 1987; NCBI, 2019a, NCBI, 2019b, NCBI, 2019c; Engineering Toolbox, 2008). Ayrıca bu alkollerin su ile oluşturdukları karışımların katı-sıvı faz diyagramları Şekil 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. FDM adayı olarak seçilen alkollerin fiziksel özellikleri

Alkol	Mol ağırlığı (g/mol)	Donma noktası (°C)	Yoğunluk g/cm^3 (20 °C)	Isı kapasitesi kJ/kg·K (20 °C)	Parlama noktası (°C)
E	46,07	-114	0,79	2,449	14
EG	62,07	-13	1,11	2,407	111
PG	76,09	-60	1,04	2,366	101

Çizelge 3.2. FDM adayı olarak seçilen alkollerin diğer özellikleri

Alkol	25 °C Sıcaklıkta Isıl İletkenlik (W/mK)	Diğer özellikler
E	0,17	Toksik değil, ısıl iletkenlik katsayısı düşük, metanolden daha pahalı, uçucu
EG	0,25	Toksik, çevreye zararlı, antifriz olarak kullanılıyor, ısıl iletkenlik katsayısı düşük
PG	0,20	Düşük toksisite, antifriz, çözücü olarak kullanılıyor, ısıl iletkenlik katsayısı düşük



Şekil 3.1. Faz diyagramları (Cordray, 1996; IRE, 2017; Martinez, 1995)

3.1.1. FDM'lerin Hazırlanması

Giriş bölümünde açıklandığı üzere hava sıcaklığının sıfırın altına düştüğü zamanlarda don olayı yaşanmaktadır. Sıcaklık -2,2 °C'ye kadar düştüğünde bitkiler genelde zarar görmezken, -4,4 °C'ye kadar düştüğünde özellikler hassas bitkiler zarar görmekte, -4,4 °C'nin altında ise tüm bitkiler aşırı derecede zarar görmektedir (Şimşek ve ark., 2017). Buna göre hazırlanacak FDM'lerin sıcaklığı -2 / -4 bandında tutması ve böylece bitkileri aşırı don hasarından koruması hedeflenmiştir. Literatürden elde edilen bilgilere göre FDM olarak seçilen alkol çözeltilerinin hacimce %10'luk derişimde donma noktaları Çizelge 3.3.'te verilmiştir (Engineering Toolbox, 2003b, Engineering Toolbox, 2003c, Engineering Toolbox, 2005).

Çizelge 3.3. FDM olarak seçilen alkol çözeltilerinin donma noktaları

Alkol	%10 v/v çözelti donma noktası (°C)	Molekül yapısı
E	-4	CH_3CH_2OH
EG	-3,4	$HOCH_2CH_2OH$
PG	-3	$CH_3CHOHCH_2OH$

Çizelge 3.3.'teki bilgilere göre daha güvenli bir seviye olan -2/-3 °C yakın donma noktaları elde etmek için E ve EG çözeltilerinin derişimleri biraz daha düşük hazırlanmıştır ve derişim bilgileri Çizelge 3.4.'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. FDM olarak hazırlanan alkol çözeltilerinin derişimleri

Alkol	Hacimce % derişim	Kütlece % derişim	Molarite (mol/L)	Molalite (mol/kg)	Mol kesri (X_i/X_T)
E	6	4,8	1,02	1,04	0,020
EG	7	7,7	1,25	1,24	0,024
PG	10	10,3	1,37	1,36	0,027

3.2. Termal Analiz Metotları

3.2.1. Soğuma-Isınma Eğrileri

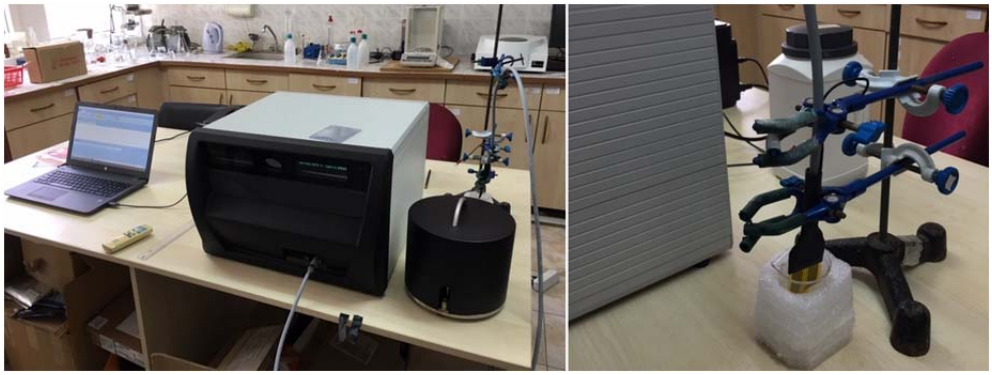
Hazırlanan FDM'lerin erime ve donma noktalarını belirlemek için ısınma-soğuma eğrileri sıcaklığı -30 °C'ye kadar ayarlanabilen Huber marka su banyosu ve Agilent 34972A USB Data Logger cihazları, ısıl çift sıcaklık sensorları ile birlikte kullanılarak elde edilmiştir. Bu ölçümler için deney düzeneği Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Soğuma-ısınma eğrilerini elde etmek için kullanılan düzenek

3.2.2. Termal İletkenlik

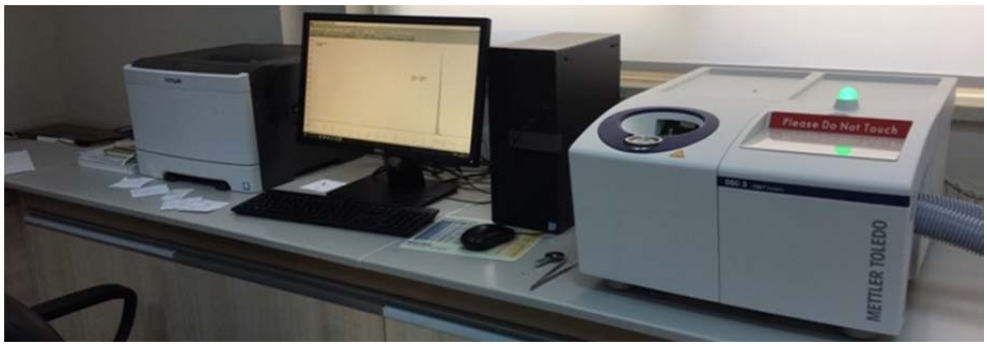
Hazırlanan FDM'lerin termal iletkenlikleri HotDisk 2500S model termal iletkenlik cihazı ile ölçülmüştür. Ölçüm cihazı Şekil 3.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Termal iletkenlik ölçüm cihazı ve ölçüm düzeneği

3.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Ölçümleri

Hazırlanan FDM örneklerinin başlangıçta ve termal çevrimler sonrası diferansiyel taramalı kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter - DSC) ölçümleri Çukurova Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Mettler Toledo marka cihazla yapılmıştır. Ölçüm cihazı Şekil 3.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. DSC analizlerinde kullanılan ölçüm cihazı

3.2.4. FDM'lerin Termal Koruma Performansı

FDM'lerin termal koruma performanslarını belirlemek için sıfırın altındaki sıcaklıklara ayarlanabilen Binder marka KB53 model soğutucu inkübatör iklimlendirme kabini olarak kullanılmıştır. İnkübatörün içi istenilen sıcaklığa ayarlanarak ortam sıcaklığı belirlenmiş ve bu ortama konulan FDM paketlerinin termal koruma performansı Data Logger ve ısıl çift sensorlar kullanılarak incelenmiştir. İnkübatör ve Data Logger ile oluşturulan düzenek Şekil 3.5.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. FDM'lerin termal koruma performansının ölçülmesi

3.2.5. Termal Kamera İle Görüntüleme

FDM paketlerinin donma sonrası erime süreleri Testo marka 875-1i model kızılötesi termal kamera ile karşılaştırılmıştır. İnkübatörde -7,5 °C'ye soğutulan E, EG ve PG çözeltilerini içeren üç FDM paketi oda sıcaklığında ısınmaya bırakılmıştır. Bu sırada yaklaşık 45 saniye aralıklarla paketlerin termal görüntüleri alınmıştır. Bu ölçümler Şekil 3.6.'te gösterilmiştir.

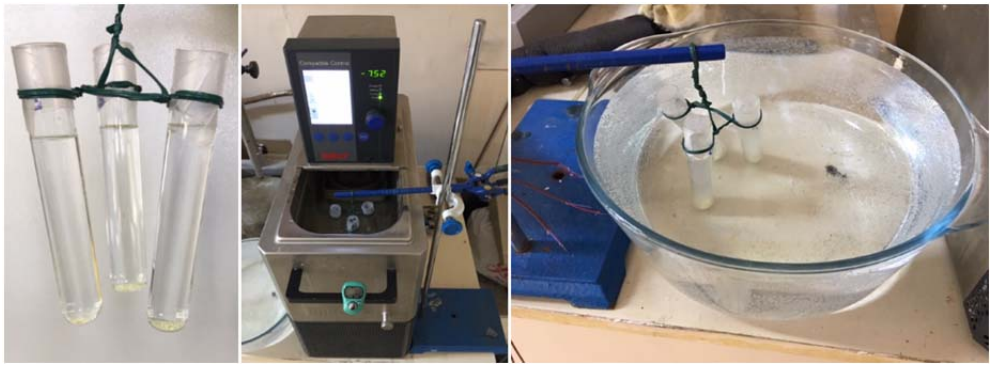


Şekil 3.6. Kızılötesi kamera ile termal görüntü ölçümleri

3.2.6. Termal Çevrim Performansı

FDM'ler özellikle karışımlardan oluşuyorlarsa erime-donma çevrimleri sonrasında karışımı oluşturan fazların ayrılması veya FDM'nin performansının azalması gibi durumlar söz konusu olabilir. Bu durumu belirlemek için belli sayıda termal çevrime maruz bırakılan FDM'lerin DSC ölçümleri tekrar yapılarak erime-donma entalpilerinde bir değişim olup olmadığı ölçülebilir. Bu çalışmada birbirleriyle her oranda tamamen karışan alkoler ve su kullanıldığı için termal çevrimlerde bir performans kaybı gözlemlenmemiştir. Benzer şekilde Sze ve arkadaşları (2017) etanol ve etilen glikol çözeltilerinin düşük sıcaklıklarda FDM performanslarını belirlemek için yaptıkları çalışmada termal çevrimler sonrasında

ısı depolama ve geri kazanma performanslarının değişmediğini ve faz ayrışmasının söz konusu olmadığını bildirmişlerdir. Bu çalışmada üç FDM çözeltisi aynı anda -7,5 °C'deki soğuk su banyosu ile 20 °C'deki sıcak su banyosuna sırayla konularak termal çevrimler yapılmış ve bu şekilde 100 çevrim tamamlanmıştır. Çukurova bölgesindeki don olayı görülme sıklığı göz önüne alınırsa, 100 termal çevrimin 10 yıldan fazla bir kullanımı temsil ettiği ve FDM ömrünü belirlemede yeterli olduğu değerlendirilmiştir. Şekil 3.7.'de termal çevrim düzeneği ile ilgili görsellere yer verilmiştir.



Şekil 3.7. Termal çevrim düzeneği

3.3. FDM Paketlerinin Hazırlanması

FDM paketlerinin hazırlanması için çeşitli seçenekler değerlendirilmiş ve sonunda kullanılması en uygun malzemenin hem özellik hem de erişilebilirlik açısından sera naylonu ticari adıyla satılan ürün olduğuna karar verilmiştir. Güneşe karşı dayanıklı ve uzun ömürlü olması için katkılı polietilenden 140 ile 400 mikron arasında değişen kalınlıklarda üretilen sera naylonu, kalınlığına göre 6 – 36 ay arası kullanım ömrüne sahiptir. Bu çalışma için alınan bir miktar sera naylonu, naylon yapıştırma makinesiyle işlenmiş ve 250 mL çözelti alacak ebatlarda FDM paketleri üretilmiştir. Bu amaç için kullanılan naylon yapıştırma makinesi ve üretilen bir FDM paketinin boş ve dolu hali Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. FDM paketi üretiminde kullanılan cihaz ve boş-dolu FDM paketi

FDM paketleri hazırlandıktan sonra FDM çözeltilerinin termal koruma performansını belirlemek için bir narenciye fidan gövdesi örnek olarak kullanılmıştır. Fidan örneğine üç adet ısıl çift sensor bağlandıktan sonra ilk olarak doğrudan bir FDM paketi ile sarılmış ve plastik kelepçelerle sabitlenmiştir. Daha sonra soğutucu inkübatöre konularak düşük ortam sıcaklığında ağaç kütüğünün sıcaklığının nasıl değiştiği Data Logger cihazı ile ölçülerek kayıt edilmiştir. Soğuk ortam ölçümlerinden sonra hazırlanan paket inkübatör dışında oda sıcaklığında bırakılmış ve ısınma ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümler Şekil 3.9.'da gösterilmiştir.

İzolasyon olmadan FDM performansı ölçüldükten sonra aynı ölçümler bir de izolasyon malzemesi eklenerek üç FDM türü için tekrarlanmıştır. İzolasyon malzemesi olarak kullanım kolaylığından dolayı Mastercare marka 5 mm kalınlığında, 100kg/m^3 yoğunluğunda polietilen köpük seçilmiştir. İzolasyonlu paketler yine plastik kelepçelerle sabitlenmiş ve ölçümler hem soğuk ortamda soğuma hem de sıcak ortamda ısınma olarak alınmıştır. İzolasyon malzemesi kullanılarak yapılan ölçümler şekil 3.10.'da gösterilmiştir.

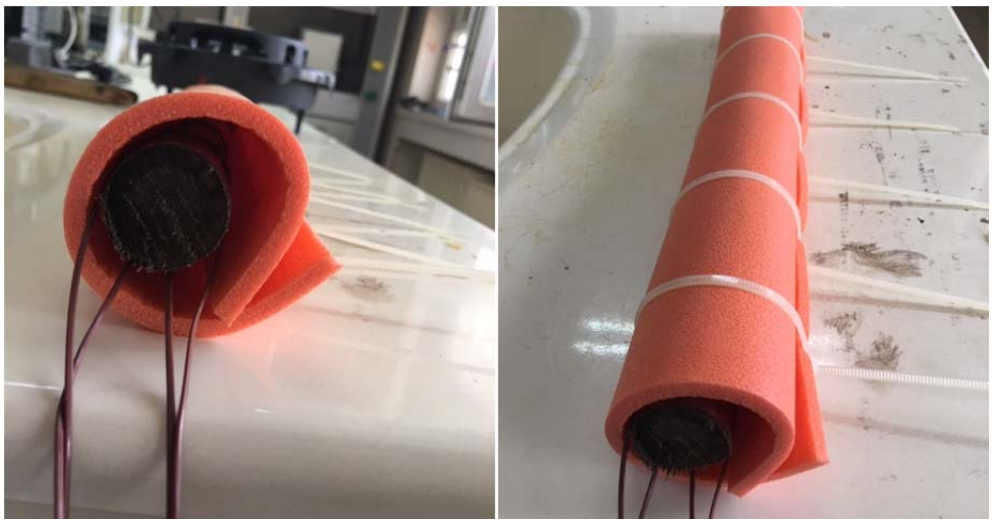


Şekil 3.9. İzolasyon olmadan FDM termal performansının ölçülmesi



Şekil 3.10. İzolasyonlu FDM paketlerinin termal ölçümleri

Son olarak FDM olmadan sadece köpük malzeme kullanılarak kontrol ölçümleri yapılmıştır. Kontrol ölçümleri FDM'li ölçümlere benzer şekilde soğuma ve ısınma olarak yapılmıştır. Kontrol ölçümleri için hazırlanan paketler Şekil 3.11.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.11. FDM'siz, sadece izolasyonlu paket

3.4. Aşırı Soğuma Problemi

Hazırlanan FDM'lerin termal analizi sırasında aşırı soğuma problemi ile karşılaşılmıştır. Aşırı soğuma bir sıvının donma noktasının altındaki sıcaklıklarda donmaması durumudur. Soğuma-ısınma eğrilerini belirlemek için yapılan ilk deneylerde su banyosunda soğutulan FDM örneklerinde sıcaklık -9 °C'ye kadar düşürülmesine rağmen donma gerçekleşmemiştir. Deney tüpleri içerisinde bulunan FDM'lerin donması için deney tüpü çalkalanmış, tüp içerisine çeşitli yabancı maddeler (kum taneleri, çeşitli tuz taneleri, talaş parçaları, alüminyum folyo parçaları, vb.) atılmış ancak bunların hiçbiri donmayı tetiklememiştir. Saf su ile benzer denemeler yapılmış ancak yine donma gerçekleşmemiştir. Dorsey (1954) aşırı soğumuş suyun sanılanın aksine çok kararlı olabileceğini, mekanik hareketlerden etkilenmediğini ve aylarca donmadan kalabileceğini bildirmiştir. Dorsey'in bildirdiği durum bu çalışmada pratik olarak tecrübe edilmiştir.

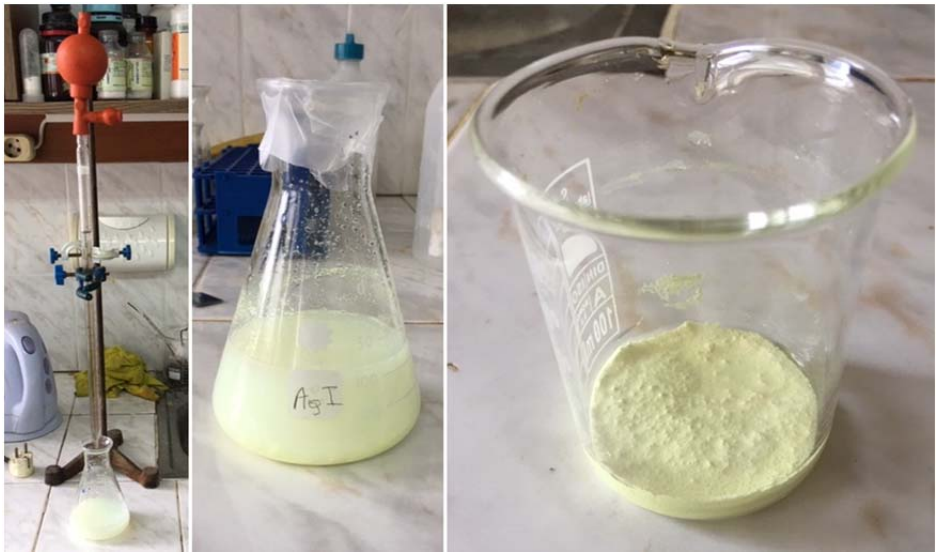
Deneyler için sorun teşkil eden aşırı soğuma problemini çözmek için literatüre başvurulmuş ve aşırı soğumuş sıvıların donması için çekirdekleştirici maddelere ihtiyaç olduğu anlaşılmıştır. Çekirdekleştirici maddeler aşırı soğumuş sıvılar veya aşırı doymuş çözeltiler içerisinde kristal oluşumunu kolaylaştıran

maddelerdir. Kristal yapıları oluşumuna katkı verdikleri kristal yapısına benzer olan maddeler çekirdekleştirici olarak kullanılabilirler. Buz aşırı soğumuş su için en ideal çekirdekleştirici maddedir. Aşırı soğumuş su içerisine atılan bir parça buz diğer su molekülleri için bir şablon oluşturur ve buz kristali diğer su moleküllerinin eklenmesiyle hızla büyüyerek tüm suyun donmasına yardımcı olur. Nitekim FDM'lerin aşırı soğuma problemi ile karşılaşıldığında donmanın gerçekleşmesi için deney tüpünün içerisine küçük bir parça buz atıldığında donmanın anında gerçekleştiği görülmüştür. Ancak FDM örneklerine buz parçaları atmak hem pratik olmadığı için hem de FDM'nin derişiminin değişmesine sebep olabileceği için farklı çekirekleştirici madde alternatifleri araştırılmıştır. Literatürden edinilen bilgilerle gümüş iyodürün (AgI) kristal yapısının buzunkine benzediği ve su için en iyi çekirdekleştirici maddelerden biri olduğu bilgisine ulaşılmıştır (Fukuta, 1959; Sano ve ark., 1956). Bu özelliğinden dolayı AgI uçaklarla uygun şartlarda havaya püskürtülerek yağmurun tetiklenmesi için sıkça kullanılan bir maddedir.

Literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda bu çalışmada FDM çözeltilerinin faz değiştirmesini hızlandırması amacıyla çekirdekleştirici madde olarak AgI kullanılmıştır. AgI bu çalışma için gümüş nitrat ($AgNO_3$) ile potasyum iyodür (KI) çözeltilerinin karıştırılması ile elde edilmiştir. AgI suda çözünmeyen sarı renkli bir bileşiktir ve aşağıdaki tepkime sonucunda çökelti olarak elde edilir:

$$AgNO_{3(suda)} + KI_{(suda)} \rightarrow AgI_{(k)} + KNO_{3(suda)}$$

Bu tepkimeye göre elde edilen AgI süzülüp yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuş ve FDM çözeltilerinin içerisine kütlece % 1 civarında eklenerek kullanılmıştır. AgI elde edilen düzenek resimleri Şekil 3.12.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. AgI eldesi için kurulan düzenek

Hazırlanan AgI FDM çözeltilerinde oldukça etkili olmuş ve aşırı soğuma problemini büyük ölçüde azaltmıştır. AgI soğuma-ısınma eğrilerinin tespiti için yapılan deneylerde ve termal çevrim için yapılan deneylerde deney tüplerine ve FDM paketlerinin içerisine katılmıştır. Şekil 3.13.'de AgI katılmış FDM örneklerini içeren deney tüpleri görsellerine yer verilmiştir.



Şekil 3.13. AgI katılmış FDM örnekleri içeren deney tüpleri

AgI'nın bir özelliği ışığa duyarlı olması ve fotokimyasal tepkime vermesidir (Burley, 1963). Bu tepkime şu mekanizmaya göre gerçekleşmektedir:

$$2I^- + h\nu \rightarrow I_2^0 + e^-$$
$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$$

Bu tepkime nedeniyle AgI katısı içerisinde zamanla gümüş ve iyot ayrılarak elemental hale geçmektedir. Bunun sonucu olarak açık sarı rengi olan AgI katısı giderek grileşmektedir. Bu durum FDM deneyleri sırasında gözlemlenmiştir. Şekil 3.14.'te FDM paketi içerisinde bulunan AgI katısının rengindeki değişim görülmektedir.



Şekil 3.14. a. FDM paketi içerisinde AgI katısı; b. AgI rengindeki değişim

Gümüşün klorür ve bromürleri AgI ile aynı fotokimyasal tepkimeyi vermektedir ancak bu tepkimeler çok daha hızlı gerçekleşmektedir (Burley, 1963). AgI'nın tepkimesinin yavaş olması bir avantajken yine de zamanla elemental gümüş AgI katısının yüzeyini kapladıkça çekirdekleştirici özelliği azalmaktadır. Bu nedenle çözeltideki AgI katısının bir süre sonra yenilenmesi gerekmektedir.

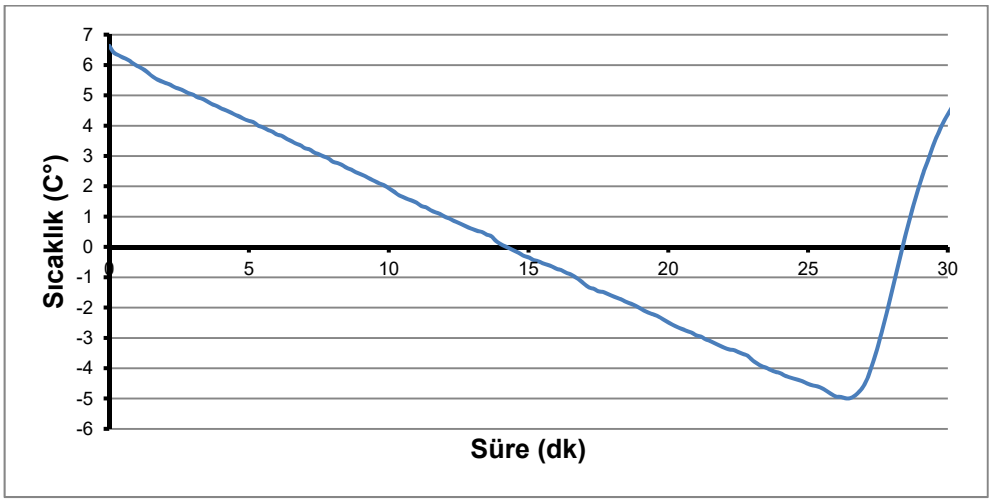
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın temel bulgularını bir önceki bölümde açıklandığı üzere termal ölçümler oluşturmaktadır. Bu ölçümler soğuma-ısınma eğrilerini belirlemek için sıcaklık ölçümleri, termal iletkenlik ölçümleri, DSC ölçümleri, termal kamera ölçümleri ve FDM paketlerinin termal koruma performanslarını belirlemek için soğuma ve ısınma sıcaklık ölçümlerini içermektedir. Ölçümler üçer kez tekrar edilerek rapor edilmiştir.

4.1. Soğuma-Isınma Eğrileri

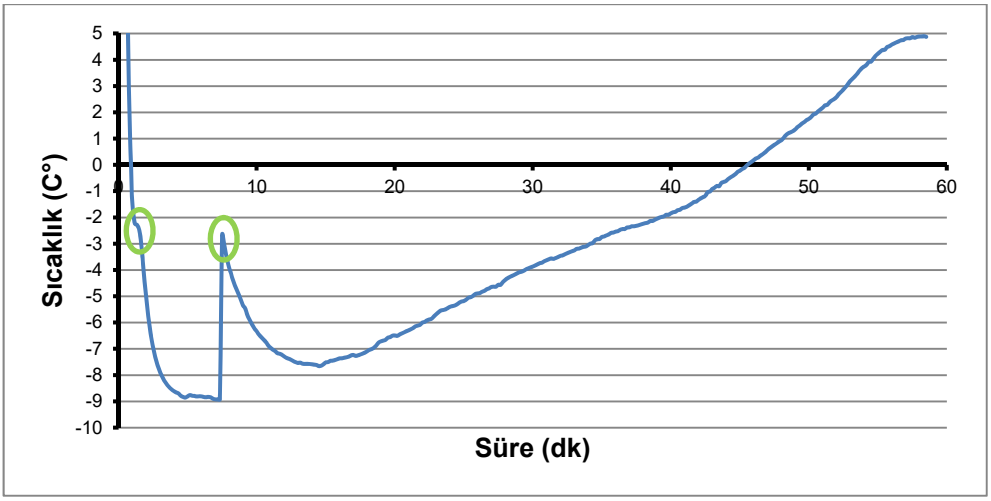
4.1.1. Aşırı Soğuma

Çalışma için FDM'ler hazırlandıktan sonra öncelikle donma-erime noktalarını belirlemek için soğuma-ısınma eğrilerine bakılmıştır. Bunun için FDM örnekleri deney tüplerinde önce -5 °C'ye soğutulmuş sonra +5 °C'ye oda sıcaklığında ısıtılmıştır. İlk olarak 1,04 molal E çözeltisi ile elde edilen soğuma-ısınma eğrisi Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. E çözeltisi soğuma-ısınma eğrisi.

Şeki 4.1.'de görüldüğü üzere soğuma ve ısınma esnasında herhangi bir faz değişimi gözlemlenmemiştir. Bunun üzerine ölçüm tekrarlanmış, örnek -9 °C'ye hızla soğutulmuş ve sonra örneğe küçük bir parça buz katılmıştır. Sonuçta ortaya çıkan eğri Şekil 4.2.'de verilmiştir.



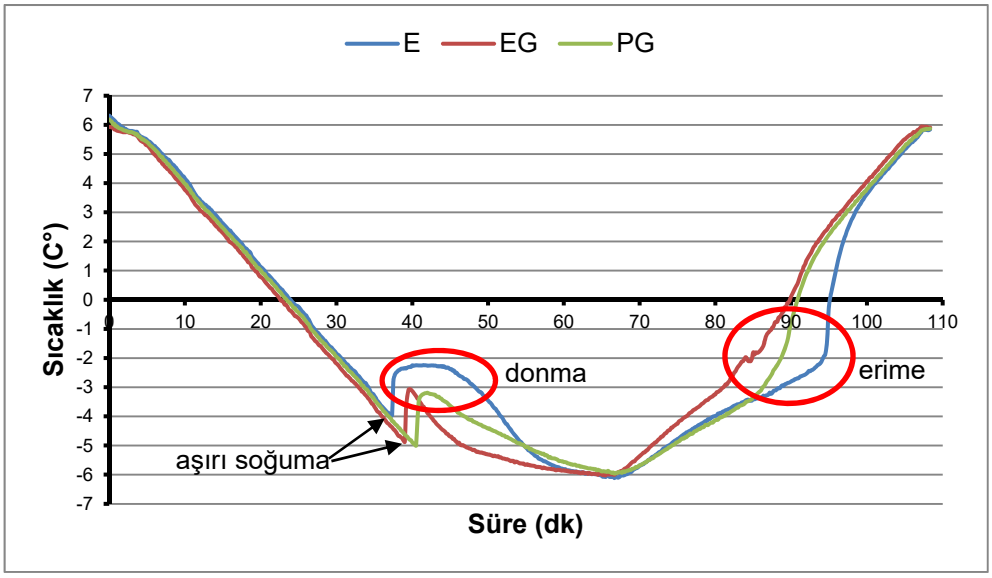
Şekil 4.2. E çözeltisine buz katılarak elde edilen eğri

Şekil 4.2.'de görüldüğü üzere hızlı soğuma esnasında -2,3 °C civarında çok kısa bir sabitlenme görülmüş ancak örnek donmamıştır. Buz katıldığı anda ise donma gerçekleşmiş ve donma ısısı nedeniyle örneğin sıcaklığı -9 °C'den bir anda -2,6 °C civarına yükselmiştir. Gözlemlenen bu iki sıcaklık örneğin donma ve erime noktalarının -2 ile -3 °C arasında olduğunu göstermiştir. Aşırı soğumadan kaynaklanan bu durum bir önceki bölümde açıklandığı üzere çözeltilere AgI eklenerek çözülmüştür. Bundan sonraki tüm ölçümler örneklere AgI katılarak yapılmıştır.

4.1.2. FDM Çözeltilerinin Soğuma-Isınma Eğrileri

Bu çalışmada kullanılan FDM çözeltileri 1,04 molal E, 1,24 molal EG ve 1,36 molal PG örneklerine AgI katıldıktan sonra aynı anda soğuma ve ısınma

eğrileri sıcaklık ölçümleriyle elde edilmiştir. Şekil 4.3.'te bu ölçümler sonucu elde edilen eğriler görülmektedir.



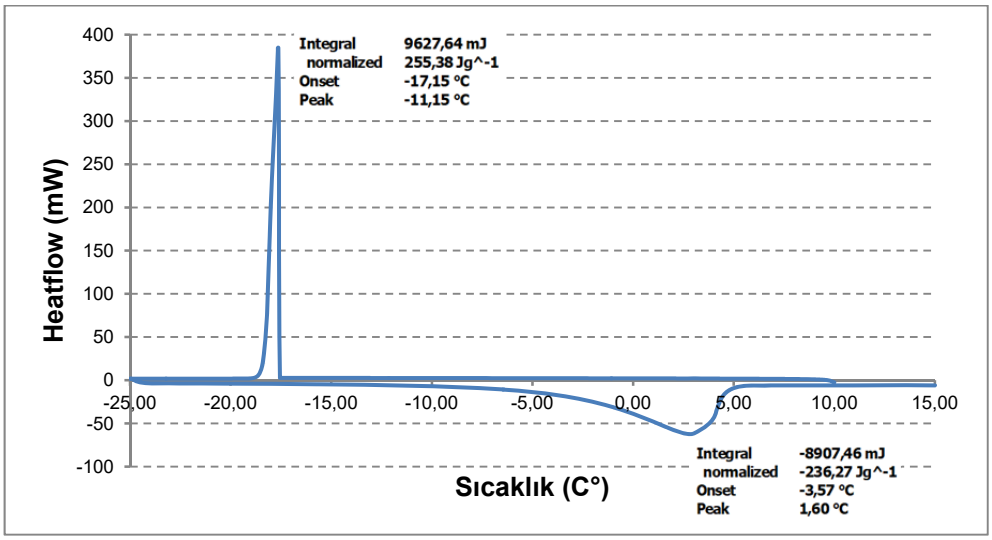
Şekil 4.3. E, EG ve PG'nin +6 °C ile -6 °C arası soğuma ve ısınma eğrileri

Şekil 4.3. incelendiğinde E çözeltisi -4 °C'ye kadar, EG ve PG çözeltileri -5 °C'ye kadara aşırı soğuma göstermiş, sonrasında donma gerçekleştiğinde örneklerin sıcaklığı sırasıyla -2,25 °C, -3,06 °C ve -3,21 °C'ye yükselmiştir. Bu ölçümler örneklerin donma noktalarının bu değerlere yakın olduğunu göstermiştir. E çözeltisi için elde edilen sonuç Şekil 4.2.'deki sonuçlara oldukça yakındır ve literatürde rapor edilen donma noktalarıyla uyumludur. Şekil 4.3.'teki verilere göre E çözeltisinin sıcaklığı faz değişimi sırasında 14 dakika boyunca -2 ile -4 °C arasında; EG çözeltisinin sıcaklığı 3 dakika boyunca -3 ile -4 °C arasında ve PG çözeltisinin sıcaklığı 7 dakika boyunca -3 ile -4 °C arasında kalmıştır. Çalışmanın bitki sıcaklığını mümkün olduğunca -2 ile -4 arasında tutarak aşırı donma hasarından koruma hedefine göre üç FDM adayı içerisinde en iyi performansı E çözeltisinin gösterdiği söylenebilir. Şekil 4.3.'teki grafiğin ısınma kısmına

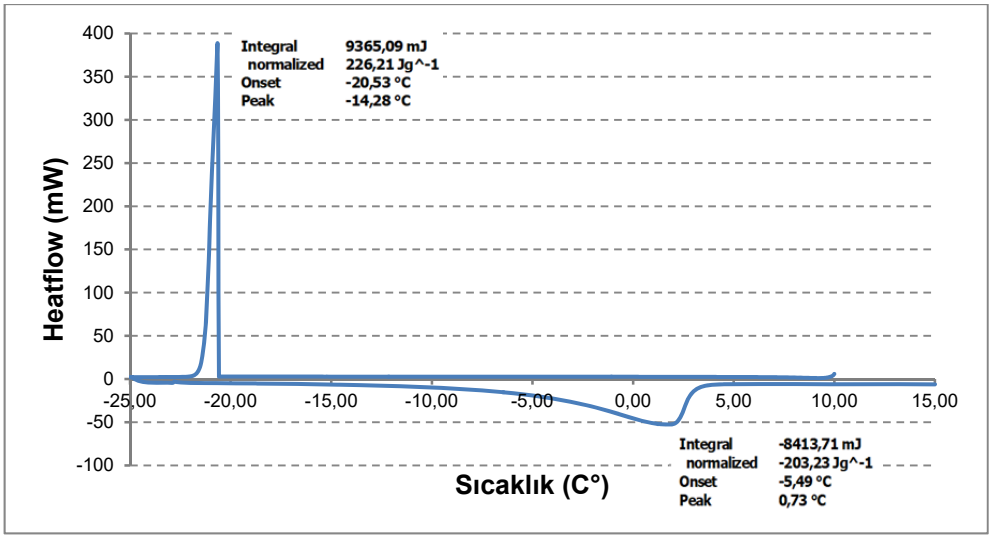
bakıldığında eğri eğiminin değiştiği noktalarda erimenin gerçekleştiği görülmektedir.

4.2. FDM Çözeltilerinin DSC Analizleri

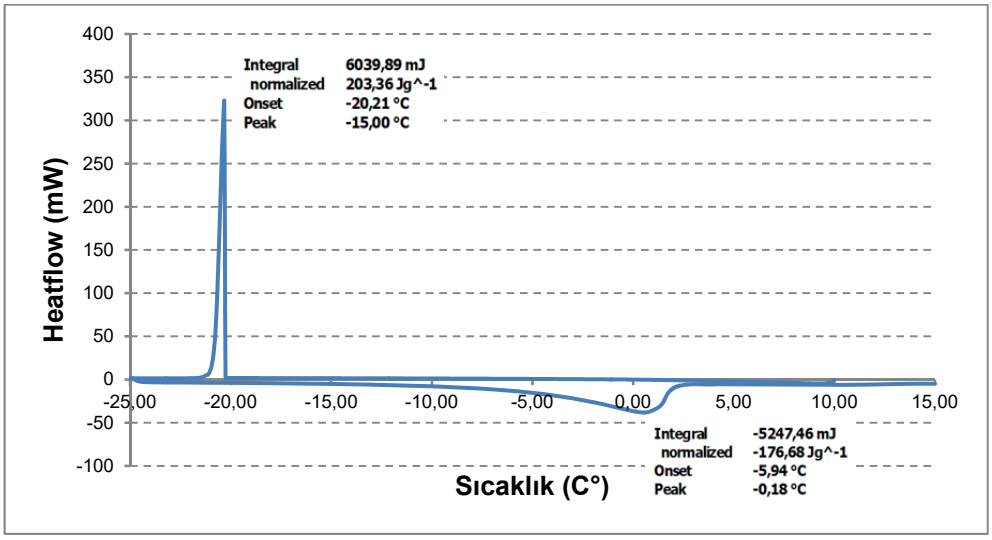
Hazırlanan FDM çözeltilerinin DSC analizleri sırasıyla Şekil 4.4., 4.5. ve 4.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.4. E çözeltisinin DSC sonucu



Şekil 4.5. EG çözeltisinin DSC sonucu

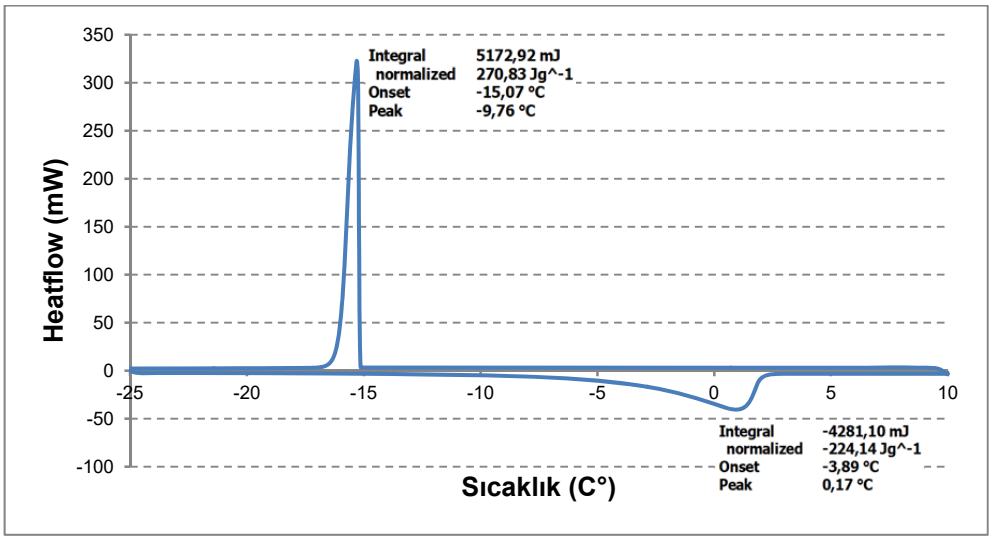


Şekil 4.6. PG çözeltisinin DSC sonucu

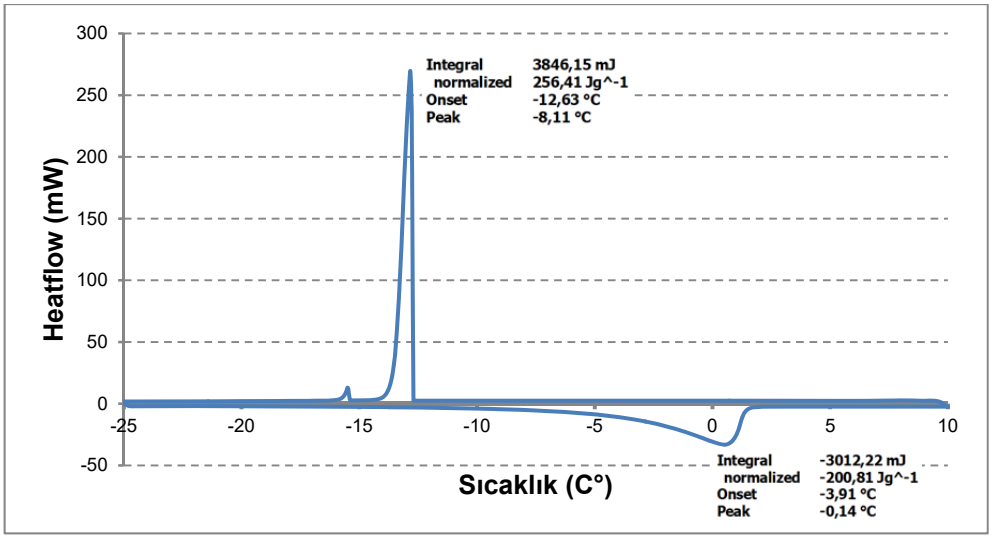
Şekil 4.4., 4.5. ve 4.6. incelendiğinde DSC ölçümleri sırasında aşırı soğuma problemi yine gözlemlenmektedir. Erime ve donma pikleri beklenen sıcaklıkların çok altında oluşmuştur. Bu çalışma için en önemli veri olan donma entalpilerine bakıldığında E çözeltisi 255,38 J/g, EG çözeltisi 226,21 J/g ve PG

çözeltisi 203,36 J/g olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre E çözeltisinin donma sırasında çevreye diğerlerinden daha fazla ısı verdiği ve bu nedenle bitkileri donma hasarından korumak için daha iyi bir aday olduğu yorumu yapılabilir. Erime entalpilerine bakılacak olursa E çözeltisi -236,20 J/g, EG çözeltisi -203,23 J/g ve PG çözeltisi -176,68 J/g sonuçları elde edilmiştir. Bu sonuçlar donma entalpileri ile paralellik göstermektedir.

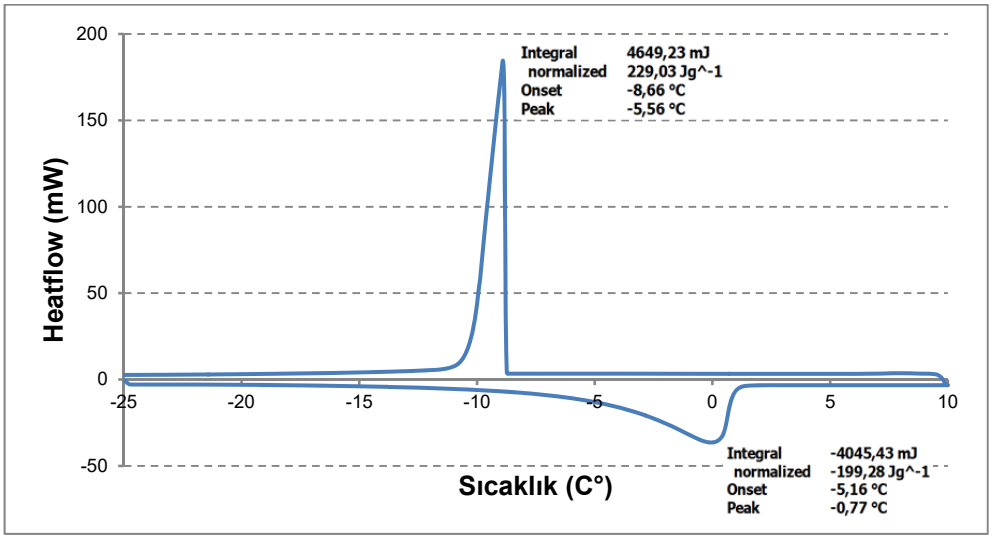
FDM çözeltilerinin 100 donma-erime termal çevrimi yapıldıktan sonra tekrar DSC analizleri yapılmıştır. Bu sonuçlar Şekil 4.7., 4.8. ve 4.9.'da verilmiştir. Bu sonuçlarda yine erime ve donma pikleri beklenen sıcaklıkların altında görülmüştür ancak ilk ölçümlere göre beklenen değerlere biraz daha yakındır. Bunun sebebi ilk örnekler AgI eklenmemiş FDM çözeltilerinden alınırken, termal çevrimler AgI katılarak yapıldığı için 100 çevrim sonrası alınan örneklerde çok az miktarda AgI olma ihtimali olabilir. Her ne kadar örnekler alınırken AgI çözeltinin dibinde kalmış ve alınan örneklere karışmamasına özen gösterilmişse de çözeltilerde süspansiyon şeklinde bulunan küçük AgI kristalleri örneklere karışmış olabilir.



Şekil 4.7. E çözeltisinin 100 çevrim sonrası DSC sonucu



Şekil 4.8. EG çözeltisinin 100 çevrim sonrası DSC sonucu



Şekil 4.9. PG çözeltisinin 100 çevrim sonrası DSC sonucu

Şekil 4.7., 4.8. ve 4.9.'daki sonuçlar incelendiğinde FDM çözeltilerinin donma entalpileri şu şekilde ölçülmüştür: E çözeltisi 270,83 J/g, EG çözeltisi 256,41 J/g ve PG çözeltisi 229,03 J/g. Bu değerler ilk DSC ölçümlerine göre biraz daha yüksektir ancak sıralama değişmemiştir. E çözeltisinin entalpisi yine

diğerlerinden daha yüksek ölçülmüştür. İlk ölçümlerle ikinci ölçümler arasındaki farkın bir sebebi yine termal çevrimlerin AgI katılarak yapılmasından dolayı FDM çözeltilerinden alınan örneklere bir miktar AgI kalmış olması olabilir. Erime entalpilerine bakıldığında ise şu ölçümler elde edilmiştir: E çözeltisi -224,14 J/g, EG çözeltisi -200,81 J/g ve PG çözeltisi -199,28 J/g. Bu sonuçlar yine donma entalpileri ile paralellik göstermektedir.

Sonuç olarak DSC ölçümleri değerlendirildiğinde E çözeltisinin donma entalpisi en yüksek olduğu için en iyi FDM adayı olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca 100 çevrim sonrası FDM çözeltilerinin termal performanslarında bir eksilme olmadığı görülmüştür. EG çözeltisinin en iyi ikinci FDM adayı olduğu, PG çözeltisinin ise üçüncü sırada geldiği yorumu yapılmıştır.

4.3. FDM Çözeltilerinin Termal İletkenlikleri

Literatürde saf suyun termal iletkenliği 25 °C'de 0,6 W/mK olarak bildirilmiştir (Engineering Toolbox, 2018). Bu çalışmada kullanılan FDM çözeltileri düşük derişimli alkol çözeltileri olduğu için termal iletkenliklerinin suyunkine yakın olacağı tahmin edilmiştir. Ölçümler için her bir FDM çözeltisinden 30 mL civarında örnek alınıp 50 mL'lik küçük bir behere konulmuş ve en uygun sensor kullanılarak termal iletkenlikleri ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. FDM çözeltilerinin ölçülen termal iletkenlikleri

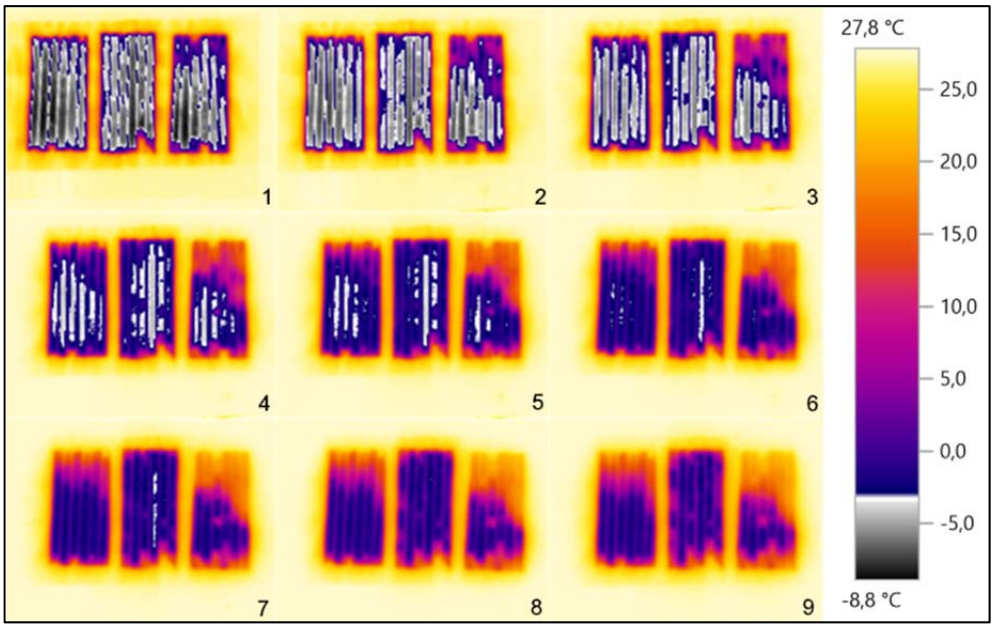
FDM çözeltisi (%v)	Termal iletkenlik (W/mK) 25 °C
E (%6)	0,5517
EG (%7)	0,4306
PG (%10)	0,6709

Melinder (2007) kütlece %5'lik E çözeltisinin 25 °C'deki termal iletkenliğini 0,57 W/mK olarak rapor etmiştir. MEGlobal (2008) firmasının ürün kataloğunda

hacimce %10'luk EG'nin 25 °C'deki termal iletkenliği 0,56 W/mK olarak bildirilmiştir. Dow (2008) firmasının ürettiği hacimce %10'luk ticari PG çözeltisinin 25 °C'deki termal iletkenliği 0,55 W/mK olarak bildirilmiştir. Literatürden elde edilen termal iletkenlik değerleri ile ölçülen değerler karşılaştırıldığında E çözelti için çok yakın, EG ve PG için ise biraz farklı değerler olduğu görülmektedir. EG ve PG termal iletkenlik değerlerindeki farklar ölçüm hatasından kaynaklanabileceği gibi, ısı transfer sıvısı olarak ticari amaçlı üretilen çözeltilerde başka katkı maddeleri olmasından da kaynaklanmış olabilir. Sonuç olarak her üç çözeltinin derişimlerinin çok yüksek olmamasından kaynaklı olarak termal iletkenliklerinin saf suyunkine yakın olduğu söylenebilir.

4.4. Termal Kamera Görüntüleri

Hazırlanan E, EG ve PG içeren FDM paketleri -7,5 °C'ye soğutulduktan sonra oda sıcaklığında ısınmaya bırakılmış ve bu sırada termal kamera ile kızılötesi görüntüleri alınmıştır. Yaklaşık eşit zaman aralıklarıyla alınan görüntülerden dokuzu Şekil 4.10'da verilmiştir. Bu görüntülerde soldaki FDM paketi EG, ortadaki E, sağdaki PG çözeltisi içermektedir.



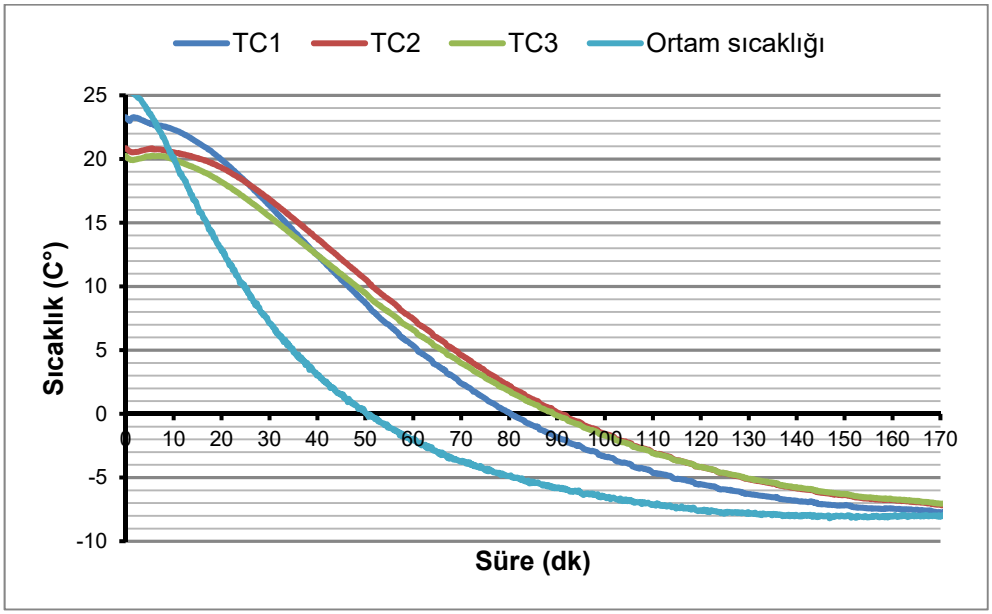
Şekil 4.10. EG, E, PG paketlerinin eşit zaman aralıklarındaki termal görüntüleri

Şekil 4.10.'daki görüntülerden görüleceği üzere ortadaki E çözeltisi içeren FDM paketinin sıcaklığı diğerlerinden daha geç yükselmiş, yani daha uzun sürede erime gerçekleşmiştir. Bu gözlem DSC ve soğuma-ısınma eğrisi verileri ile karşılaştırıldığında, E çözeltisinin ısı kapasitesinin daha yüksek olduğu, sıcaklığı daha uzun süre donma noktası sıcaklığında tuttuğu ve erime süresinin daha uzun olduğu bulguları birbirini destekler niteliktedir. Bu durum üç FDM adayından E'nin en iyi seçenek olduğu sonucunu güçlendirmektedir.

4.5. Termal Koruma Performansı

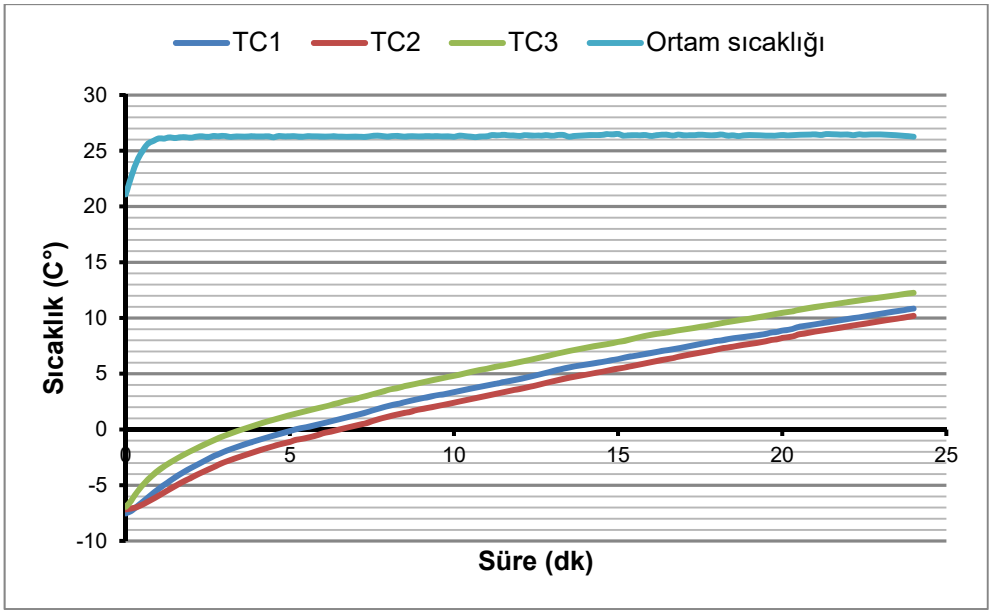
Geliştirilen FDM paketlerinin termal koruma performanslarını belirlemek için her FDM paketi sırayla bir fidan gövdesi örneğine sarılmış ve aşırı don olayını benzeştirmek amacıyla -7,5 °C'lik ortam sıcaklığına konularak fidan örneği üzerine yerleştirilen üç adet ısıl çift sensoru ile sıcaklık değişimi ölçülmüştür. Bu ölçümler izolasyon malzemesi olmadan sadece FDM paketi ile, FDM paketi + izolasyon

malzemesi ile, bir de FDM paketi olmadan sadece izolasyon malzemesi ile alınmıştır. İlk olarak sadece izolasyon malzemesi kullanıldığında elde edilen soğuma eğrisi Şekil 4.11.'de verilmiştir.



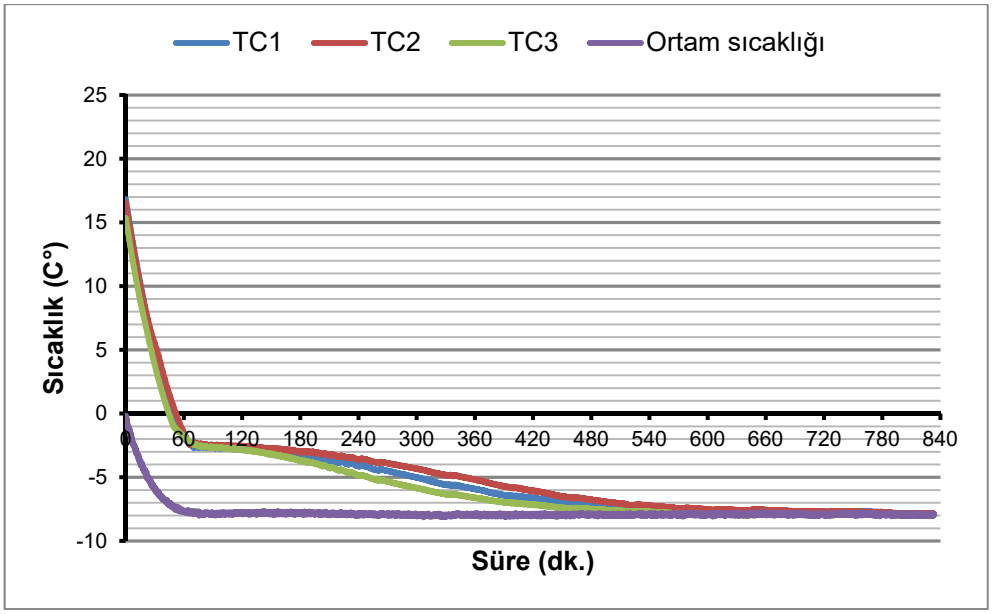
Şekil 4.11. Sadece izolasyon soğuma eğrisi (TC: Thermocouple - Isıl Çift)

Şekil 4.11.'de görüldüğü üzere fidan örneğinin sıcaklığı hızla düşmüş ve yaklaşık 3 saat içerisinde ortam sıcaklığı ile eşitlenmiştir. Soğuma ölçümleri alındıktan sonra aynı fidan oda sıcaklığında ısınmaya bırakılmış ve Şekil 4.12.'deki eğri elde edilmiştir. Şekil 4.12.'de görüldüğü gibi ısınma soğumada olduğu gibi hızla gerçekleşmiş ve fidan örneğinin sıcaklığı 25 dakikadan daha kısa sürede +10 °C'ye yükselmiştir.

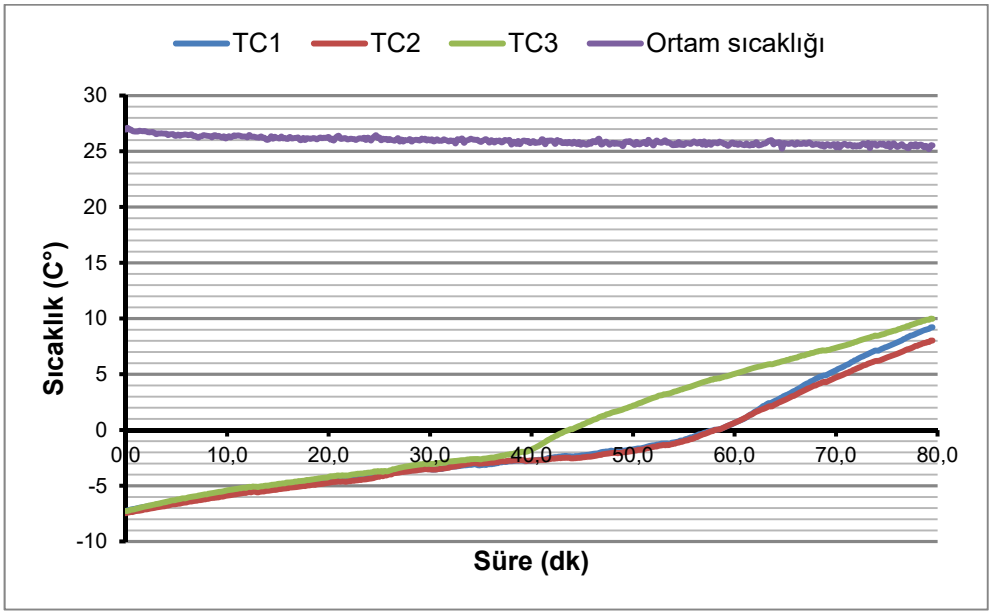


Şekil 4.12. Sadece izolasyon ısınma eğrisi

İkinci olarak izolasyon malzemesi olmadan E çözeltisi içeren FDM paketi ile sarılan fidan örneğinin soğuma eğrisi belirlenmiş ve Şekil 4.13.'te verilmiştir. Şekil 4.13.'te görüldüğü üzere fidan örneğinin sıcaklığı hızla düşmemiş, -2 ile -3 °C arasında yaklaşık bir saat kalmış ve -4 °C'nin altına yaklaşık iki saat sonra düşmüştür. Şekil 4.14'te aynı düzenek için ısınma eğrisi gösterilmiştir. Isınma FDM'nin donma noktasına kadar yavaş, daha sonra hızlanarak devam etmiş ve yaklaşık 1,3 saatte +10 °C'ye yükselmiştir. TC3 olarak işaretlenen 3 numaralı ısıl çift diğerlerinden daha hızlı bir ısınma göstermiştir. Bunun sebebi donma sırasında hacmi genişleyen FDM, içinde bulunduğu paketi gerginleştirip fidan ile arasında boşluklar oluşmasına sebep olmasıdır. Isınma öncesi yapılan görsel incelemede bazı ısıl çift uçlarının boşluğa denk geldiği gözlemlenmiştir.

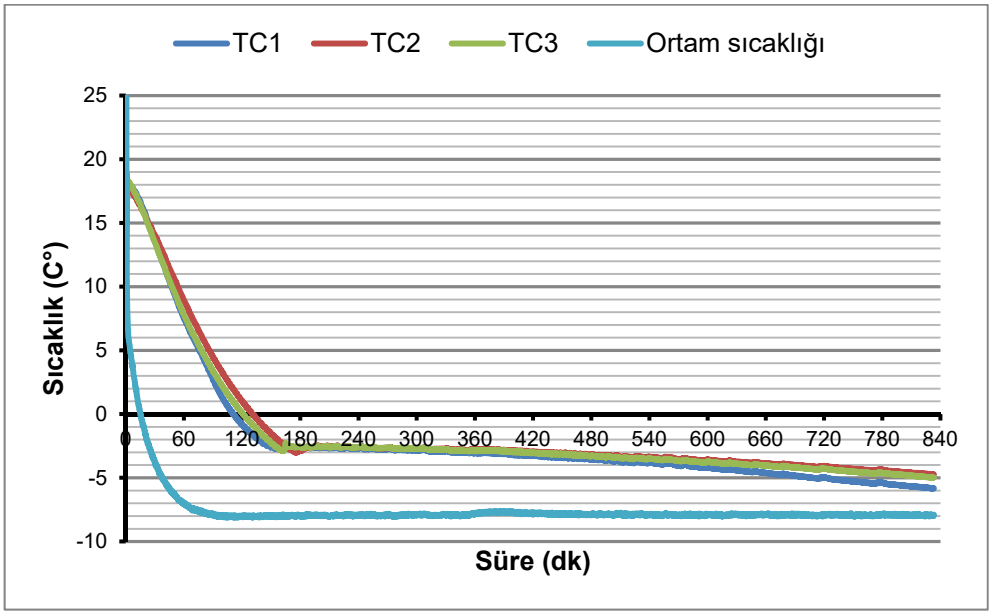


Şekil 4.13. Sadece E içeren FDM soğuma eğrisi

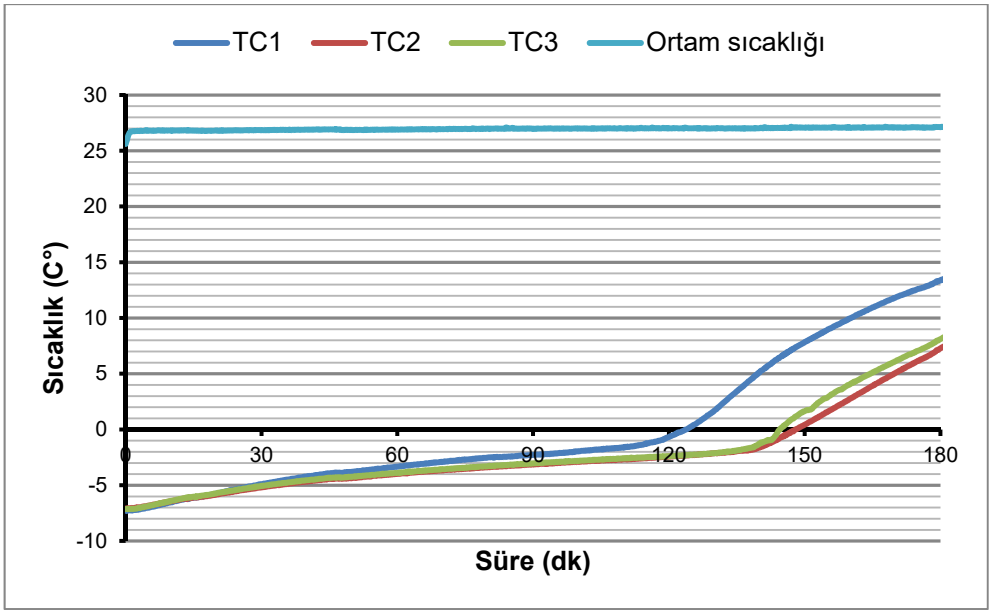


Şekil 4.14. Sadece E içeren FDM ısınma eğrisi

Bundan sonraki ölçümlerin hepsi FDM paketi izolasyon malzemesi ile birlikte fidan örneğine sarılarak yapılmıştır. Şekil 4.15.'te E içeren FDM'nin bu defa izolasyon malzemesi ile birlikte soğuma eğrisi gösterilmiştir. Şekil 4.15. incelendiğinde fidan örneğinin sıcaklığı 4,4 saat boyunca -2 ile -3 °C arasında ve 7,2 saat boyunca -4 °C'nin üstünde kaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar FDM'nin donma entalpisi ile oluşan sıcaklığın tutulmasında izolasyonun önemli rol oynadığı ve FDM'nin izolasyon malzemesiyle beraber kullanıldığında çok daha etkili olduğunu göstermektedir. Şekil 4.16'da E içeren FDM paketi + izolasyon malzemesi düzeneğinin ısınma eğrisi verilmiştir. Yine ısınma FDM'nin donma noktasına kadar yavaş, daha sonra hızlanarak devam etmiştir ancak izolasyonsuz düzeneğe göre +10 °C'ye ısınma yaklaşık 3 saat ile çok daha uzun sürmüştür. Isınma eğrisinde 1 numaralı ısıl çift (TC1) FDM paketinde oluşan boşluğa denk geldiği için biraz daha hızlı ısınma göstermiştir.

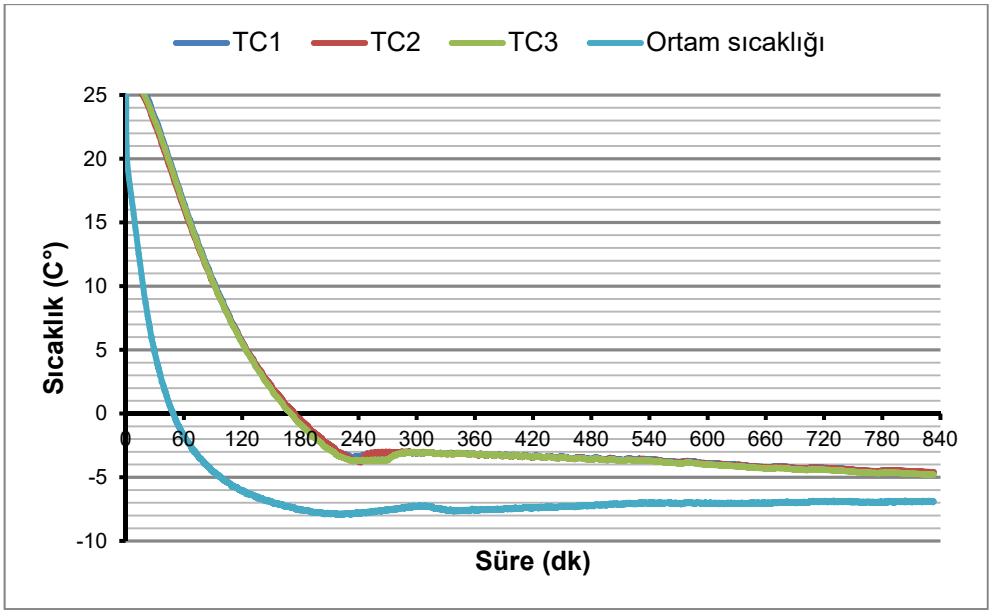


Şekil 4.15. E içeren FDM + izolasyon soğuma eğrisi

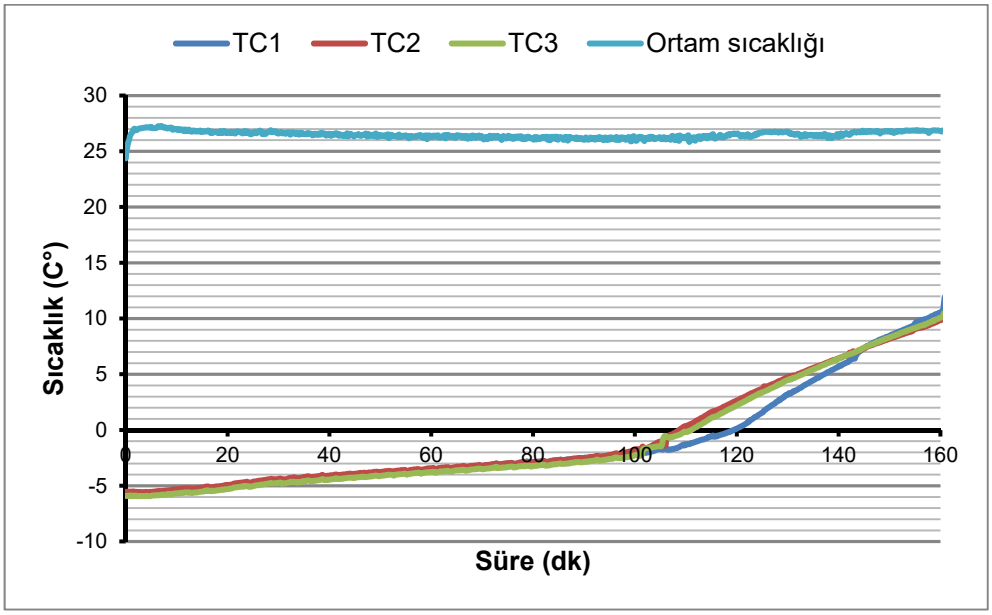


Şekil 4.16. E içeren FDM + izolasyon ısınma eğrisi

EG çözeltisi içeren FDM paketi izolasyon malzemesi ile beraber fidan örneğine sarılarak soğuma eğrisi elde edilmiştir. Şekil 4.17.'de bu soğuma eğrisi görülmektedir. Şekil 4.17'deki eğri incelendiğinde EG içeren FDM'nin yaklaşık 6,5 saat boyunca fidan örneğinin sıcaklığını -3 ile -4 °C arasında tutarak oldukça iyi bir performans gösterdiği görülmektedir. Şekil 4.18.'de aynı düzeneğin ısınma eğrisi verilmiştir. E içeren FDM paketinde olduğu gibi ısınma FDM'nin donma noktasına kadar yavaş, daha sonra hızlanarak devam etmiştir. EG içeren FDM düzeneğinin +10 °C'ye ısınması yaklaşık 2,5 saat sürmüştür. E ile EG çözeltisi karşılaştırıldığında her ikisinin de termal koruma sağladığı ancak E çözeltisinin koruma süresinin biraz daha uzun olduğu görülmektedir.

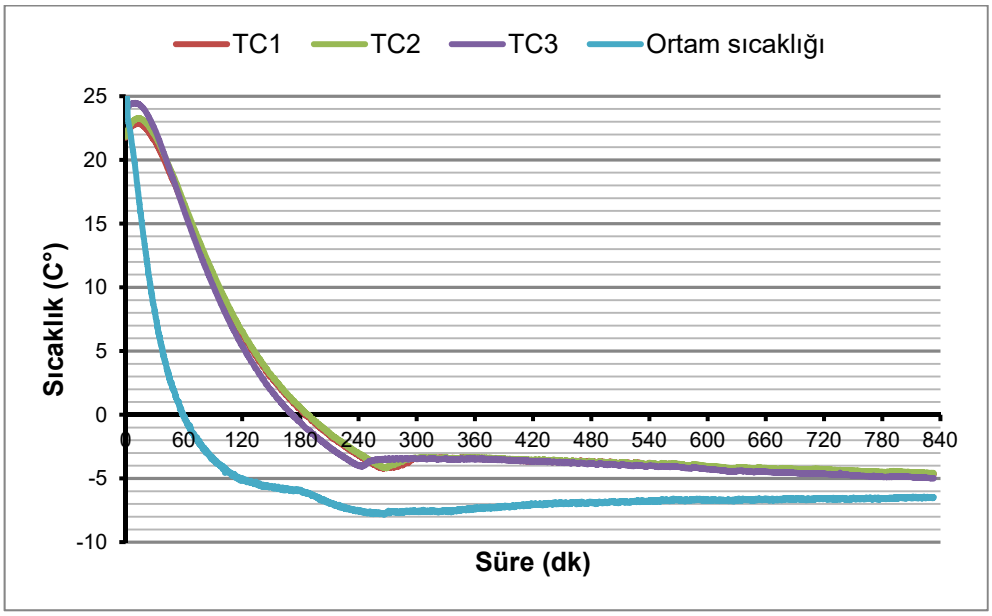


Şekil 4.17. EG içeren FDM + izolasyon soğuma eğrisi



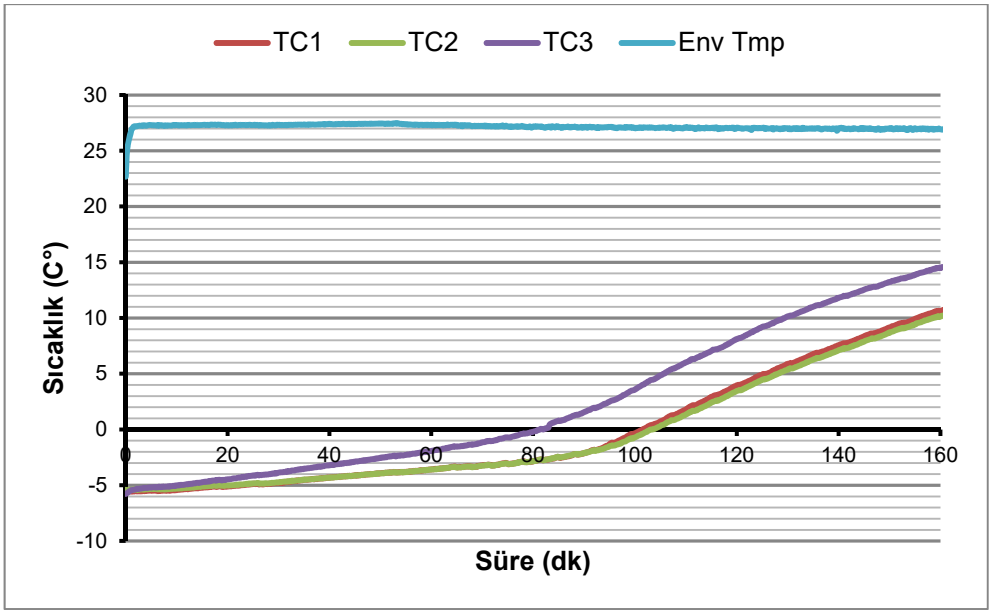
Şekil 4.18. EG içeren FDM + izolasyon ısınma eğrisi

Son olarak Şekil 4.19'da PG içeren FDM paketinin izolasyon malzemesi ile birlikte soğuma eğrisi ve Şekil 4.20'de aynı paketin ısınma eğrisi verilmiştir. Şekil 4.19. incelendiğinde PG içeren FDM paketinin yaklaşık 4,8 saat süresince fidan örneğinin sıcaklığını -3 ile -4 °C arasında tuttuğu görülmektedir. Bu sonuç E ve EG paketlerinden biraz daha düşük olmakla beraber termal koruma süresi açısından birçok uygulama için yeterli olabilir.



Şekil 4.19. PG içeren FDM + izolasyon soğuma eğrisi

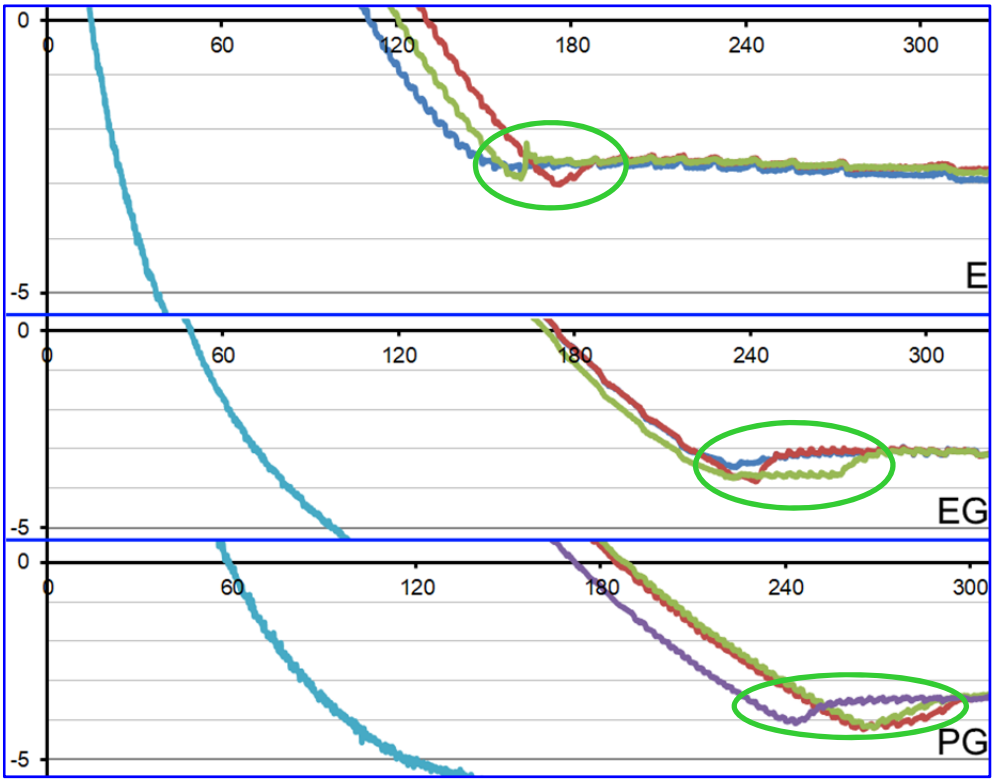
Şekil 4.20.'deki ısınma eğrisi EG paketi ile süre açısından benzerlik göstermektedir. Fidan örneğinin sıcaklığının +10 °C'ye ısınması yaklaşık 2,5 saat sürmüştür. Yine FDM'nin donma noktasına kadar daha yavaş, sonrasında daha hızlı bir ısınma gözlemlenmiştir. Bu ölçümde 3 numaralı ısıl çift (TC3) FDM paketinde oluşan boşluğa denk geldiği için daha hızlı bir ısınma göstermiştir.



Şekil 4.20. PG içeren FDM + izolasyon ısınma eğrisi

4.5.1. FDM Paketlerinde Gözlemlenen Aşırı Soğuma

Tüm FDM paketlerine aşırı soğumayı azaltmak için AgI katılmasına rağmen az da olsa aşırı soğuma FDM paketlerinin soğuma eğrilerinde gözlemlenmiştir. Şekil 4.21. üç FDM paketi ile elde edilen soğuma eğrilerinin yakınlaştırılmış halidir. Şekil 4.21.'de görüldüğü gibi E çözeltisi -3 °C'ye kadar aşırı soğumuş, donma gerçekleştiğinde ise sıcaklık -2,5 civarına yükselmiştir. Benzer bir durum EG çözeltisi içeren FDM paketinin soğuma eğrisinde de görülmektedir. EG çözeltisinin yaklaşık -4 °C civarına aşırı soğuduğu sonrasında donma ısısından dolayı sıcaklığın -3 °C'ye yükseldiği görülmektedir. PG çözeltisinde ise -4 °C'nin biraz altına kadar aşırı soğuma gerçekleştiği, donma sonrası sıcaklığın -3,5 °C civarına yükseldiği görülmektedir. FDM paketlerindeki aşırı soğumanın, deney tüplerinde yapılan ölçümlere göre 1 °C kadar azaldığı bu gözlemler sonucunda görülmüştür.



Şekil 4.21. E, EG, PG FDM paketlerinde gözlemlenen aşırı soğuma

4.6. Termal Koruma Performansı İle İlgili Teorik Sonuçlar

4.6.1. Depolanan Toplam Isı Miktarı

FDM'lerde depolanan termal enerji miktarını belirlemek için hem duyulur ısı, hem de gizli ısı için işlem yapılması gerekmektedir. Çünkü belli sıcaklık aralığında hem duyulur hem de gizli ısı depolama gerçekleşmektedir. Depolanan duyulur ısıyı hesaplamak için kullanılan formül şudur:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} mC_p dT = mC_{ap}(T_f - T_i)$$

Burada Q: depolanan ısı, T_i: ilk sıcaklık, T_f: son sıcaklık, C_p: özgül ısı (kJ/kg·K), m: ısı depolama ortamının kütlesi (kg), C_{ap}: T_i ile T_f arasındaki ortalama özgül ısıdır (kJ/kg·K) (Pielichowska ve Pielichowski, 2014). Depolanan toplam duyulur ısı ve gizli ısıyı hesaplamak için ise şu formül kullanılmaktadır:

$$Q = \int_{T_i}^{T_m} mC_p dT + ma_m \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_f} mC_p dT$$

Burada a_m erime oranı ve ΔH_m ise birim kütle için erime ısısıdır (kJ/kg) (Pielichowska ve Pielichowski, 2014). Bu formüllere göre -5 °C'den ile +5 °C'ye ısınan E çözeltisi içeren FDM paketinde depolanan ısı miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanabilir (özgül ısıların sıcaklıkla değişmediği, faz değişiminin tam olduğu farz edilmiştir).

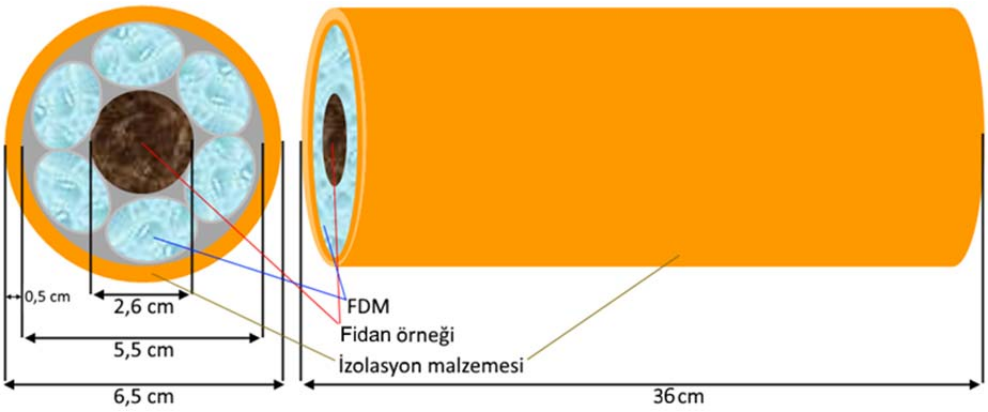
a) E çözeltisi içeren FDM hacmi: 250 mL
b) E çözeltisi içeren FDM kütlesi: 246,9 g = 0,2469 kg
c) T_i: -5 °C
d) T_f: +5 °C
e) Donma noktası: -2 °C
f) Erime entalpisi: 236,3 J/g = 236,3 kJ/kg (DSC ölçümüne göre)
g) Özgül ısı (sıvı): 4,20 kJ/kg·K (Behschnitt, 1996; Melinder, 2007)
h) Özgül ısı (katı): 2,10 kJ/kg·K (buza yakın olduğu varsayılmıştır)

Bu verilere göre toplam depolanan ısı miktarı:

(1) $mC_p\Delta T$= 0,2469 · 2,10 · ((-2)-(-5)) = 1,55 kJ (donma noktasına kadar)
(2) $m\Delta H_m$= 0,2469 · 236,3 = 58,34 kJ (erime entalpisi)
(3) $mC_p\Delta T$= 0,2469 · 4,20 · (5-(-2)) = 7,26 kJ (son sıcaklığa kadar)
(4) Q= 1,55 + 58,34 + 7,26 = 67,15 kJ olarak hesaplanabilir.

4.6.2. Depolanmış Isının İletim Süresi

FDM içerisinde depolanan termal enerjinin ne kadar sürede dışarıya iletileceği ısı transfer denklemiyle hesaplanabilir. Bunu yapabilmek için öncelikle FDM düzeneğinin boyutlarını kullanarak FDM paketi içerisindeki maddelerin hacimlerini hesaplamak gerekir. Şekil 4.22.'de FDM paketi şematik olarak gösterilmiştir.

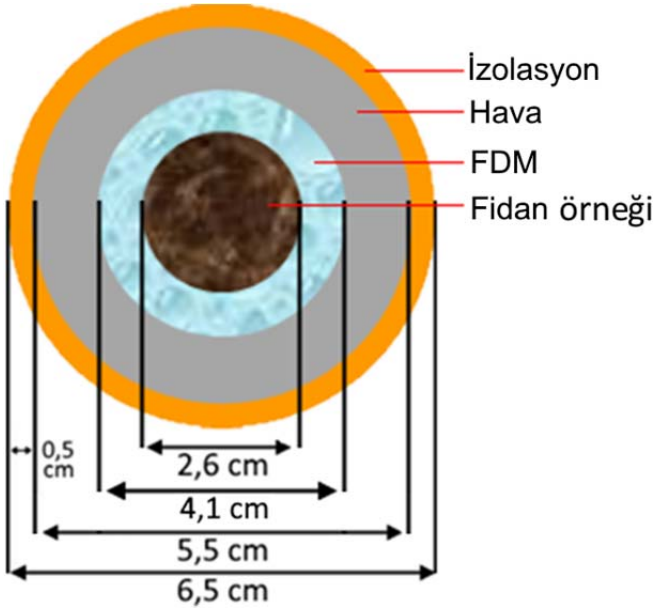


Şekil 4.22. FDM düzeneğinin şematik gösterimi

Şekil 4.22.'de görüldüğü gibi FDM paketi içerisinde hava boşlukları mevcuttur. FDM paketinin toplam hacmi 1190 cm^3 civarındadır. FDM paketinde bulunan izolasyon malzemesinin net hacmi yaklaşık 340 cm^3'tür. Bunun içinde kalan yaklaşık 850 cm^3'lük bir hacimde 250 cm^3 FDM kullanılmıştır. Fidan örneğinin hacmi 190 cm^3 civarındadır. Kalan 400 cm^3 kadar hacim ise havadır. Isı transfer işlemlerini kolaylaştırmak için bu hacimler temel alınarak Şekil 4.23.'teki FDM paketi modeli oluşturulmuştur. Bu modelde tüm maddelerin düzgün bir şekilde sıralandıkları varsayılmıştır. Bu modele göre FDM paketinin bitkiyi koruma süresini belirlemek için kullanılacak Fourier Yasasına göre ısı transfer denklemi şudur:

$$\frac{Q}{t} = \frac{kA(T_2 - T_1)}{d}$$

Burada Q: transfer edilen ısı, t: zaman, k: maddenin termal iletkenliği, A: ısı transfer yüzey alanı, T_1: maddenin bir tarafındaki sıcaklık, T_2: maddenin diğer tarafındaki sıcaklık, d: ısının transfer edildiği maddenin kalınlığıdır.



Şekil 4.23. FDM paketi modeli

Bu denkleme göre +5 °C'de E içeren bir FDM paketi -5 °C'lik ortama konulduğunda FDM içerisinde depolanmış olan ısının dış ortama transfer süresi hesaplanabilir. Bunun için gerekli veriler aşağıdadır.

a) Q= 67,15 kJ (bölüm 4.6.1.'de hesaplandı)
b) k_{FDM}= 0,5517 W/mK (FDM'nin termal iletkenliği)

c) k_{hava}= 0,024 W/mK (havanın termal iletkenliği, Engineering Toolbox, 2003a)
d) $k_{izolasyon}$= 0,046 W/mK (izolasyon malzemesinin termal iletkenliği)
e) A= 735,1 cm^2 = 0,07351 m^2 (FDM paketinin toplam yüzey alanı)
f) T_1= +5 °C
g) T_2= -5 °C
h) d= 1,95 cm = 0,0195 m (fidan örneğinden kenara olan mesafe)

Bu verilere göre ısı transfer süresini hesaplayabilmek için öncelikle fidan örneği çevresinde bulunan FDM, hava ve izolasyon malzemesinin etkin termal iletkenliğinin hesaplanması gerekir. Strauss ve Pober (2006) paralel sıralanmış maddelerin etkin termal iletkenliğinin şu formülle hesaplanabileceğini bildirmişlerdir: $k_e = \phi k_1 + (1 - \phi)k_2$. Burada k_e: etkin termal iletkenlik, ϕ: hacim kesri, k_1 ve k_2: paralel sıralanmış maddelerin termal iletkenlikleridir. İkiden fazla madde olması durumunda her birinin hacim kesri $\phi = V_i/V_T$ olarak hesaplanabilir. Buna göre her maddenin termal iletkenliği hacim kesri ile çarpılıp sonuçlar toplandığında etkin termal iletkenlik hesaplanabilir. Bunun için hesaplamalar şu şekilde yapılabilir:

FDM paketinin hacmi (fidan örneği hariç): 1000 cm^3
FDM hacmi: 250 cm^3
İzolasyon malzemesinin hacmi: 340 cm^3
Paket için deki hava boşluğunun hacmi: 400 cm^3

Her maddenin hacmi toplam hacme bölünerek hacim kesirleri şu şekilde bulunur:

ϕ_{FDM}= 0,25
ϕ_{hava}= 0,40

$\phi_{izolasyon}$= 0,34

Buna göre k_e= 0,25·0,5517 + 0,40·0,024 + 0,34·0,046 = 0,1632 W/mK olarak etkin termal iletkenlik hesaplanabilir.
Etkin termal iletkenlik ısı transfer denkleminde yerine konursa

(1) Q/Δt= 0,1632·0,07351·10 / 0,0195= 6,15 kJ/h
(2) Δt= 67,15 / 6,15= 10,9 saat

Bu hesaba göre içerisinde E çözeltisi bulunan FDM paketi +5 °C'den -5 °C olan bir ortama konulursa, depoladığı ısı enerjisinin yaklaşık 10,9 saatte boşalması ve sıcaklığının -5 °C'de dengeye gelmesi gerekir. Bu hesap deneysel ölçümlerle karşılaştırıldığında, Şekil 4.15.'te görüleceği üzere E içeren FDM paketinin soğuma eğrisinde sıcaklığın +5 °C'den -5 °C'ye gelme süresi yaklaşık 10,4 saattir. Burada FDM -7,5 °C'de biraz daha soğuk bir ortama bırakılmıştır, bu nedenle ısı transfer hızı biraz farklı olabilir, ancak hesaplanan değer ile ölçülen değer birbirine oldukça yakındır.

Aynı hesaplamalar EG ve PG içeren FDM paketleri için de yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. FDM paketlerinin ısı iletim süreleri

FDM Türü	Hesaplanan iletim süresi	Ölçülen iletim süresi
E	10,9 saat	10,4 saat
EG	12,15 saat	12,0 saat
PG	7,4 saat	11,8 saat

Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi E ve EG için hesaplanan koruma süresi ile ölçülen koruma süresi oldukça yakın çıkmıştır. Ancak PG için hesaplanan ile ölçülen değerler arasında 4,4 saat civarında bir fark vardır. Bu farkın sebebi ölçüm

hatalarından kaynaklanmış olabilir. PG içeren FDM paketinin soğuma eğrisine bakıldığında (Şekil 4.19.) ortam sıcaklığının dalgalandığı, bu da inkübatör çalışırken elektrik kesintisi yaşanmış olabileceğini ve bu durumun sonucu etkilemiş olabileceği düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Temel amacı genç narenciye ağaçlarını donma hasarından korumak için FDM geliştirilmesi ve geliştirilen FDM'lerin performanslarının test edilmesi olan bu çalışmada üç adet FDM hazırlanmıştır. Bunun için endüstride yaygın olarak kullanılan küçük moleküllü alkoller olan E, EG ve PG çözeltileri kullanılmıştır. Alkol çözeltilerinin derişimleri hedeflenen sıcaklık aralığı olan -2 °C ile -3 °C civarında faz değiştirecek şekilde ayarlanmıştır. Seçilen FDM çözeltilerinin avantajları ve dezavantajları kısaca şu şekildedir:

Avantajları

- Hazırlanan alkol çözeltileri hedeflenen sıcaklık aralığında faz değiştirmiştir.
- Hazırlanan çözeltilerinin özgül ısıları suya yakın yani görece yüksektir.
- Kullanılan alkoller su ile her oranda karışmaktadırlar ve çözeltilerin yoğunlukları suya yakındır.
- Donma esnasında kristallenme hızları yüksektir.
- Korrozif değillerdir ve zamanla bozulmaya uğramazlar.
- Termal çevrimlerde çözeltiler performans kaybına uğramamıştır.
- Endüstriyel olarak üretildikleri için maliyetleri düşüktür.

Dezavantajları

- Kullanılan alkoller içinde özellikle E'nin parlama ve yangın riski vardır.
- Kullanılan çözeltiler aşırı soğuma göstermişlerdir.
- Donma sırasında hacimleri genişlemiştir.
- Kullanılan alkollerden özellikle EG sağlık ve çevre açısından zararlıdır.

Bu bilgiler çalışmanın birinci araştırma sorusu "Çukurova bölgesinde yetişen narenciye ağaçlarının don hasarından korunması için uygun sıcaklıkta faz değiştiren FDM adayları nelerdir? Bunların avantajları ve dezavantajları nelerdir?" için cevap oluşturmaktadır.

İkinci araştırma sorusunun "Seçilen FDM adaylarının ısınma-soğuma eğrileri, erime-donma entalpileri ve termal iletkenlikleri nelerdir?" cevabı 4. bölümde ilgili başlıklar altında verilmiştir. Elde edilen verilere göre belirlenen üç FDM adayından E çözeltisi, gerek sıcaklığı istenilen seviyede tutma süresi, gerek faz değişim entalpisi, gerekse termal iletkenliği açısından en iyi seçenek gibi görünmektedir. Üçüncü araştırma sorusunun "Geliştirilen FDM'ler için en uygun paketleme yöntemi nedir?" cevabı 3. ve 4. bölümlerdeki bilgilere göre şu şekilde verilebilir: FDM'ler istenilen boyutlarda kesilip yapıştırılabilen, güneşe dayanıklı, sera naylonu adı altında ticari olarak üretilen polietilen naylon malzeme kullanılarak paketlenmiştir. Daha sonra bu paket 5 mm kalınlığında yüksek yoğunluklu polietilen köpük malzeme ile izolasyon sağlaması amacıyla kaplanmıştır. Yapılan ölçümler izolasyon eklenen FDM'nin çok daha uzun süre koruma sağladığını göstermiştir. Sonuç olarak polietilen naylon ve polietilen köpük malzemelerin FDM paketlerinin hazırlanması için oldukça kullanışlı olduğu söylenebilir. Ancak, hazırlanan FDM paketleri laboratuvar ortamında kullanılmıştır. Büyük boyutlu kullanımlarda daha dayanıklı malzemeler kullanılarak daha kullanışlı paketler tasarlanabilir.

Dördüncü araştırma probleminin "Geliştirilen FDM'lerin istenilen sıcaklık aralığında termal koruma performansları nasıldır?" cevabı bir önceki bölümde verilmiştir. Buna göre her üç FDM paketi genel olarak başarılı sonuçlar vermişlerdir. Hazırlanan FDM paketleri içerisinde E çözeltisi içeren -2,5 °C civarında koruma sağlarken EG ve PG çözeltileri içerenler sırasıyla -3 °C ve -3,5 °C civarında koruma sağlamaktadır. Örnek sıcaklığını don hasarının çok arttığı -4,4 °C'nin üstünde -2 ile -4 °C arasında E çözeltisi 7 saat, EG çözeltisi 6,6 saat, PG

çözeltisi ise 5,5 saat süresince tutmuştur. Bu sonuçlara göre E çözeltisinin FDM performansının en yüksek olduğu, EG'nin performansının az farkla daha düşük, PG'nin performansının ise en düşük olduğu söylenebilir. Bu veriler maliyet, çevre, sağlık ve kullanım açısından risk faktörleri ile birlikte değerlendirilerek en uygun FDM adayı seçilebilir.

5.2. Öneriler

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre bu alandaki çalışmaların devamı ve muhtemel uygulamalar ile ilgili aşağıdaki öneriler yapılmıştır.

- Ağaçları don hasarından korumak amacıyla alkol çözeltilerinin FDM olarak kullanılması pratikle başarılı sonuçlar verebilecek potansiyele sahiptir. Laboratuvarda alınan sonuçların, sahada gerçek bir don olayı sırasında test edilmesi ileriye dönük önemli bir çalışma olacaktır.
- Bu çalışmada üç alkol E, EG ve PG kullanılarak görece düşük derişimlerde çözeltiler hazırlanmış ve FDM olarak kullanılmıştır. Farklı derişimler hazırlanarak farklı sıcaklıklarda koruma sağlayan FDM'ler elde edilebilir. Ayrıca 1-propanol, 2-propanol, 1-bütanol, 2-bütanol, 1-pentanol ve izomerleri gibi diğer alkoller bu amaç için değerlendirilebilir.
- Bu çalışmada Çukurova bölgesindeki narenciye ağaçlarının, özellikle fidanların, donma hasarından korunması amacıyla FDM'ler geliştirilmiştir. Bu çalışmada hazırlanan FDM'ler sadece narenciye ağaçları için değil, donma hasarından etkilenebilecek farklı tür ağaçlar ve farklı coğrafi bölgelerde kullanılabilecek şekilde geliştirilebilir.
- Hazırlanan FDM paketleri laboratuvar ortamında oldukça kullanışlıdır. Ancak paketlerin hazırlanmasında kullanılan polietilen naylon dayanıklı bir malzeme olmasında rağmen mekanik hasarlara ve delinmeye karşı hassas bir malzemedir. Bu nedenle bu malzemenin biraz daha kalın

seçilmesi veya daha dayanıklı olan poli-vinil-klorür (PVC) malzeme tercih edilmesi daha uygun olur. Don olayı sırasında ısıl koruma için gerekli sürenin yaklaşık 3 saat olduğu kabul edildiğinde FDM'nin izolasyon kullanılmadan da etkili olabileceği görülmektedir. Ancak daha uzun süreli don olaylarında izolasyon kullanımı gerekli olacaktır.

- Bu çalışmada izolasyon malzemesi olarak 5 mm kalınlıkta polietilen köpük malzeme kullanılmıştır. Termal iletkenliği daha düşük olan farklı kalınlıklarda malzemeler denenerek daha iyi sonuçlar elde edilebilir.
- Bu çalışmada karşılaşılan en önemli sorunlardan biri geliştirilen FDM sıvılarının aşırı soğuma problemidir. Aşırı soğuma donma noktasının çok altındaki sıcaklıklarda dahi sıvıların donmaması durumudur. Bu durumda donma entalpisi olarak açığa çıkan ısı kullanılamamaktadır. Bu nedenle sıvıların donması için katı oluşumunu teşvik eden çekirekleştirici maddeler kullanılması gerekmektedir. Bu çalışmada bu amaçla AgI katısı hazırlanarak kullanılmıştır. AgI yağmur yağmasını kolaylaştırmak amacıyla bulutlara püskürtülerek sıklıkla kullanılan bir maddedir. Ancak AgI ışıktan etkilenerek zamanla bozulduğu için uzun dönem kullanımı zor olan ve pahalı bir maddedir. Bu nedenle aşırı soğumayı engelleyecek başka çözümler geliştirmek yerinde olacaktır. Literatürde çekirdekleştirici olarak kullanılabilecek proteinler, bazı bakteri türleri, grafen oksit gibi malzemeler incelenmiştir. Bunlardan daha ucuz ve kullanışlı olanlar değerlendirilebilir.
- FDM paketlerinin hazırlanmasında sıvı FDM'yi içinde tutacak olan uygun kalınlıkta dayanıklılığı katkı maddeleriyle arttırılmış PVC, bunun üzerine yapıştırılmış dayanıklı, termal iletkenliği düşük ve uygun kalınlıkta izolasyon malzemesi, kolay kullanım için kenarına cırt cırt (velcro) dikilerek hazırlanabilir. Ağaçlara uyum sağlaması için çeşitli boyutlarda üretilerek en uygun kaplamanın hızla yapılması mümkün olabilir. Şekil

5.1. de şişeleri soğuk tutması için geliştirilen ticari bir ürünün fotoğrafları tasarlanmak istenen FDM paketleri için biri fikir verebilir.



Şekil 5.1. FDM paketi tasarımı için örnek olabilecek ticari bir ürün

KAYNAKLAR

Acar-Deniz, Z.ve Gönençgil, B., 2017. Türkiye Sıcaklık Ekstremlerindeki Değişkenlikler. Coğrafya Dergisi, 35:41-54.

Agyenim, F., Hewitt, N., Eames, P. ve Smyth, M., 2010. A Review of Materials, Heat Transfer and Phase Change Problem Formulation For Latent Heat Thermal Energy Storage Systems (LHTESS). Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14(2):615-628.

Akkurt, M. ve Okay, Y., 2017. Meyve bahçelerinde don olayı. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Açık Ders Malzemeleri, https://acikders.ankara.edu.tr/course/view.php?id=199 adresinden alınmıştır.

Asar, M., Yalçın, S., Nadaroplu, Y. ve Erciyas, H., 2008. Zirai Meteoroloji. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 189s.

Behschnitt, S. A., 1996. A Comparison of Water-Ethanol, Pure Water and Ice As Storage Media For Building Thermal Storage Applications (Doktora Tezi, University of Wisconsin).

Beyhan, B., Paksoy, H. ve Daşgan, Y., 2013. Root Zone Temperature Control with Thermal Energy Storage in Phase Change Materials for Soilless Greenhouse Applications. Energy Conversion and Management, 74:446-453.

Bruno, F., Belusko, M., Liu, M. ve Tay, N. H. S., 2015. Using solid-liquid phase change materials (PCMs) in thermal energy storage systems. (L. F. Cabeza editor). Advances in Thermal Energy Storage Systems, Woodhead Publishing, Londrai s.201-246.

Burley, G., 1963. Photolytic Behavior of Silver Iodide. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 67A(4):301-307.

Cordray, D. R., Kaplan, L.R., Woyciesjes, P. M. ve Kozak, T. F., 1996. Solid-Liquid Phase Diagram for Ethylene Glycol+ Water. Fluid Phase Equilibria, 117:146-152.

Da Cunha, J. P. ve Eames, P., 2016. Thermal Energy Storage For Low and Medium Temperature Applications Using Phase Change Materials - A Review. Applied Energy, 177:227-238.

Daubert, T. E. ve Danner, R. P., 1987. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals, Data Compilation, Taylor & Francis, Washington, DC, 608s.

de Gracia, A. ve Cabeza, L.F., 2015. Phase change materials and thermal energy storage for buildings. Energy and Buildings, 103:414-419.

Delgado, J. M., Martinho, J. C., Sá, A. V., Guimarães, A. S. ve Abrantes, V., 2018. Thermal Energy Storage with Phase Change Materials: A Literature Review of Applications for Buildings Materials. Springer, Gewerbestrasse, Switzerland, 80s.

Dorsey, N. E., 1954. Spontaneous freezing of water. The Scientific Monthly, 78(5): 283-288.

Donohue, T. P. ve Nash, R. L., 1990. Method and apparatus for the protection of citrus trees from frost damage. U.S. Patent 4,901,472.

Dow, 2008. Engineering and Operating Guide, for DOWFROST and DOWFROST HD Inhibited Propylene Glycol-based Heat Transfer Fluids. http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_010e/0901b8038010e417.pdf adresinden alınmıştır.

Engineering ToolBox, 2003a. Air - Thermophysical Properties. https://www.engineeringtoolbox.com/air-properties-d_156.html adresinden alınmıştır.

_____, 2003b. Ethylene Glycol Heat-Transfer Fluid. https://www.engineeringtoolbox.com/ethylene-glycol-d_146.html adresinden alınmıştır.

_____, 2003c. Propylene Glycol based Heat-Transfer Fluids. https://www.engineeringtoolbox.com/propylene-glycol-d_363.html adresinden alınmıştır.

_____, 2005. Ethanol Freeze Protected Water Solutions. https://www.engineeringtoolbox.com/ethanol-water-d_989.html adresinden alınmıştır.

_____, 2008. Thermal Conductivities for some common Liquids. https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-liquids-d_1260.html adresinden alınmıştır.

_____, 2018. Water - Thermal Conductivity. https://www.engineeringtoolbox.com/water-liquid-gas-thermal-conductivity-temperature-pressure-d_2012.html adresinden erişilmiştir.

Fleischer, A. S., 2015. Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials: Fundamentals and Applications. Springer, New York, 94s.

Fukuta, N., 1958. Experimental Investigations on The Ice-Forming Ability of Various Chemical Substances. Journal of Meteorology, 15(1):17-26.

Hatfield, J. L. ve Prueger, J. H., 2015. Temperature Extremes: Effect on Plant Growth and Development. Weather and Climate Extremes, 10:4-10.

Humphries, W. R. ve Griggs, E. I.,1977. A Design Handbook for Phase Change Thermal Control and Energy Storage Devices. NASA technical paper 1074 https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19780007491.pdf adresinden alınmıştır.

Integrating Research and Education (IRE), 2017. Teaching phase equilibria. https://serc.carleton.edu/files/research_education/equilibria/alcohol-ice.pdf adresinden alınmıştır.

Kadlec, P.; Henke, S. ve Bubnik, Z., 2010. Properties of Ethanol and Ethanol-Water Solutions - Tables and Equations. Zuckerindustrie, 135 (10):607-613.

Lilly, J., 1987. Method and Device for Protecting Plants from Freeze Damage. U.S. Patent 4,651,465.

Martinez, I., 1995. Properties of Some Particular Solutions. http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/bk3/c07sol/Solution%20properties.pdf adresinden alınmıştır.

Martsolf, J. D., 2000. Diversity of Frost Protection Methodology. Proceedings of the Florida State Horticultural Society , Vol. 113, s.133-137.

Ma, Q, Huang, J-G, Hänninen ve H, Berninger, F., 2018. Divergent Trends in the Risk of Spring Frost Damage to Trees in Europe with Recent Warming. Global Change Biology; 25: 351– 360.

MEGlobal, 2008. Ethylene Glycol Product Guide. http://www.meglobal.biz/media/product_guides/MEGlobal_MEG.pdf adresinden alınmıştır.

Melinder, Å., 2007. Thermophysical Properties of Aqueous Solutions Used As Secondary Working Fluids (Doktora Tezi, Royal Institute of Technoloy, İsveç).

Meteoroloji Genel Müdürlüğü (MGM), 2017. Zirai Don Uyarı Sistemi. https://www.mgm.gov.tr/tarim/zirai-don-uyari-sistemi-harita.aspx?s=takvim adresinden alınmıştır.

Mohamed, S. A., Al-Sulaiman, F. A., Ibrahim, N. I., Zahir, M. H., Al-Ahmed, A., Saidur, R., Yılbaş, B. S. ve Sahin, A. Z., 2017. A Review on Current Status and Challenges of Inorganic Phase Change Materials for Thermal Energy Storage Systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 70:1072-1089.

National Center for Biotechnology Information (NCBI), 2019a. PubChem Database. 1,2-Ethanediol, CID=174, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_2-Ethanediol adresinden alınmıştır.

_____, 2019b. PubChem Database. Ethanol, CID=702, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethanol adresinden alınmıştır.

_____, 2019c. PubChem Database. Propylene glycol, CID=1030, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Propylene-glycol adresinden alınmıştır.

Nazir, M. Batool, F. J. B. Osorio, M. Isaza-Ruiz, X. Xu, K. Vignarooban, ve ark. 2019. Recent Developments in Phase Change Materials for Energy Storage Applications: A Review. International Journal of Heat and Mass Transfer, 129: 491-523

Oró, E., De Gracia, A., Castell, A., Farid, M.M. ve Cabeza, L.F., 2012. Review 0n Phase Change Materials (PCMs) For Cold Thermal Energy Storage Applications. Applied Energy, 99:513-533.

Oró, E., Depoorter, V., Pflugradt, N, Salom, ve Salom, J., 2015. Overview of Direct Air Free Cooling and Thermal Energy Storage Potential Energy Savings in Data Centers. Applied Thermal Engineering, 85: 100-110.

Perry, K.B., 1998. Basics of Frost and Freeze Protection for Horticultural Crops. HortTechnology, 8(1):10-15.

Pielichowska, K. ve Pielichowski, K., 2014. Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. Progress in Materials Science, 65: 67-123.

Robinson, C. ve Mort, N., 1997. A Neural Network System for the Protection of Citrus Crops from Frost Damage. Computers and Electronics in Agriculture, 16(3):177-187.

Sano, I., Fujitani, Y. and Maena, Y., 1956. An Experimental Investigation on Ice-Nucleating Properties of Some Chemical Substances. Journal of the Meteorological Society of Japan. Ser. II, 34(2):104-110.

Saygılı, R., 2015. Türkiye Turunçgil Üretim Haritası. http://cografyaharita.com/turkiye-tarim-haritalari2.html adresinden alınmıştır.

Sharma, A., Tyagi, V. V., Chen, C. R. ve Buddhi, D., 2009. Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materials and Applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13(2):318-345.

Singh, S., Gaikwad, K. K. ve Lee, Y. S., 2018. Phase Change Materials for Advanced Cooling Packaging. Environmental Chemistry Letters, 16(3):845-859.

Skovajsa, J., Koláček, M. ve Zálešák, M., 2017. Phase Change Material Based Accumulation Panels in Combination with Renewable Energy Sources and Thermoelectric Cooling. Energies, 10(2):152.

Strauss, M.T. ve Pober, R.L., 2006. Nanotubes in Liquids: Effective Thermal Conductivity. Journal of Applied Physics, 100(084328):1-9.

Sze, J.Y., Mu, C., Romagnoli, A. ve Li, Y., 2017. Non-Eutectic Phase Change Materials for Cold Thermal Energy Storage. Energy Procedia, 143, pp.656-661.

Şimşek, O., Nadaroğlu, Y., Yücel, G., Yıldırım, M. ve Erciyas, H., 2017. Don Hadisesi ve Türkiye Don Takvimi., Meteoroloji Genel Müdürlüğü: Ankara: 93s.

Turrell, F. M., 1973. The Science and Technology Of Frost Protection. (W. Reuther editor). The Citrus Industry, Vol. 3, Univ. of Cal. Press, California, s. 338-446.

Young, F. D., 1940. Frost and The Prevention Of Frost Damage (No. 1588). US Dept. of Agriculture.

Yeni Adana Gazetesi, 2017. Çukurova´yı Don Vurdu. http://www.yeniadana.net/haber/cukurovayi-don-vurdu--13228.html adresinden alınmıştır.

Zekri, M., Oswalt, C., Futch, S. ve Hurner, L., 2016. Freeze Damage Symptoms and Recovery for Citrus. Citrus Industry, University of Florida, https://crec.ifas.ufl.edu/extension/trade_journals/2016/2016_December_freeze.pdf adresinden alınıştır.

Zhou, D., Zhao, C.Y. ve Tian, Y., 2012. Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materials (PCMs) in Building Applications. Applied Energy, 92:593-605.

ÖZGEÇMİŞ

Yalçın YALAKİ Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünden 1997 yılında mezun olmuştur. Fen eğitimi alanında 2000 yılında yüksek lisansını, 2004 yılında doktorasını Amerika Birleşik Devletlerinde Florida State Üniversitesinde tamamlamıştır. 2004 yılında Hacettepe Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, Fen Bilgisi Eğitimi Ana Bilim Dalında öğretim görevlisi doktor olarak göreve başlamıştır. 2011 yılında aynı bölümün Sınıf Eğitimi Ana Bilim Dalına yardımcı doçent olarak atanmıştır. Doçentlik unvanını 2017 yılında Kimya Eğitimi alanında almış olup halen Hacettepe Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Temel Eğitim Bölümü, Sınıf Eğitimi Ana Bilim Dalında öğretim üyesi olarak görev yapmaktadır. Kimya alanında ikinci yüksek lisansını bu tez ile 2019 yılında tamamlamıştır.